

Paper Review Aplikasi DES (*Deep Eutectic Solvents*) sebagai Katalis Hijau

Farra Aisha^a, Ida Zahrina^b, Sunarno^c

^aTeknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru 28291, Indonesia

^bTeknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru 28291, Indonesia

^cTeknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru 28291, Indonesia

ABSTRACT

Keywords:

Catalyst,
Deep eutectic solvents,
Reaction media,
Choline chloride,
Green technology

*corresponding author:

Email: ida.zahrina@eng.unri.ac.id

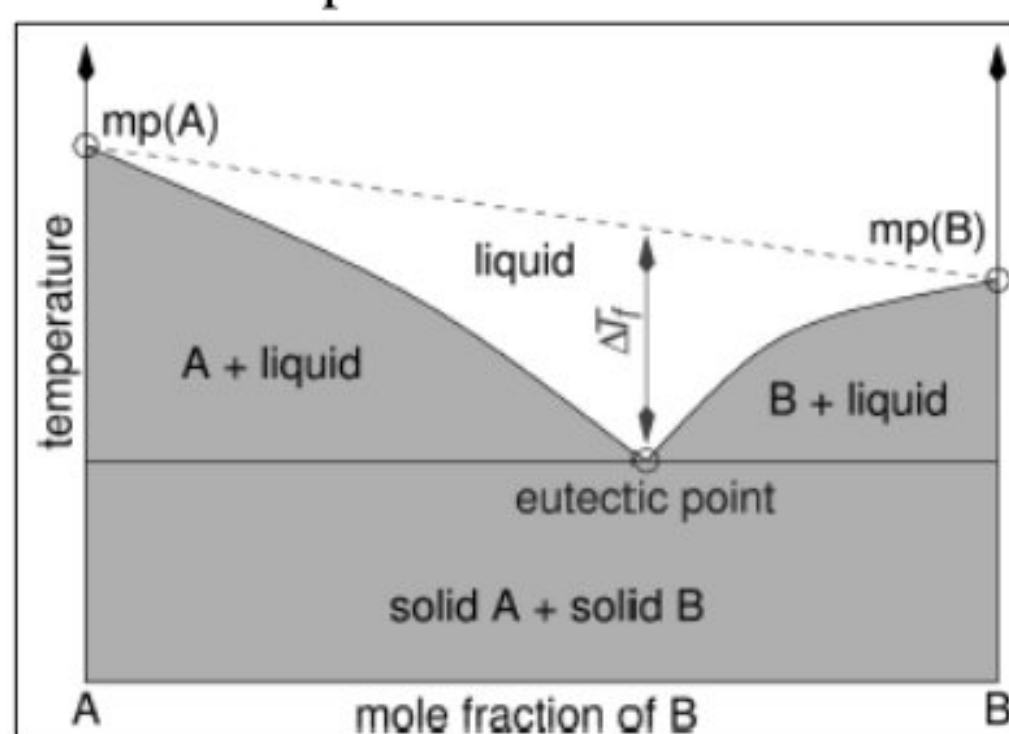
Deep eutectic solvents (DES) were introduced to overcome the drawbacks of conventional catalysts (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , p-toluene sulfonic acid) due to several advantages; biodegradability, cheap raw materials, high thermal and chemical stabilities, low melting point, low volatility, low toxicity, simple preparation as well as its physicochemical properties (melting point, acidity, density, viscosity, solubility and polarity) are easy to modify. DES is a mixture of two or more compounds of hydrogen bonding acceptor (HBA) and hydrogen bonding donor (HBD). The hydrogen bond formed between HBA/HBD mixture resulting to lower lattice energy thus lowering its melting point. Previous authors had reported the application of DES as reaction medium exhibit excellent catalytic activity on product yields, conversions and reusabilities. The aim of this article is to attract attention more comprehensive studies on the utilization of DES as potential green catalyst.

1. Pendahuluan

Teknologi hijau merupakan salah satu faktor penting dalam suatu proses untuk mengurangi dampaknya terhadap lingkungan dan manusia (Dai *et al.*, 2013). Penggunaan teknologi hijau dapat meminimalisir penggunaan media reaksi yang berbahaya seperti bersifat korosif dan beracun. Selain itu, media reaksi berbasis teknologi hijau juga harus bersifat terbarukan dan berbahan baku murah (Gajardo-Parra *et al.*, 2019). Salah satu alternatif media reaksi yang berpotensi adalah *Deep eutectic solvents* (DES). Secara umum, DES merupakan turunan kelompok *ionic liquid* (IL) yang mempunyai kelebihan-kelebihan seperti tingkat toksisitas yang rendah, *biodegradable*, *low volatility*, sifat fisikokimia yang mudah untuk dimodifikasi sesuai dengan jenis HBA (*hydrogen bonding acceptor*) dan HBD (*hydrogen bonding donor*), preparasi mudah dan berbahan baku murah (Hayyan *et al.*, 2012; Hayyan *et al.*, 2013; Abbott *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2012). Hal inilah yang menyebabkan DES dipilih sebagai media reaksi alternatif yang berpotensi menggantikan media reaksi konvensional seperti asam sulfat, asam klorida, metanol dan etanol yang bersifat korosif, memerlukan temperatur tinggi, waktu reaksi yang lama, mudah terbakar, regenerasi katalis yang rumit serta beracun (Pouilloux *et al.*, 1999; Wee *et al.*, 2013; Rarokar *et al.*, 2017). Aplikasi DES sebagai media reaksi telah dikaji secara meluas dalam bidang sintesis organik, katalis, elektrokimia dan nanoteknologi (Williamson *et al.*, 2017). Adapun fokus utama artikel ini adalah untuk membahas mengenai potensi media reaksi hijau DES sebagai katalis, sifat fisikokimia DES (titik leleh, kandungan air, viskositas, densitas, solubilitas, polaritas dan asiditas) serta aplikasi penggunaan DES sebagai katalis dalam berbagai reaksi seperti esterifikasi, transesterifikasi, sikloadisi epoksida, hidrolisis, kondensasi perkin, oksidasi dan likuefaksi.

2. DES (Deep Eutectic Solvents)

Deep eutectic solvents (DES) pertama kali dikaji oleh Abbott *et al.* (2003) yang merupakan campuran dua atau lebih senyawa yang terdiri dari garam amonia kuarternier sebagai *hydrogen bonding acceptor* (HBA) dan garam logam sebagai *hydrogen bonding donor* (HBD) yang memiliki titik leleh yang lebih rendah dari senyawa penyusunnya. Delokalisasi muatan dan penurunan energi kisi terjadi melalui ikatan hidrogen antara senyawa HBA dan HBD yang menyebabkan turunnya titik leleh campuran (Emma *et al.*, 2014). Rendahnya titik leleh DES yang terbentuk berkaitan dengan titik leleh tiap komponen dalam campuran DES (Cao *et al.*, 2016). Perbedaan titik leleh pada komposisi eutektik campuran biner A + B dapat dijelaskan melalui teori campuran ideal (T_f) yang berkaitan dengan kemampuan interaksi antara A dan B dimana semakin besar interaksi maka semakin besar pula nilai T_f . Interaksi ini ditunjukkan secara skematis pada Gambar 1.



Gambar 1. Representasi Diagram Skematis dari Titik Eutektik Dua Fase Komponen
(Sumber : Kalhor dan Gandhi, 2019)

DES diklasifikasikan berdasarkan jenis HBD, DES tipe I dibentuk oleh logam halida tidak terhidrasi, MCl_x dan garam amonia kuartener seperti Cat^+X^- , tipe II terdiri dari logam halida terhidrasi $MCl_x \cdot H_2O$ dan garam, tipe III terdiri dari kolin klorida dan HBD berupa alkohol, amida, asam karboksilat, tipe IV terdiri dari $ZnCl_2$ dan beberapa HBD berupa etilena glikol, urea, asetamida, 1,6-hexanadiol dan kelas baru DES tipe V, dapat dihasilkan dari campuran senyawa non ionik dengan penurunan titik beku (Abbott *et al.*, 2007; Duarte *et al.*, 2017; Kalhor dan Gandhi, 2019). Tipe kelas DES ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Klasifikasi DES

Tipe	Rumus Umum	Ketentuan
I	$Cat^+X^- \cdot zMCl_x$	$M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$
II	$Cat^+X^- \cdot zMCl_x \cdot yH_2O$	$M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$
III	$Cat^+X^- \cdot zRZ$	$Z = CONH_2, COOH, OH$
IV	$MCl_x + RZ = MCl_x^{-1+} RZ + MCl_x^{+1-}$	$M = Al, Zn$ dan $Z = CONH_2$
V	Non-ionik DES	Hanya terdiri dari senyawa molekular

(Sumber: Kalhor dan Gandhi, 2019)

2.1 Sintesis DES

Dalam sintesis DES, campuran eutektik dipreparasi dengan mencampurkan komponen-komponen pada rasio mol tertentu dan diaduk pada temperatur 50-80°C hingga menghasilkan cairan stabil berwujud bening dan homogen (Sert, 2020). Sintesis DES dapat dilakukan

melalui tiga metode yakni metode pemanasan (*heating and strring*), metode pengeringan (penguapan vakum/*vacuum evaporation*) dan metode pengeringan beku (*freeze drying*) (Meneses *et al.*, 2019).

Dengan metode pemanasan, senyawa HBA dan HBD dimasukkan ke dalam gelas beaker dan dipanaskan pada temperatur 50-80°C menggunakan *hot plate* selama 30-90 menit. Melalui metode penguapan vakum, komponen dilarutkan dalam air dan diuapkan pada temperatur 50°C menggunakan *rotary evaporator*. Sedangkan dengan metode pengeringan beku, komponen dilarutkan di dalam air, dibekukan menggunakan cairan nitrogen (*liquid nitrogen*) dan dikeringkan di dalam *freeze dryer* selama 48 jam (Meneses *et al.*, 2019).

Senyawa HBA yang paling umum digunakan adalah kolin klorida (ChCl) sedangkan senyawa HBD dapat berupa asam karboksilat, etilena glikol, urea, gliserol dan PTSAM (politoluen asam sulfonat monohidrat) (Gajardo-Parra *et al.*, 2019; Williamson *et al.*, 2017). Beberapa contoh senyawa HBA dan HBD yang biasa digunakan dalam sintesis DES dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Struktur Senyawa HBA dan HBD Penyusun DES

<i>Hydrogen Bonding Acceptors (HBA)</i>		<i>Hydrogen Bonding Donors (HBD)</i>	

(Sumber : Plotka-Wasyłka *et al.*, 2020)

Abbott *et al.* (2001) pertama kali melaporkan bahwa ChCl dan MCl₂ (M=Zn atau Sn) dapat membentuk campuran DES yang stabil berwujud cairan bening homogen pada suhu ruang (Duarte *et al.*, 2017). Campuran komponen penyusun DES pada rasio molar yang tepat akan membentuk cairan stabil dan saling larut serta tidak membentuk endapan, sedangkan campuran NADES yang tidak tepat akan membentuk endapan dan tidak saling larut.

Pada saat preparasi campuran NADES dari senyawa penyusun HBA dan HBD, viskositas NADES perlu diperhatikan karena merupakan faktor utama yang mempengaruhi difusi atau transfer massa katalis dalam reaksi. Berdasarkan teori persamaan Flory-Huggins, viskositas NADES yang tinggi dapat menghambat penetrasi analit dari kisi NADES.

2.2 Karakteristik DES

Dikarenakan oleh semakin berkembangnya pemanfaatan DES dalam *green technology* sebagai katalis dan pelarut, maka karakteristik (pH, densitas, viskositas, polaritas, solubilitas,

titik leleh dan kandungan air) DES dikaji secara meluas dikarenakan oleh aplikasi DES bergantung kepada sifat-sifat tersebut. Adapun sifat fisika-kimia DES/NADES sebagai berikut.

2.2.1. Titik leleh

DES dibentuk dengan mencampurkan dua komponen (padat-cair) yang menghasilkan fase cair yang baru melalui ikatan hidrogen. Campuran ini kemudian membentuk cairan dengan titik leleh yang rendah dari komponen penyusunnya. Rendahnya titik leleh DES yang terbentuk berkaitan dengan titik leleh tiap komponen dalam campuran DES (Cao *et al.*, 2016). Dalam penelitian Dai *et al.* (2013), DES dari kolin klorida (ChCl) dan urea (1:2) menghasilkan titik leleh eutektik DES (12°C) yang jauh lebih rendah daripada titik leleh komponen ChCl (302°C) dan urea (133°C). Penurunan yang signifikan dari titik leleh berasal dari interaksi antara anion halida dan komponen kation HBD. Abbott *et al.* (2004) menyatakan bahwa penurunan titik leleh campuran tergantung pada energi kisi DES, interaksi anion dan HBD serta perubahan entropi yang timbul dari pembentukan DES. Pada umumnya DES mempunyai $T_g < -50^\circ\text{C}$ yang mengindikasikan bahwa NADES merupakan senyawa supermolekuler kompleks yang berwujud cairan stabil pada rentang temperatur yang luas.

2.2.2. pH

Berdasarkan kajian oleh Kareem *et al.* (2010) dan Skulcova *et al.* (2018), campuran eutektik DES yang disintesis bersifat asam dengan nilai $\text{pH} < 7$. Menurut Sert (2020), tingkat keasaman DES dipengaruhi oleh sifat alami senyawa penyusun HBA dan HBD. Diketahui bahwa DES berbasis ChCl dari senyawa gula dan poliol sebagai HBD memiliki tingkat keasaman yang lebih rendah ($\text{pH} = 4-7$) daripada senyawa asam organik ($\text{pH} < 2$) (Skulcova *et al.*, 2020). Faktor lain yang mempengaruhi tingkat keasaman DES adalah temperatur pemanasan pada saat sintesis DES, dimana nilai pH semakin turun seiring dengan peningkatan temperatur (Hayyan *et al.*, 2012; Skulcova *et al.*, 2018).

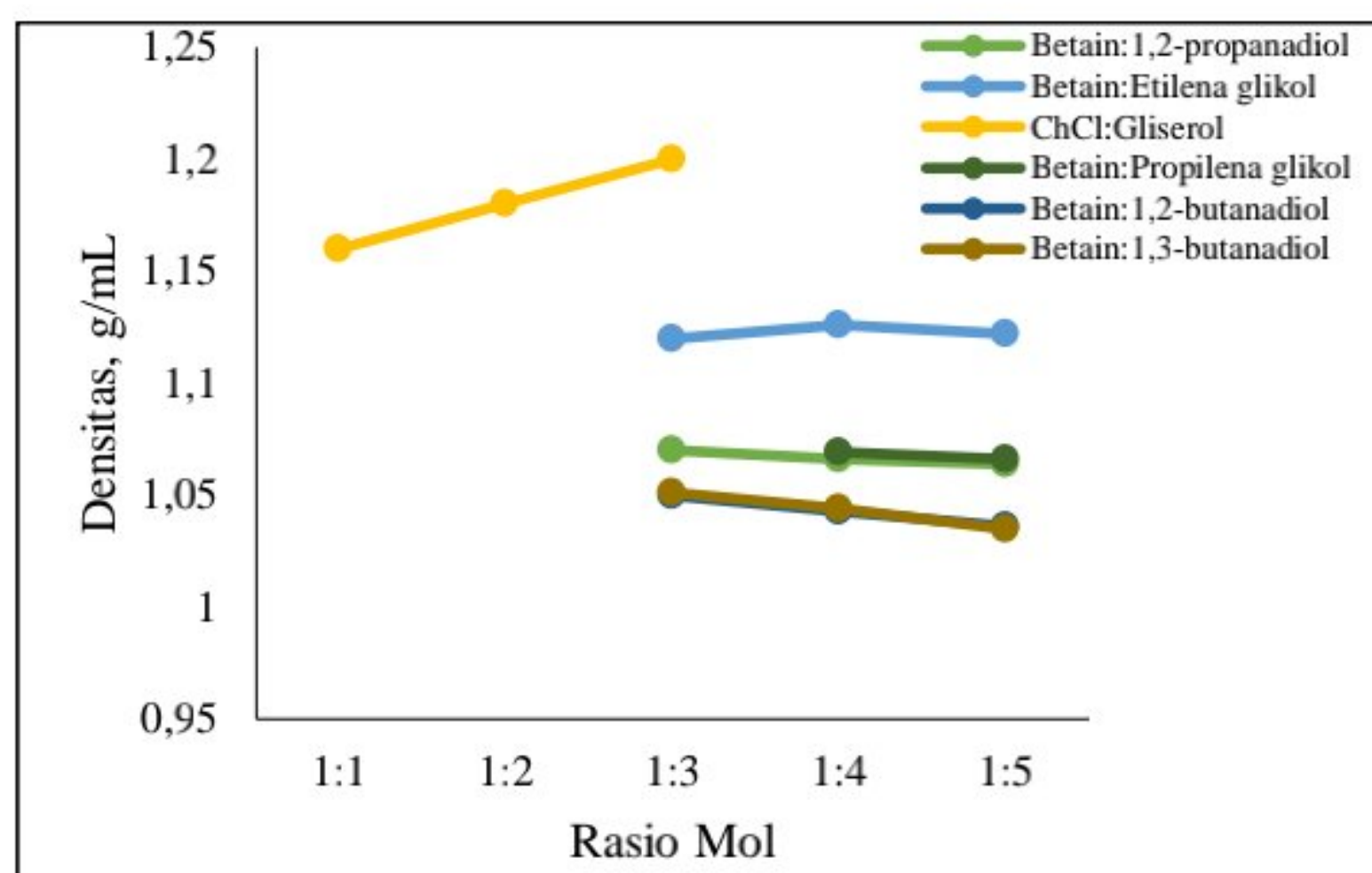
2.2.3. Densitas

Densitas DES diukur menggunakan densitometer Anton-Parr. Air non-ionik (akuades) digunakan sebagai acuan pengukuran densitas DES. Densitas relatif merupakan rasio antara densitas suatu bahan pada temperatur tertentu terhadap densitas air pada temperatur yang sama (Mulia *et al.*, 2018). Mulia *et al.* (2018) melakukan kajian densitas DES yang dipreparasi dari betain sebagai HBA dan 1,2-propanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol dan 1,4-butanediol sebagai HBD. Nilai densitas meningkat seiring dengan peningkatan rasio mol betain terhadap poliolkohol (1:3 ke 1:5). Kajian tersebut melaporkan bahwa nilai densitas DES berkaitan dengan nilai densitas kolin klorida sebagai HBA. Hal ini dikarenakan oleh adanya volume bebas (*free volume*) dalam NADES sehingga dengan menaikkan rasio mol ion garam terhadap polialkohol yang berakibat pada penurunan volume bebas dan meningkatkan nilai densitas DES (Haris, 2008; Mulia *et al.*, 2018).

Pada umumnya, DES memiliki nilai densitas yang lebih tinggi daripada densitas air pada suhu ruang yaitu dalam rentang 1,04-1,63 g/mL (Achkar *et al.*, 2019). DES tipe IV (ZnCl_2 sebagai HBD) memiliki nilai densitas diatas 1,3 g/mL. Selain itu, nilai densitas ZnCl_2 -urea (1:3,5) dan ZnCl_2 -asetamida (1:4) masing-masing sebesar 1,63 g/mL dan 1,36 g/mL. Faktor lain yang mempengaruhi nilai densitas DES adalah sifat alami komponen penyusun, temperatur pemanasan, penambahan air dan rasio mol HBA/HBD. Misalnya, peningkatan

nilai densitas DES berbasis ChCl seiring dengan bertambahnya jumlah gugus hidroksil atau panjang rantai senyawa HBD sedangkan nilai densitas DES mengalami penurunan dengan menggunakan senyawa HBD yang memiliki gugus aromatik (Garcia *et al.*, 2015; Williamson *et al.*, 2017; Gajardo-Parra *et al.*, 2019).

Contoh lainnya, DES dari campuran ZnCl_2 dan urea memiliki nilai densitas yang tinggi dikarenakan oleh *interaction bonding network* yang kuat antara komponen penyusunnya sehingga menurunkan *free volume* rata-rata. Berbanding terbalik dengan densitas, *free volume* menurun seiring dengan peningkatan fraksi mol HBD (Abbott *et al.*, 2004). Shahbaz *et al.* (2012) dan Zhekenov *et al.* (2017) juga melaporkan bahwa peningkatan fraksi mol HBD berbasis gugus hidroksil menyebabkan tingginya nilai densitas DES. Pengaruh rasio mol HBA/HBD terhadap nilai densitas DES ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Densitas DES terhadap Rasio Mol (diolah dari Mulia *et al.*, 2018; Kalhor dan Gandhi, 2019; Rogosic *et al.*, 2019)

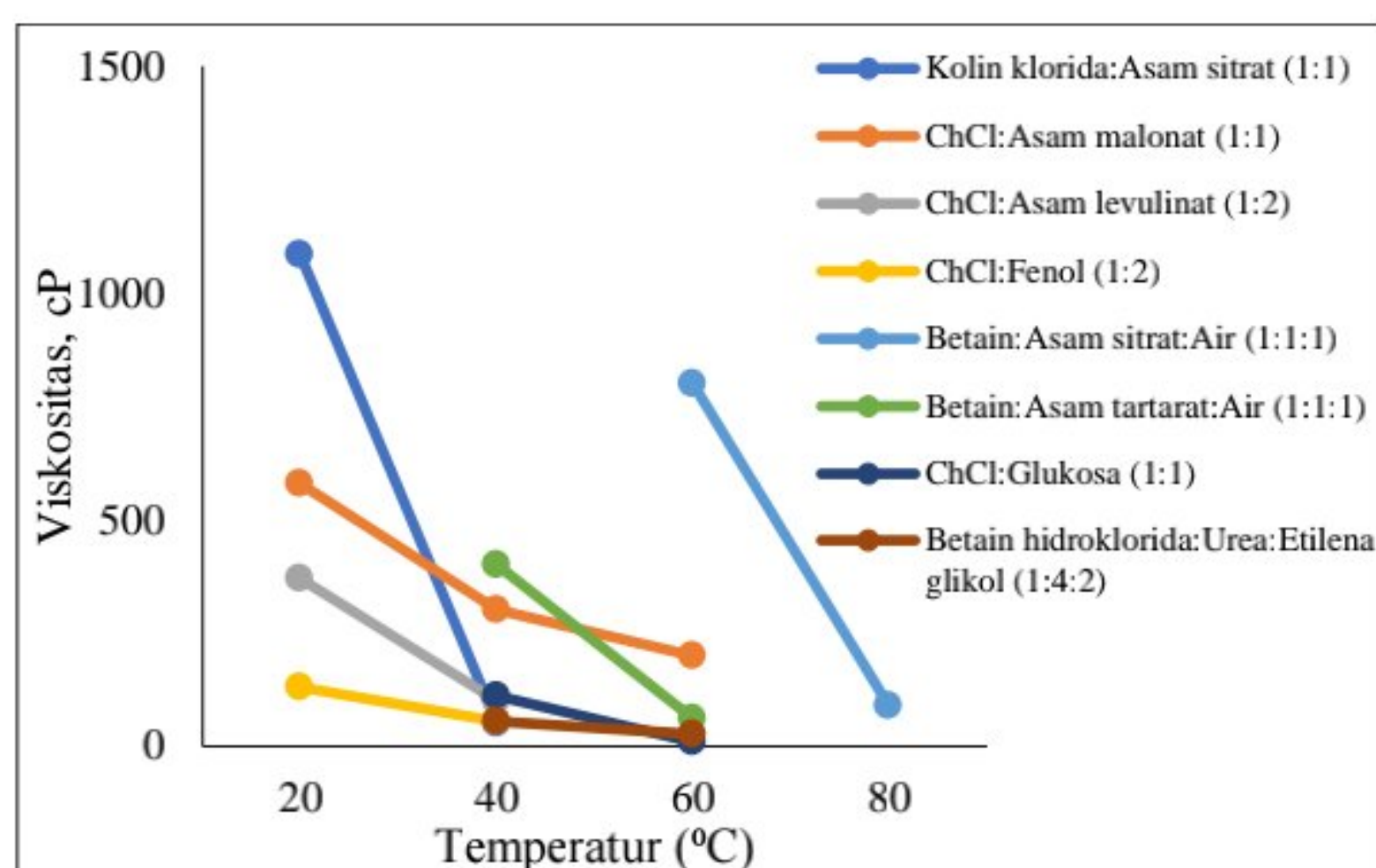
Berdasarkan kajian oleh Gajardo-Parra *et al.* (2019), temperatur pemanasan pada saat sintesis DES turut memberikan pengaruh terhadap penurunan nilai densitas DES. Hasil kajiannya melaporkan bahwa peningkatan temperatur pemanasan dari 17°C ke 91°C mengakibatkan penurunan nilai densitas dari 1,14 g/mL ke 1,095 g/mL.

2.2.4. Viskositas

Pada umumnya, DES memiliki nilai viskositas yang relatif tinggi (>100 cP) pada suhu ruang. Hal ini disebabkan oleh keberadaan ikatan hidrogen yang luas dari masing-masing komponen DES (Achkar *et al.*, 2019; Husraini, 2019). Nilai viskositas bergantung pada sifat alami komponen terutama HBD, kadar air, temperatur pemanasan dan rasio mol HBA/HBD (Achkar *et al.*, 2019; Sert, 2020).

Jenis HBD yang digunakan dapat mempengaruhi viskositas DES, misalnya, DES berbasis kolin klorida mempunyai nilai viskositas yang lebih tinggi menggunakan asam oksalat daripada asam levulinat sebagai HBD karena adanya pembentukan ikatan hidrogen yang berlebih dari gugus hidroksil asam oksalat. Selain itu, penambahan air sebanyak 6%-berat dalam campuran DES dari ChCl-urea menurunkan nilai viskositas secara signifikan yaitu sebesar 10-30 kali (Achkar *et al.*, 2019). Dai *et al.* (2013) turut melaporkan bahwa viskositas DES (ChCl-1,2-propanadiol) mengalami penurunan dari 33 cP ke 6,1 cP setelah penambahan air sebanyak 25% (v/v). Faktor lain yang mempengaruhi nilai viskositas DES adalah temperatur pemanasan pada saat sintesis, dimana pada saat temperatur dinaikkan, viskositas

DES mengalami penurunan yang signifikan. Gajardo-Parra *et al.* (2019) melaporkan bahwa nilai viskositas DES (ChCl-asam levulinat) mengalami penurunan dari 353 cP ke 50 cP setelah temperatur pemanasan dinaikkan dari 20°C ke 77°C. Hal ini dikarenakan oleh semakin besarnya adanya rongga dalam struktur yang mengakibatkan pada meningkatnya pergerakan antar molekulnya senyawa penyusun DES. Pengaruh temperatur terhadap viskositas dapat dilihat pada Gambar 3.

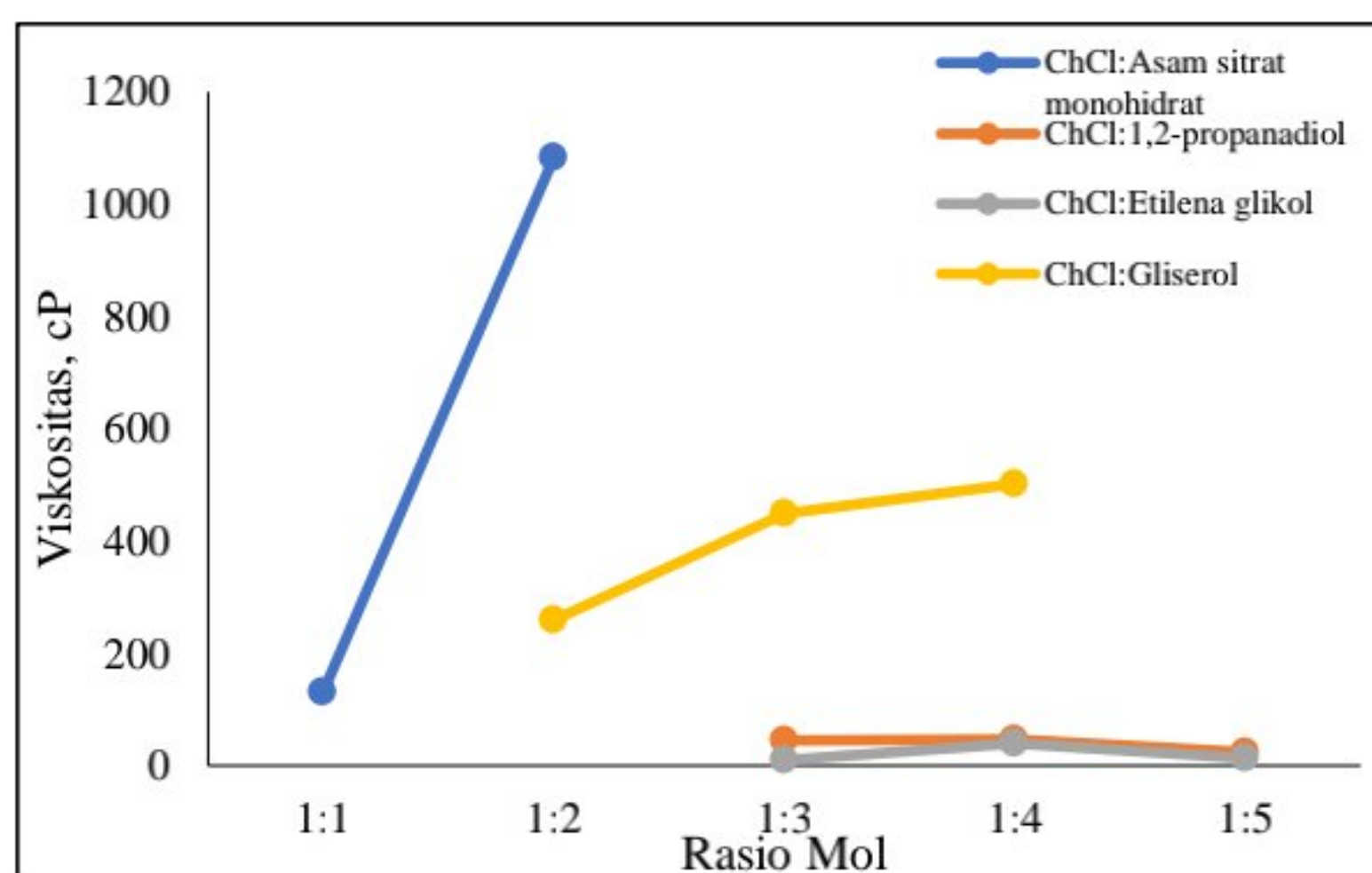


Gambar 3. Viskositas NADES terhadap Temperatur (diolah dari Aroso *et al.*, 2017; Gajardo-Parra *et al.*, 2019; Shafie *et al.*, 2019; Sert, 2020; Jangir *et al.*, 2022)

Pengaruh temperatur pemanasan terhadap nilai viskositas DES dijelaskan melalui persamaan *Arrhenius*. Energi aktivasi dapat ditentukan sebagai energi yang diperlukan untuk mengetahui kemampuan untuk menahan aliran dan pergerakan molekul dalam pelarut.

$$\mu = \mu_0 e^{-E/RT}$$

Dimana, μ_0 =konstanta pra-eksponensial, μ =viskositas (cP), E =energi aktivasi (kJ/mol), T =temperatur (K) dan R =konstanta gas (kJ/molK). Faktor lain yang mempengaruhi nilai viskositas DES adalah rasio mol HBA/HBD. Gambar 4 menunjukkan pengaruh rasio mol HBA/HBD terhadap nilai viskositas, dimana melalui penambahan rasio mol HBD dapat menurunkan nilai viskositas DES. Hal ini dikarenakan oleh adanya penurunan kekuatan hidrogen antara komponen penyusunnya yang menyebabkan peningkatan volume bebas DES sehingga nilai viskositas menjadi berkurang. Namun demikian, berdasarkan kajian oleh Shafie *et al.* (2019), penambahan rasio mol HBD asam sitrat monohidrat lebih lanjut justru meningkatkan nilai viskositas DES. Hal ini dikarenakan oleh fraksi mol asam sitrat monohidrat yang tinggi menyebabkan lebih banyak interaksi ikatan hidrogen muncul di dalam sistem DES sehingga meningkatkan gaya tarik menarik dan menurunkan volume bebas pada sistem DES.



Gambar 4. Viskositas DES terhadap Rasio Mol (diolah dari Mulia *et al.*, 2018; Kalhor dan Gandhi, 2019; Shafie *et al.*, 2019)

2.2.5. Kandungan air

DES berasal dari senyawa alami sehingga bersifat higroskopik (Kalhor dan Gandhi, 2019). Kandungan air dalam DES turut mempengaruhi struktur dan sifat fisikokimianya seperti kemampuan solubilitas dan densitas (Vanda *et al.*, 2018). Dalam Achkar *et al.* (2019), kandungan air (14%-20%-berat) dalam DES berbasis kolin klorida dengan variasi HBD (asam oksalat, asam glutarat, asam levulinat, asam glikolat dan asam malonat) yang dikeringkan selama satu bulan menunjukkan bahwa densitas DES mengalami penurunan sebesar 5% setelah dikeringkan.

2.2.6. Polaritas

Polaritas DES berkaitan dengan ikatan hidrogen yang terbentuk antara komponen HBD dan HBA secara intermolekular maupun intramolekular. Pembentukan ikatan hidrogen yang berlebihan dapat meningkatkan kepolaran DES (Mulia *et al.*, 2018). Aplikasi DES sebagai pelarut sangat dipengaruhi oleh polaritasnya dalam mengekstrak senyawa alami (Mulia *et al.*, 2018). Adapun yang mempengaruhi polaritas DES diantaranya rasio mol HBA/HBD dan tingkat kepolaran senyawa HBD. Misalnya, penambahan rasio mol 1,4-butanediol (HBD) terhadap polaritas DES dari betain (HBA) yang dilakukan oleh Mulia *et al.* (2018) melaporkan bahwa polaritas DES mengalami peningkatan dari 50,51 kcal/mol ke 50,78 kcal/mol setelah penambahan rasio mol HBD dari 1:3 ke 1:5. Polaritas DES ditentukan oleh nilai ENR yang diukur menggunakan *salvatochromism* melalui spektrofotometri ultraviolet (UV) (Abbott *et al.*, 2004; Dai *et al.*, 2013; Pandey *et al.*, 2014). *Salvatochromism* adalah kemampuan senyawa kimia untuk berubah warna dari *nile red dye* ke warna lain berdasarkan tingkat kepolarannya yang diserap pada rentang bilangan gelombang 400-700 nm (Husraini, 2019). DES yang kurang polar menunjukkan *nile red dye* yang lebih berpendar (*fluorescent*) berwarna kuning-keemasan dengan nilai ENR yang lebih rendah. Sedangkan, DES yang lebih polar, *nile red dye* akan bergeser ke arah gelombang yang lebih rendah dan nilai ENR yang lebih tinggi (Fletcher *et al.*, 2001; Mulia *et al.*, 2018).

2.2.7. Solubilitas

Zahrina *et al.* (2018) melaporkan bahwa solubilitas DES turut dipengaruhi oleh polaritas. Misalnya, DES yang dibentuk dari campuran kolin klorida (HBA) dan 1,2-propanadiol (HBD) mempunyai polaritas dan solubilitas yang rendah terhadap senyawa target yang polar

daripada senyawa target yang kurang polar. Dalam kajian Shafie *et al.* (2019), DES dari kolin klorida-asam sitrat bersifat hidrofilik karena memiliki kelarutan yang baik dalam air dan senyawa polar. Tingginya solubilitas DES (asam sitrat dan kolin klorida) juga berkaitan dengan kolin klorida yang bersifat higroskopik.

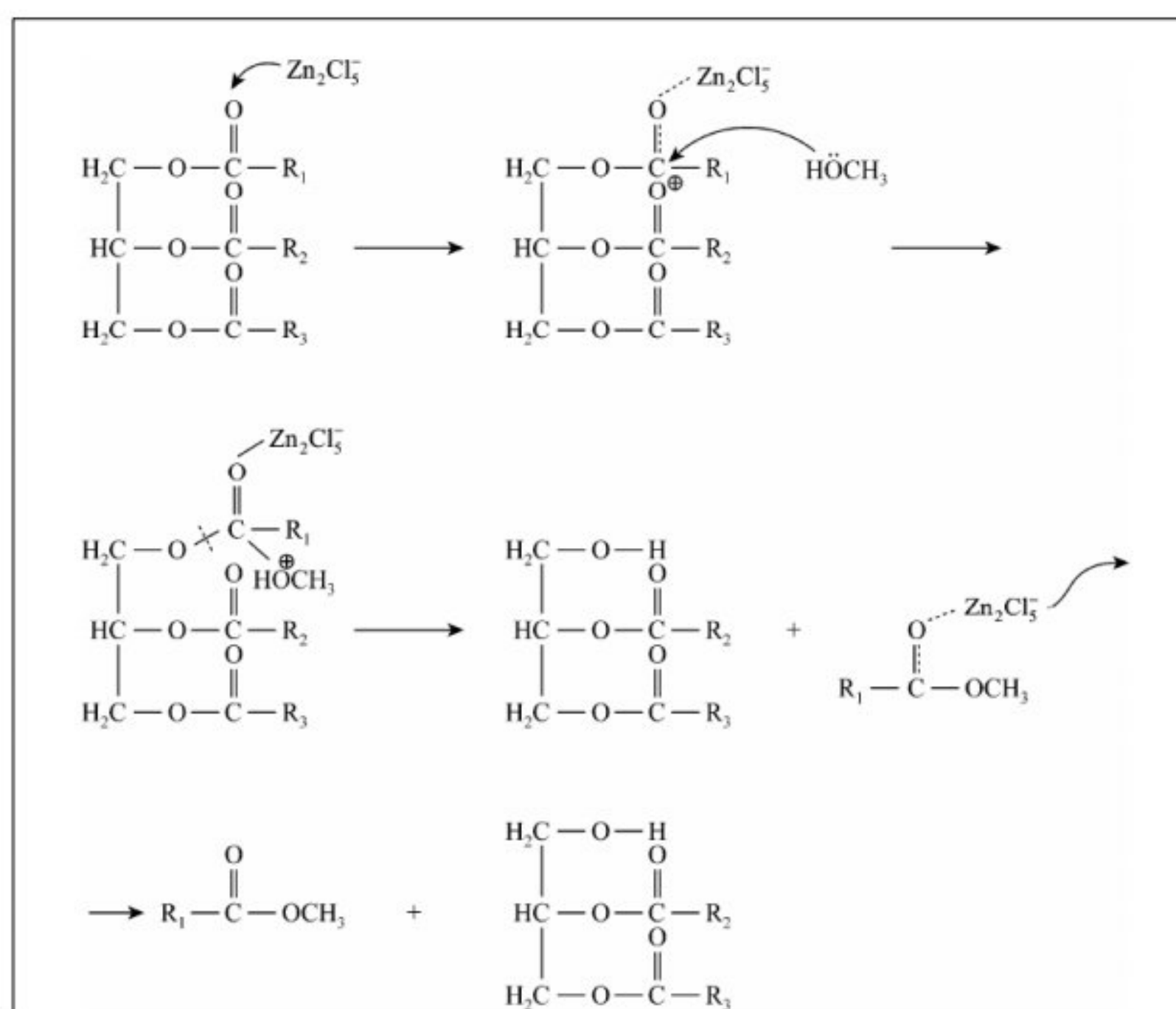
3. Aplikasi DES sebagai Katalis

Beberapa peneliti sebelumnya melaporkan keberhasilan DES sebagai katalis dalam *pre-treatment* biodiesel (Hayyan *et al.*, 2013; 2014; Tang *et al.*, 2015), produksi biodiesel (Alhassan dan Kumar, 2016; Long *et al.*, 2010), bio-oil (Alhassan *et al.*, 2016; 2017), sintesis senyawa organik seperti ester metil asetat (Cao *et al.*, 2013), etil levulinat (Sert, 2020), asam sinamat (Pawar *et al.*, 2011), oxazol 3a-e (Singh *et al.*, 2013), etil laktat (Unlu *et al.*, 2020), karbonat siklik (Xiong *et al.*, 2020), mono- dan di-gliserida (Anggriawan, 2020; Husraini, 2019; Mulya, 2020; Nisa, 2019; Williamson *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2020) serta konversi furfural menjadi asam fumarat-asam maleat (Ni *et al.*, 2019) dan selulosa menjadi asam levulinat-5-HMF (Sert *et al.*, 2017).

3.1 Produksi Biodiesel

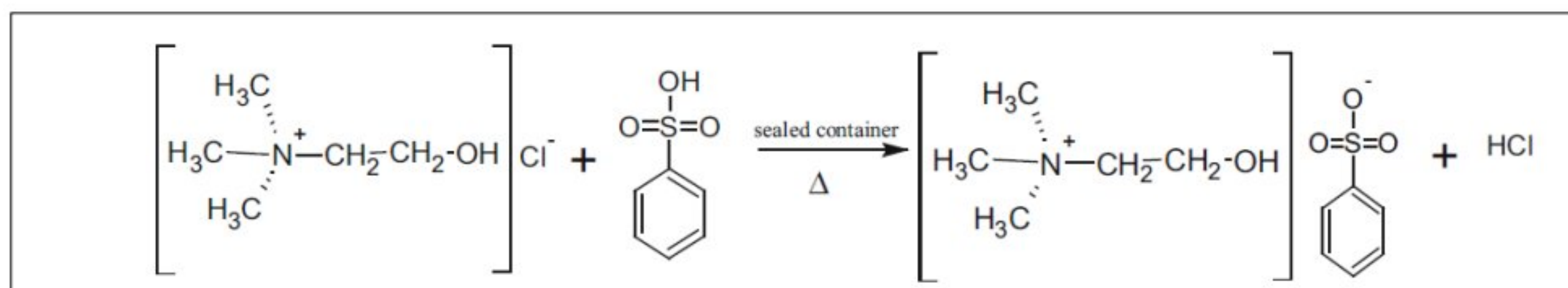
Biodiesel merupakan bahan bakar mesin diesel alternatif yang memiliki kelebihan seperti bersifat terbarukan, emisi gas rendah dan lubrisitas yang lebih baik daripada bahan bakar diesel dari minyak bumi (Tosun *et al.*, 2014). Namun, dalam upaya untuk meningkatkan produksi biodiesel, proses baru seperti teknologi intensifikasi dan distilasi reaktif turut dikaji. Beberapa jenis katalis yang seperti katalis resin penukar kation, katalis campuran oksida dan katalis berbasis limbah yang telah dilaporkan menghasilkan rendemen produk biodiesel menjadi meningkat dan dapat mengurangi biaya produksi. Jenis katalis yang paling baik dan menjanjikan yang telah dilaporkan adalah katalis heterogen seperti asam sulfonat-oksida. Hal ini dikarenakan oleh katalis heterogen asam memiliki kelebihan seperti pemisahan yang mudah, selektivitas yang tinggi dan regenerasi katalis yang baik (Alhassan dan Kumar, 2016). Shah *et al.* (2014) melaporkan katalis heterogen asam sulfonat-gel silika (4%-berat) berhasil mengkonversi *high acid oil* menjadi biodiesel sebesar 97,16% pada kondisi proses rasio mol minyak/metanol (1:50), temperatur 70°C, konsentrasi katalis (4%-berat) dan waktu reaksi selama 90 menit. Selain itu, produk biodiesel hasil kajiannya menunjukkan bahwa biodiesel telah memenuhi standar internasional.

Seiring dengan meningkatnya permintaan terhadap pengembangan media reaksi hijau yang bersifat ramah lingkungan untuk menggantikan pelarut konvensional, DES menjadi kandidat yang berpotensi dikarenakan memiliki stabilitas termal dan kimia yang tinggi, tekanan uap yang rendah, sifat fisikokimia yang mudah untuk dimodifikasi, terbarukan dan kurang beracun (Alhassan dan Kumar, 2016). Long *et al.* (2010) melaporkan kajian transesterifikasi minyak kedelai dan metanol menggunakan katalis DES dari $\text{ChCl}:\text{ZnCl}_2$ (1:2) untuk menghasilkan biodiesel. Sebanyak 54,54% rendemen biodiesel diperoleh pada kondisi optimum rasio mol reaktan (1:16), temperatur (70°C), konsentrasi katalis (10%-berat) dan waktu reaksi (72 jam). Mekanisme transesterifikasi minyak kedelai menggunakan katalis DES $\text{ChCl}:\text{ZnCl}_2$ disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Mekanisme reaksi transesterifikasi minyak kedelai dan metanol menggunakan katalis DES ChCl-ZnCl₂ (Sumber : Long *et al.*, 2010)

Manakala pada tahun 2016, kajian esterifikasi langsung minyak *Pongamia pinnata* dan metanol menggunakan katalis DES dari ChCl:PTSA (1:6) yang dilaporkan oleh Alhassan dan Kumar mampu pada temperatur yang sama, biodiesel yang dihasilkan mencapai 97,53%. Peneliti tersebut melaporkan bahwa konversi dihasilkan pada rasio mol reaktan (1:6), temperatur (70°C), konsentrasi katalis (1%-berat) dan waktu reaksi selama 120 menit. Berdasarkan analisa kualitas produk, sifat fisiko-kimia biodiesel yang diuji masih dalam batas standar internasional yang dapat diterima. Mekanisme reaksi esterifikasi langsung minyak *Pongamia pinnata* dan metanol menggunakan katalis DES disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Mekanisme reaksi esterifikasi minyak *Pongamia pinnata* dan metanol menggunakan katalis ChCl-PTSA (Sumber : Alhassan dan Kumar, 2016)

Sebagai perbandingan, produksi biodiesel dari minyak kedelai dengan 10% kadar FFA (*free fatty acid*) menggunakan katalis homogen asam konvensional H₂SO₄ yang dikaji oleh Gebremariam *et al.* (2018) pada kondisi optimum rasio mol minyak/etanol (1:6,1), temperatur (55°C), konsentrasi katalis (2,1%-berat) dan waktu reaksi 21 jam menghasilkan konversi yang kompetitif (97,57%) dengan katalis DES yang diuji oleh Alhassan dan Kumar (2016). Berdasarkan hal ini, DES sebagai katalis sangat menjanjikan sebagai alternatif katalis asam homogen dalam produksi biodiesel untuk proses yang lebih efisien karena waktu reaksi yang diperlukan lebih singkat, bersifat terbarukan, kurang beracun dan ramah lingkungan.

3.2. *Pre-treatment* Biodiesel

Selain produksi biodiesel, katalis DES dikaji secara meluas dalam *pre-treatment* biodiesel melalui reaksi esterifikasi minyak mentah (Hayyan *et al.*, 2013;2014) dan esterifikasi asam lemak (Tang *et al.*, 2015). Secara umum, reaksi esterifikasi memerlukan katalis asam (H^+) untuk meningkatkan protonasi gugus karbonil, karena alkohol tidak cukup kuat sebagai nukleofilik. Maka dari itu, DES yang mempunyai tingkat keasaman yang baik lebih diutamakan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi (Williamson *et al.*, 2017).

Hayyan *et al.* (2013) melaporkan konversi 90,53% FAME (*fatty acid methyl ester*) hasil reaksi esterifikasi LGCPO (*low grade crude palm oil*) dan metanol menggunakan katalis DES yang diikuti dengan reaksi transesterifikasi menggunakan katalis KOH. Reaksi esterifikasi menggunakan katalis DES dari alil trifenil fosfonium bromida-PTSA (1:3) pada kondisi proses optimum rasio mol reaktan (1:10), temperatur ($60^{\circ}C$), konsentrasi katalis (1%-berat), waktu reaksi (30 menit) dan kecepatan pengadukan (300 rpm) berhasil mengurangi kadar FFA LGCPO dari 9,3% ke 0,88%. Berdasarkan analisis kualitas produk, biodiesel yang dihasilkan pada kajian tersebut telah memenuhi standar internasional ASTM D6751 dan EN 14214.

Kajian serupa turut dilaporkan oleh Hayyan *et al.* (2014) dalam reaksi esterifikasi ACPO (*acidic crude palm oil*) dan metanol menggunakan katalis DES dari ChCl:PTSAM (1:3) dan transesterifikasi menggunakan katalis basa KOH. Pada kondisi optimum rasio mol reaktan (1:10), temperatur ($60^{\circ}C$), konsentrasi katalis (0,75%-berat), waktu reaksi 30 menit dan kecepatan pengadukan (300 rpm), kadar FFA ACPO (9%) berkurang menjadi $<1\%$. Hasil kajian tersebut turut melaporkan bahwa konversi produk FAME (96%) telah memenuhi standar kualitas biodiesel EN 14214.

Kajian *pre-treatment* biodiesel melalui reaksi esterifikasi asam lemak menggunakan katalis DES turut dilaporkan oleh Tang *et al.* (2015). Konversi FFA sebesar 96,4% melalui reaksi esterifikasi asam palmitat dan metanol menggunakan katalis DES dari ChCl:asam trikloroasetat (1:1) dicapai pada rasio mol reaktan (1:50), temperatur ($80^{\circ}C$), konsentrasi katalis (10%-berat) dan waktu reaksi selama 120 menit.

Berdasarkan hasil kajian yang dilaporkan oleh peneliti-peneliti sebelumnya, pemisahan katalis DES lebih mudah daripada katalis asam homogen konvensional (Hayyan *et al.*, 2013-2014; Williamson *et al.*, 2017). Hal ini dikarenakan oleh densitas dan viskositas DES yang lebih tinggi daripada pelarut esterifikasi, sehingga pemisahan katalis DES hanya memerlukan waktu selama 30 menit menggunakan metode sentrifugasi (Hayyan *et al.*, 2014). Katalis DES juga dapat mempertahankan aktivitas katalitiknya berdasarkan kajian *reusability*, dimana konversi produk tidak berkurang secara signifikan setelah 3-5 kali penggunaan dan penambahan katalis DES yang baru (Hayyan *et al.*, 2013-2014; Williamson *et al.*, 2017).

Selain itu, dapat disimpulkan pula bahwa reaksi esterifikasi minyak mentah lebih baik dari segi kualitas produk biodiesel yang dihasilkan daripada esterifikasi asam lemak. Selain itu, reaksi esterifikasi minyak mentah dapat berlangsung pada temperatur reaksi dan konsentrasi katalis DES yang lebih rendah yaitu masing-masing $60^{\circ}C$ dan $\leq 1\%$ -berat. Sehingga aplikasi katalis DES dalam *pre-treatment* biodiesel melalui reaksi esterifikasi minyak mentah lebih diutamakan karena selain penggunaan energi yang lebih rendah, kadar FFA rendah serta bahan baku dari minyak mentah hasil reaksi samping juga dapat diolah menjadi produk biodiesel berkualitas baik.

3.3. Produksi Bio-Oil

Ekstraksi *Jatropha curcas* dalam menghasilkan bio-oil menggunakan DES sebagai katalis dan ko-pelarut dalam reaksi likuefaksi hidrotermal (HTL) turut dilaporkan oleh Alhassan *et al.* (2016) dan Alhassan *et al.* (2017). Reaksi HTL merupakan reaksi yang melibatkan depolimerisasi, kondensasi dan fragmentasi yang berlangsung secara bersamaan untuk mengurangi kadar oksigen sehingga lebih mudah dalam membentuk produk minyak yang diinginkan (Alhassan *et al.*, 2017).

Kajian awal Alhassan *et al.* (2016) melaporkan bahwa rendemen minyak ekstrak tertinggi (43,54%-berat) yang dihasilkan melalui reaksi likuefaksi hidrotermal dari *Jatropha curcas* dan pelarut diklorometana dicapai menggunakan katalis DES $\text{ChCl}:\text{KOH}$ (1:4) yang diikuti oleh DES $\text{ChCl}:\text{pTSA}$ (38,31%-berat) dan DES $\text{ChCl}:\text{FeCl}_3$ (30,80%-berat). Hasil kajian tersebut melaporkan kondisi proses optimum berlangsung pada rasio mol reaktan setara, temperatur (250°C), konsentrasi katalis (5%-berat), waktu reaksi 40 menit dan kecepatan pengadukan 250 rpm. Kajian selanjutnya oleh Alhassan *et al.* (2017) dalam reaksi likuefaksi dan ko-likuefaksi *Jatropha curcas* menggunakan gliserol dan DES dari $\text{ChCl}:\text{PTSA}$ sebagai katalis melaporkan bahwa total rendemen minyak sebesar 41,81%-berat dihasilkan pada rasio mol reaktan (1:10), temperatur (200°C), konsentrasi katalis (5%-berat) dan waktu reaksi selama 30 menit.

Berdasarkan kajian-kajian diatas, disimpulkan bahwa likuefaksi hidrotermal *Jatropha curcas* memerlukan katalis DES yang bersifat basa dalam mengekstrak minyak aromatik dengan rendemen yang lebih tinggi. Hal ini dikarenakan oleh katalis DES bersifat asam cenderung terhidrasi lebih cepat melalui penghilangan air yang berlebihan yang mengakibatkan pembentukan karbon dioksida melalui reaksi dekarboksilasi (Smith *et al.*, 2014; Alhassan *et al.*, 2016). Jika waktu reaksi tidak dikontrol atau berlangsung lebih lama menggunakan katalis DES bersifat asam, rendemen minyak yang dihasilkan justru menjadi berkurang. Manakala, katalis DES berbasis alkali seperti FeCl_3 sebagai HBD lebih reaktif dalam mengkonversi senyawa lipid, poliol dan karbohidrat (Alhassan *et al.*, 2016).

3.4. Sintesis Senyawa Organik

3.4.1. Ester Metil Asetat

Esterifikasi adalah reaksi utama dalam sintesis kimia organik dalam menghasilkan produk ester organik sebagai bahan kimia penting yang digunakan dalam industri farmasi dan kosmetik. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan dari asam inorganik menggunakan katalis asam seperti H_2SO_4 , HF dan H_3PO_4 . Namun, katalis-katalis asam ini memiliki kekurangan seperti bersifat korosif, pemisahan dan reusability katalis yang buruk. Selain itu, pemisahan katalis asam memerlukan banyak bahan kimia dan proses pemurnian produk yang bertahap, sehingga tidak efisien dari segi penggunaan energi dan biaya (Cao *et al.*, 2013).

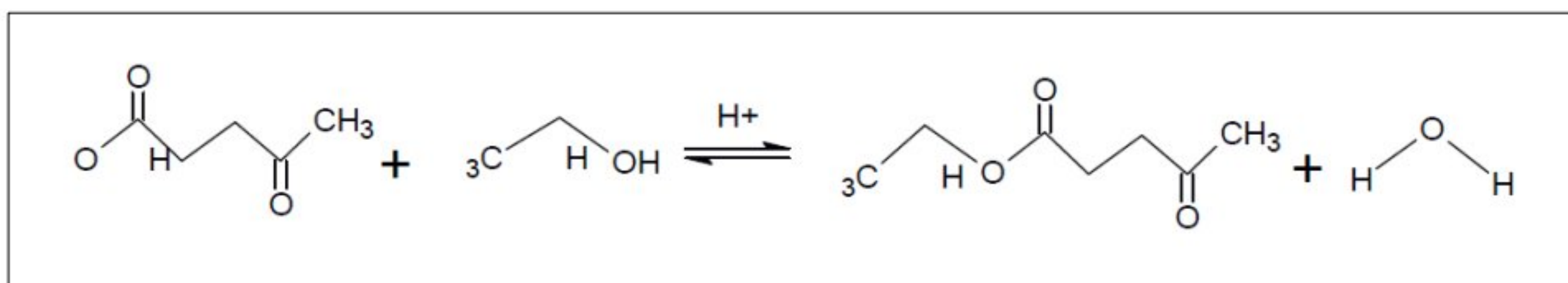
Cao *et al.* (2013) melakukan kajian mengenai penggunaan alternatif katalis DES dalam mensintesis senyawa ester organik berupa ester metil asetat dan ester n-butil asetat. Hasil kajian menunjukkan bahwa esterifikasi asam asetat dan pelarut metanol menggunakan katalis DES dari $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:2) pada kondisi optimum rasio mol reaktan (5:1), temperatur 25°C, rasio mol katalis-pelarut (1:40) dan waktu reaksi selama 24 jam menghasilkan rendemen produk ester metil asetat sebesar 95,1%. Sedangkan, reaksi menggunakan pelarut n-butanol menghasilkan rendemen produk ester n-butil asetat sebesar 93%. Hal ini mengindikasikan bahwa katalis DES lebih kurang reaktif menggunakan pelarut dengan rantai cabang (n-butanol) karena memiliki halangan sterik lebih besar dibandingkan dengan pelarut

tanpa rantai cabang seperti metanol. Selain itu, rendemen produk yang dihasilkan mengalami penurunan seiring dengan penambahan panjang rantai karbon asam karboksilat (Cao *et al.*, 2013).

3.3.2. Etil Levulinat

Etil levulinat merupakan senyawa kimia penting yang digunakan sebagai zat aditif bahan bakar, dan produksi pelarut. Dilaporkan bahwa senyawa ini dapat dicampurkan dalam pembuatan bahan bakar diesel dan gasolin karena memiliki tingkat kelarutan yang tinggi (Sert, 2020). Selain itu, senyawa turunan levulinat juga dapat meningkatkan karakteristik bahan bakar diesel seperti lubrisitas, titik nyala, kestabilan viskositas serta mengurangi kandungan sulfur dan toksisitas (Luan *et al.*, 2018). Sintesis etil levulinat dapat berlangsung melalui reaksi esterifikasi asam levulinat dan etanol menggunakan katalis asam homogen konvensional dan heterogen, namun katalis-katalis ini memiliki kelemahan seperti waktu reaksi lama dan temperatur tinggi (Sert *et al.*, 2020).

Maka dari itu, penggunaan 6 jenis katalis DES berbasis ChCl dalam esterifikasi asam levulinat dan etanol turut dikaji oleh Sert (2020) untuk mengetahui kemampuan aktivitas katalitiknya dalam sintesis senyawa etil levulinat. Berdasarkan hasil kajiannya, katalis DES dari ChCl:PTSA (3:7) menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih baik daripada senyawa asam organik sebagai HBD. Hal ini dikarenakan oleh asiditas katalis DES ChCl:PTSA yang sangat rendah (pH=-1,6) jika dibandingkan dengan katalis DES berbasis asam organik sebagai HBD. Secara umum, reaksi esterifikasi memerlukan tingkat keasamaan katalis yang tinggi untuk meningkatkan protonasi gugus karbonil (Williamson *et al.*, 2017). Adapun mekanisme reaksi esterifikasi dalam sintesis asam levulinat menggunakan katalis asam DES disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Mekanisme sintesis etil levulinat menggunakan katalis asam DES ChCl-PTSA (Sumber : Sert, 2020)

Manakala, karakteristik DES seperti viskositas tidak terlalu mempengaruhi terhadap kemampuan aktivitas katalitiknya. Misalnya, DES ChCl:asam format (1:2) yang memiliki viskositas terendah (<50 cP) menghasilkan konversi asam levulinat paling rendah yaitu 8,16%. Sedangkan katalis DES ChCl:PTSA (3:7) mampu menghasilkan konversi asam levulinat sehingga 92,08% dengan nilai viskositas moderat (1045 cP). Namun demikian perlu diperhatikan bahwa viskositas yang terlalu tinggi dapat menghambat transfer massa katalis selama bereaksi dengan reaktan dikarenakan oleh rendahnya *free volume* (Shahbaz *et al.*, 2012). Sert (2020) turut melaporkan bahwa viskositas DES ChCl:PTSA menjadi berkurang sehingga 50 cP setelah meningkatkan temperatur pemanasan pada saat sintesis DES.

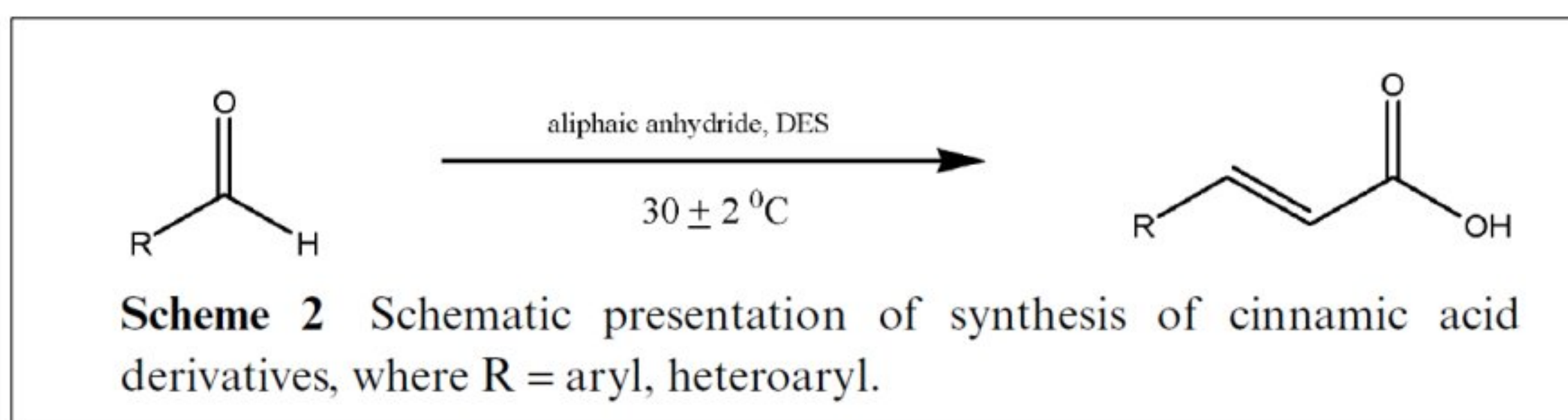
Adapun kondisi proses optimum dengan konversi tertinggi 99,9% yang dicapai pada kajian tersebut adalah rasio mol reaktan (1:1), temperatur 80°C, konsentrasi katalis (5%-berat) dan waktu reaksi 60 menit. Selain itu, kemampuan katalis DES dalam sintesis etil levulinat dengan hasil konversi yang kompetitif dengan menggunakan katalis asam heterogen oleh Guo *et al.* (2019), membuktikan bahwa katalis DES dapat berlangsung pada temperatur

dan waktu reaksi yang lebih rendah daripada katalis asam heterogen pada temperatur reaksi 120°C dan 6 jam waktu reaksi.

3.3.3. Asam Sinamat dan Turunannya

Senyawa asam sinamat dan turunannya banyak digunakan dalam industri farmasi, parfum, polimer, kosmetik dan pertanian. Secara konvensional, asam sinamat dan turunannya dihasilkan melalui sintesis benzaldehid dan anhidrida asetat menggunakan katalis basa pada temperatur 180°C. Proses ini dilaporkan memiliki kelemahan seperti menggunakan katalis basa kuat, pelarut organik, temperatur tinggi, waktu reaksi lama dan rendemen produk yang rendah. Maka dari itu, kajian sintesis asam sinamat turut dikaji menggunakan reaksi Perkin untuk melengkapi kelemahan-kelemahan yang dijumpai dalam sintesis asam sinamat konvensional. Reaksi Perkin memerlukan katalis basa seperti sodium asetat, sodium format, sodium tartarat, sodium borat, sodium sulfit, sodium karbonat dan potasium karbonat. Namun, katalis-katalis basa ini dilaporkan memerlukan waktu reaksi yang lama (>8 jam) dan temperatur tinggi (150°C-190°C) (Pawar *et al.*, 2011).

Pawar *et al.* (2011) melaporkan 92% rendemen produk asam sinamat dan turunannya pada kondisi proses yang lebih efisien menggunakan katalis DES dari ChCl:urea (1:2) yaitu rasio mol reaktan (1:1), temperatur rendah 30±2°C, rasio mol katalis-reaktan (3:1) dan waktu reaksi selama 4 jam. Hal ini membuktikan bahwa katalis DES berpotensi dalam sintesis asam sinamat melalui reaksi Perkin. Mekanisme reaksi Perkin dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Mekanisme reaksi Perkin dalam sintesis asam sinamat dan turunannya menggunakan katalis DES ChCl-urea (Sumber : Pawar *et al.*, 2011)

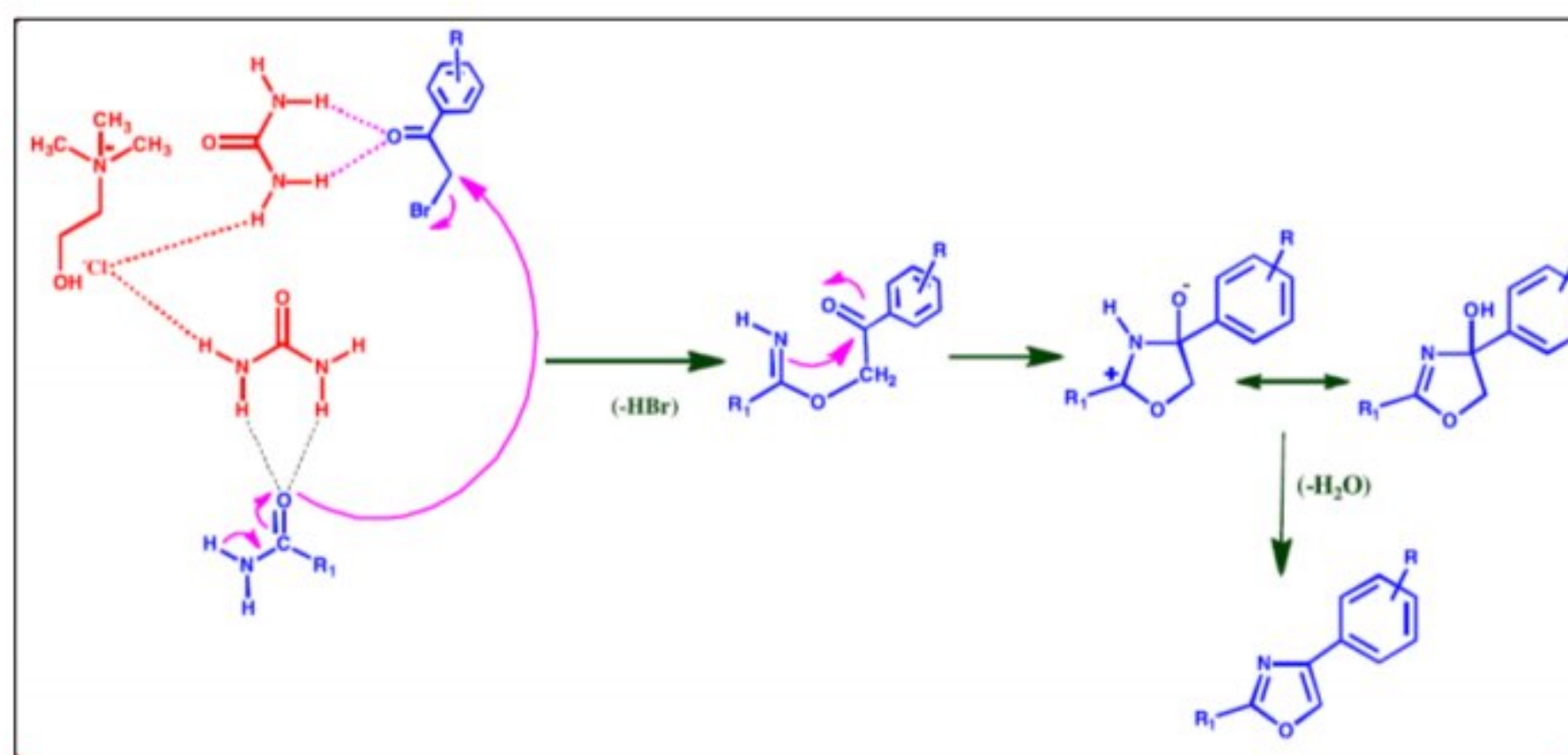
Selain itu, kajian *reusability* menunjukkan bahwa katalis DES dapat mempertahankan aktivitas katalitiknya hingga 4 kali penggunaan. Rendemen yang dihasilkan menggunakan *recycle* katalis DES hanya berkurang sebanyak 7%.

3.4.4. Turunan Oxazol

Senyawa turunan oxazol biasa digunakan sebagai zat pewarna dan pemutih tekstil. Selain itu senyawa memiliki aktivitas biologi seperti anti-bakteri, anti-jamur, anti-tuberkular dan anti-peradangan. Senyawa ini dihasilkan melalui reaksi α -haloketon dengan amida atau siklodehidrasi dari β -ketoamida. Namun, reaksi-reaksi tersebut memiliki kekurangan seperti penggunaan reagen beracun, pelarut dengan tingkat *volatility* yang tinggi serta penggunaan katalis yang mahal. Sehingga, perlu dilakukan metode sintesis oxazol pada kondisi yang lebih ringan dan bersifat ramah lingkungan. Salah satunya adalah melalui metode sintesis oxazol menggunakan reaktor ultrasonik. Metode ini dilaporkan dapat meningkatkan laju reaksi, rendemen produk yang tinggi dan dapat berlangsung pada kondisi proses yang lebih ringan (Singh *et al.*, 2013).

Misalnya, kajian sintesis oxazol serta turunannya menggunakan metode ultrasonik dan katalis DES dari ChCl:urea (1:2) telah dilaporkan oleh Singh *et al.* (2013). Hasil kajian

tersebut menunjukkan bahwa 86% rendemen produk senyawa oxazol 3a-e mampu dihasilkan pada temperatur rendah ($35 \pm 2^\circ\text{C}$), rasio mol 4'-fenakil bromida tersubstitusi-amida (1:1), waktu reaksi singkat (17 menit) dan berat katalis DES (7 gram). Manakala, sintesis oxazol menggunakan media reaksi etanol atau toluen dan tanpa reaktor ultrasonik berlangsung pada temperatur yang lebih tinggi (60°C - 110°C) dengan rendemen produk rendah (0-10%). Berdasarkan hal ini, sintesis oxazol menggunakan reaktor ultrasonik dan katalis DES tidak hanya menghasilkan proses yang lebih efisien, namun bersifat ramah lingkungan, berbahan baku murah, preparasi katalis yang mudah dan kurang beracun. Selain itu, katalis DES hanya mengalami penurunan rendemen sebesar 5% setelah digunakan sebanyak 4 kali. Mekanisme yang dirancang oleh peneliti tersebut dapat disajikan pada Gambar 9.



Gambar 9. Mekanisme sintesis senyawa oxazol 3a-e menggunakan katalis DES ChCl:urea (Singh *et al.*, 2013)

3.4.5. Etil Laktat

Etil laktat adalah senyawa ester penting yang digunakan sebagai bahan pembuatan obat, zat aditif makanan, parfum, pelarut selulosa asetat, nitroselulosa dan selulosa eter. Etil laktat dapat disintesis melalui esterifikasi asam laktat dan etanol. Namun, reaksi ini memiliki kinetika yang sangat lambat (>1 hari) tanpa menggunakan katalis. Maka dari itu, diperlukan katalis asam kuat (H_2SO_4 atau HCl) untuk mencapai kesetimbangan reaksi. Dikarenakan oleh kelemahan dari katalis-katalis asam tersebut, katalis DES dikaji dalam sintesis etil laktat. Misalnya, kajian yang telah dilakukan oleh Unlu *et al.* (2020) melaporkan bahwa penambahan katalis DES dari ChCl:gliserol (1:2) dalam reaksi esterifikasi asam laktat dan etanol menggunakan katalis heterogen Amberlyst-15 berhasil meningkatkan rendemen produk dari 33,8% (tanpa DES) ke 69,3% (DES+Amberlyst-15). Kondisi optimum reaksi dicapai pada rasio mol reaktan (1:15), temperatur (50°C), konsentrasi katalis (5% DES, 13% Amberlyst-15), waktu reaksi (120 menit) dan kecepatan pengadukan (200 rpm).

Selain itu, berdasarkan hasil kajian sintesis etil laktat menggunakan 8 jenis katalis DES berbasis ChCl menunjukkan bahwa katalis DES dari senyawa poliol sebagai HBD yang dipilih memiliki aktivitas katalitik yang baik dari segi hasil rendemen produk daripada senyawa gula sebagai HBD. Peneliti tersebut menyimpulkan bahwa banyaknya gugus hidroksil dari ChCl:gliserol memiliki ikatan hidrogen DES yang lebih lemah, sehingga dapat memfasilitasi reaksi esterifikasi ke arah pembentukan produk. Manakala dari segi laju reaksi, DES dari glukosa sebagai HBD memiliki viskositas yang tinggi (9037 cP) dan $\text{pH}=6,73$ menghasilkan laju reaksi tertinggi dibandingkan katalis DES lainnya, namun rendemen produk yang dihasilkan cenderung lebih rendah daripada DES dari gliserol sebagai HBD. Hal ini mengkonfirmasi bahwa aktivitas katalitik DES dalam esterifikasi lebih dipengaruhi oleh jaringan ikatan hidrogen yang terbentuk dalam DES daripada sifat fisikokimianya.

3.4.6. Karbonat Siklik

Emisi gas CO₂ yang semakin merupakan faktor utama pemanasan global. Maka dari itu, untuk mengatasi dan mengurangi emisi gas CO₂, kajian mengenai konversi CO₂ menjadi bahan kimia menjadi penting sebagai upaya perkembangan teknologi kimia hijau dan terbarukan. Sampai dengan saat ini, sejumlah bahan kimia penting berhasil disintesis dari CO₂, seperti karbonat siklik, asam alkinil, asam karboksilat, senyawa karbonil dan asam format. Senyawa karbonat siklik yang bersifat terbarukan dan memiliki kelarutan yang baik digunakan secara meluas sebagai pelarut polar, monomer dalam sintesis bahan polimer, zat kimia perantara dan elektrolit dalam baterai ion-litium. Namun demikian, CO₂ dalam sintesis karbonat siklik cenderung sangat sulit untuk diaktifkan sehingga memerlukan katalis dengan aktivitas katalitik yang baik untuk meningkatkan konversi CO₂ yang lebih efisien (Xiong *et al.*, 2020).

Xiong *et al.* (2020) telah mengkaji reaksi sikloadisi CO₂ dan epoksida terminal menggunakan katalis hijau DES ChCl:PABA (asam amino p-benzoat) yang berbasis lignin dalam menghasilkan senyawa karbonat siklik untuk pertama kalinya. Hasil kajian tersebut melaporkan bahwa sebanyak 99% rendemen dan >99% selektivitas senyawa siklik karbonat berhasil dicapai pada kondisi proses optimum yaitu, tekanan CO₂ (1.0 MP), konsentrasi epoksida (10 mmol), temperatur (110°C), berat katalis (1.0%-mol) dan waktu reaksi selama 3 jam. Selain itu, kajian *reusability* katalis DES berbasis lignin dapat digunakan sebanyak 5 kali dengan persentase rendemen produk berkurang sebanyak 15% dari 99% ke 84% sedangkan selektivitas produk tetap bertahan (99%) sehingga 5 kali percobaan. Peneliti tersebut menyimpulkan bahwa katalis asam DES berbasis lignin memiliki kemampuan aktivitas katalitik yang baik dalam fiksasi CO₂ dengan epoksida dibawah kondisi proses yang lebih ringan dalam menghasilkan senyawa siklik karbonat.

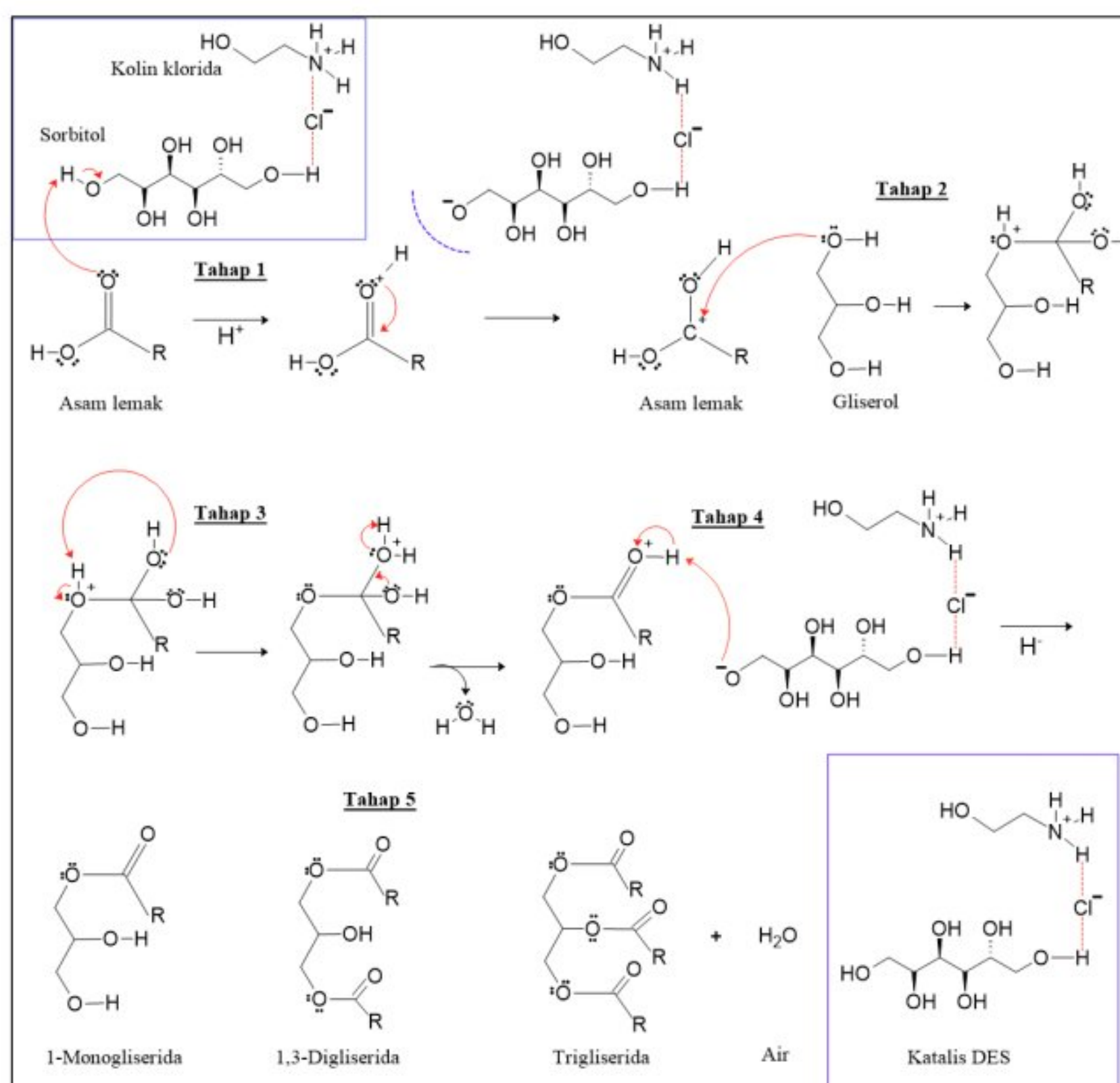
3.4.7. Mono- dan Di-Gliserida (MDAG)

Monogliserida dan digliserida (MDG) merupakan senyawa penting yang digunakan sebagai *emulsifier* dalam industri makanan, farmasi, kosmetik dan deterjen (Freitas *et al.*, 2010; Kotwal *et al.*, 2011; Birk Lauridsen, 1976). Aplikasi *emulsifier* paling banyak digunakan dalam industri makanan (75-90%) daripada industri lainnya. *Emulsifier* digunakan dalam bahan pembuatan makanan seperti roti, es krim, mie, makaroni, pasta dan margarin untuk meningkatkan kelarutan minyak dan air, tekstur, stabilitas dan umur simpan produk olahan (Freitas *et al.*, 2010; Nitbani *et al.*, 2020; Hue *et al.*, 2019). Secara konvensional, MDAG dihasilkan melalui reaksi esterifikasi asam lemak dan gliserol (gliserolisis asam lemak) menggunakan katalis asam (H₂SO₄, H₃PO₄). Walaupun selektivitas dan kemurnian produk MDAG yang dihasilkan relatif tinggi, namun katalis asam ini bersifat korosif, beracun, pemisahan yang sulit serta proses pemurnian produk bertahap (Rarokar *et al.*, 2017; Williamson *et al.*, 2017). Maka dari itu, katalis DES turut dikaji dalam sintesis MDAG melalui reaksi gliserolisis asam lemak karena bersifat ramah lingkungan, terbarukan, berbahan baku murah, kurang beracun dan mudah untuk dimodifikasi sifat fisikokimianya.

Williamson *et al.* (2017) melaporkan kajian gliserolisis asam lemak menggunakan katalis DES dari alil trifenil fosfonium bromida:PTSAM (1:3) dalam menghasilkan produk MDAG untuk pertama kalinya. Hasil kajiannya melaporkan bahwa konversi asam oleat tertinggi (95%) dan total kemurnian produk MDAG (85%) dicapai pada kondisi optimum rasio mol reaktan (1:6), konsentrasi katalis (5%-berat), temperatur reaksi 150°C dan waktu reaksi 30 menit. Kajian serupa yang menggunakan jenis katalis DES dan rasio mol reaktan yang sama yang dilakukan oleh Zhang *et al.* (2020), konversi FFA sehingga 90% dapat dicapai pada waktu reaksi yang lebih singkat yaitu 10 menit. Namun demikian, kajian tersebut

memerlukan temperatur reaksi dan konsentrasi katalis yang lebih tinggi masing-masing 160°C dan 8%-berat. Jenis katalis DES yang telah dikaji dalam reaksi gliserolisis asam lemak untuk menghasilkan produk MDAG yaitu betain HCl-asam propionat (Husraini, 2019), ChCl-asam propionat (Nisa, 2019), betain HCl-sorbitol (Anggriawan, 2020) dan betain HCl-arginin (Mulya, 2020). Pada kondisi proses yang sama yaitu temperatur 180°C, rasio mol asam lemak-gliserol (1:6), konsentrasi katalis 5%-berat, waktu reaksi 180 menit, katalis-katalis DES tersebut menghasilkan konversi dalam rentang 84%-96% dengan kemurnian produk MG (50%-79%) dan DG (19-37%). Selain itu, kajian *reusability* DES menunjukkan bahwa katalis ini dapat digunakan sebanyak 5 kali tanpa penambahan katalis baru dan menurunkan konversi reaksi yang signifikan.

Berdasarkan sifat fisikokimia katalis DES terhadap aktivitas katalitiknya dalam sintesis MDAG, katalis asam dengan tingkat keasaman tinggi memberikan kemurnian produk MG yang lebih tinggi daripada katalis DES dengan tingkat keasaman moderat (Nisa, 2019; Aisha, 2022). Menurut Cheng *et al.* (2005), *emulsifier* monogliserida dan digliserida (MDG) secara umum memiliki komposisi 40-48% MG, 30-40% DG, 5-10% TG, 0,2-9% asam lemak dan 4-8% gliserol. Namun ketika digunakan sebagai *emulsifier* komersil (E471), kemurnian MG yang dibutuhkan paling kurang sebesar 40% (Younes *et al.*, 2017; Aisha, 2022). Gambar 10 merupakan mekanisme reaksi gliserolisis asam lemak menggunakan katalis DES dalam menghasilkan MDAG.



Gambar 10. Mekanisme sintesis MDAG dalam reaksi gliserolisis asam lemak menggunakan katalis DES ChCl:sorbitol (Sumber : Aisha, 2022)

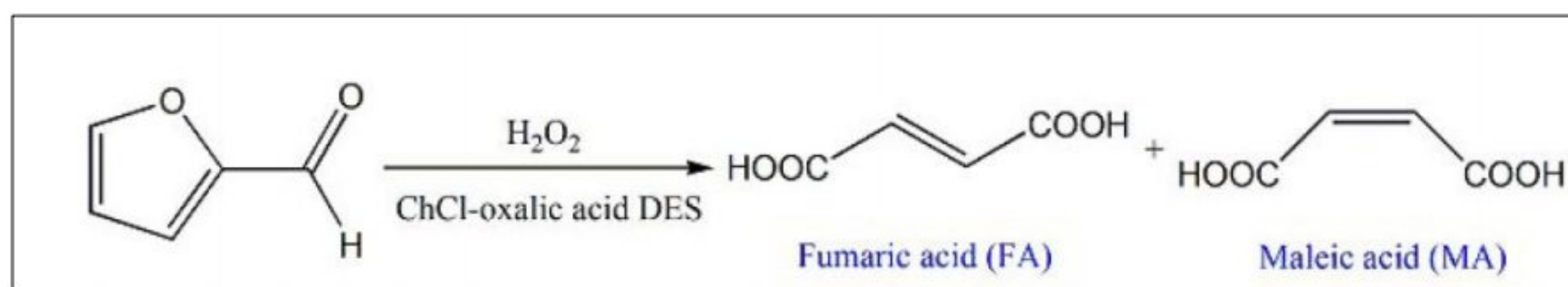
3.4.8. Asam Fumarat dan Asam Maleat

Asam fumarat (FA) dan asam maleat (MA) merupakan zat kimia perantara penting yang digunakan dalam berbagai industri seperti sintesis resin poliester tak jenuh, ko-polimer vinil, cat/surface coatings, pelumas, plasticizer, bahan kimia pertanian dan farmasi (Badovskaya dan Povarova, 2009). Diperkirakan sebanyak 2 juta ton per tahun senyawa FA dan MA

diproduksi namun demikian, masih ditemukan tantangan untuk menghasilkan produk tersebut dalam proses yang lebih ramah lingkungan dan murah biaya. Salah satu upaya yang dikaji adalah sintesis MA melalui reaksi oksidasi aerobik butana, benzena atau butadien, manakala FA diproduksi melalui konversi hidrolisis anhidrida maleat, konversi biologis menggunakan jamur. Sintesis FA dan MA dari lignoselulosa merupakan reaksi yang berpotensi karena berasal dari sumber terbarukan yaitu furfural dan 5-hidroksimetilfurfural (HMF). Furfural dan HMF merupakan bahan baku kimia yang berasal dari hemiselulosa dan selulosa. Sejumlah katalis telah dikaji untuk mengkonversi furfural-HMF menjadi MA dan FA yaitu, garam tembaga dalam medium cair dioksigen, asam fosfomolibdat, vanadium oksida, titanium silikat-1 (TS-1), Mo-V-O, asam asetat, betain hidroklorida dan H_2O_2 -asam organik C_1 - C_4 (Ni *et al.*, 2019).

Berdasarkan kajian oleh Zhang *et al.* (2012) menggunakan 4 jenis katalis H_2O_2 -asam organik (C_1 - C_4) dengan tingkat asiditas yang berbeda-beda, rendemen produk MA tertinggi (95%) diperoleh menggunakan asam format (pH=3,75) daripada asam butirat (pH=4,82), asam propionat (pH=4,87) dan asam asetat (pH=4,76). Hal ini mengindikasikan bahwa tingkat keasamaan yang tinggi dari asam format mempengaruhi aktivitas katalitiknya dalam reaksi oksidasi untuk menghasilkan MA. Maka dari itu, diperlukan katalis asam organik dengan asiditas yang tinggi, seperti asam oksalat (pH=1,23) untuk menghasilkan reaksi oksidasi yang lebih efisien. Namun demikian, titik lebur asam oksalat yang tinggi ($189^\circ C$) menjadi tantangan pengaplikasiannya sebagai katalis sehingga memerlukan tambahan pelarut. Salah satu upaya untuk menurunkan titik leleh asam oksalat adalah melalui sintesis asam oksalat dengan ChCl. Salah satu kelebihan DES adalah titik leleh campuran menjadi lebih rendah daripada masing-masing titik leleh senyawa penyusunnya (Ni *et al.*, 2019).

Ni *et al.* (2019) telah melakukan kajian mengenai penggunaan DES ChCl:asam oksalat (1:3) untuk mengkonversi FA dan MA melalui reaksi oksidasi furfural dan H_2O_2 . Konversi furfural sehingga 100% dan total rendemen FA dan MA sebanyak 95,7% berhasil dicapai pada kondisi optimum rasio mol reaktan (12:10), temperatur ($50^\circ C$), rasio mol katalis/furfural (5,6:1) dan waktu selama 24 jam. Berdasarkan hasil kajian tersebut, peneliti menyimpulkan bahwa DES sebagai katalis memiliki potensi yang baik dalam sintesis FA dan MA untuk menghasilkan proses yang lebih efisien dan ramah lingkungan. Adapun mekanisme konversi furfural dan H_2O_2 menjadi FA dan MA dapat dilihat pada Gambar 11.



Gambar 11. Mekanisme reaksi oksidasi furfural menggunakan katalis DES ChCl-asam oksalat
(Sumber : Ni *et al.*, 2019)

3.4.9. Asam Levulinat dan 5-HMF

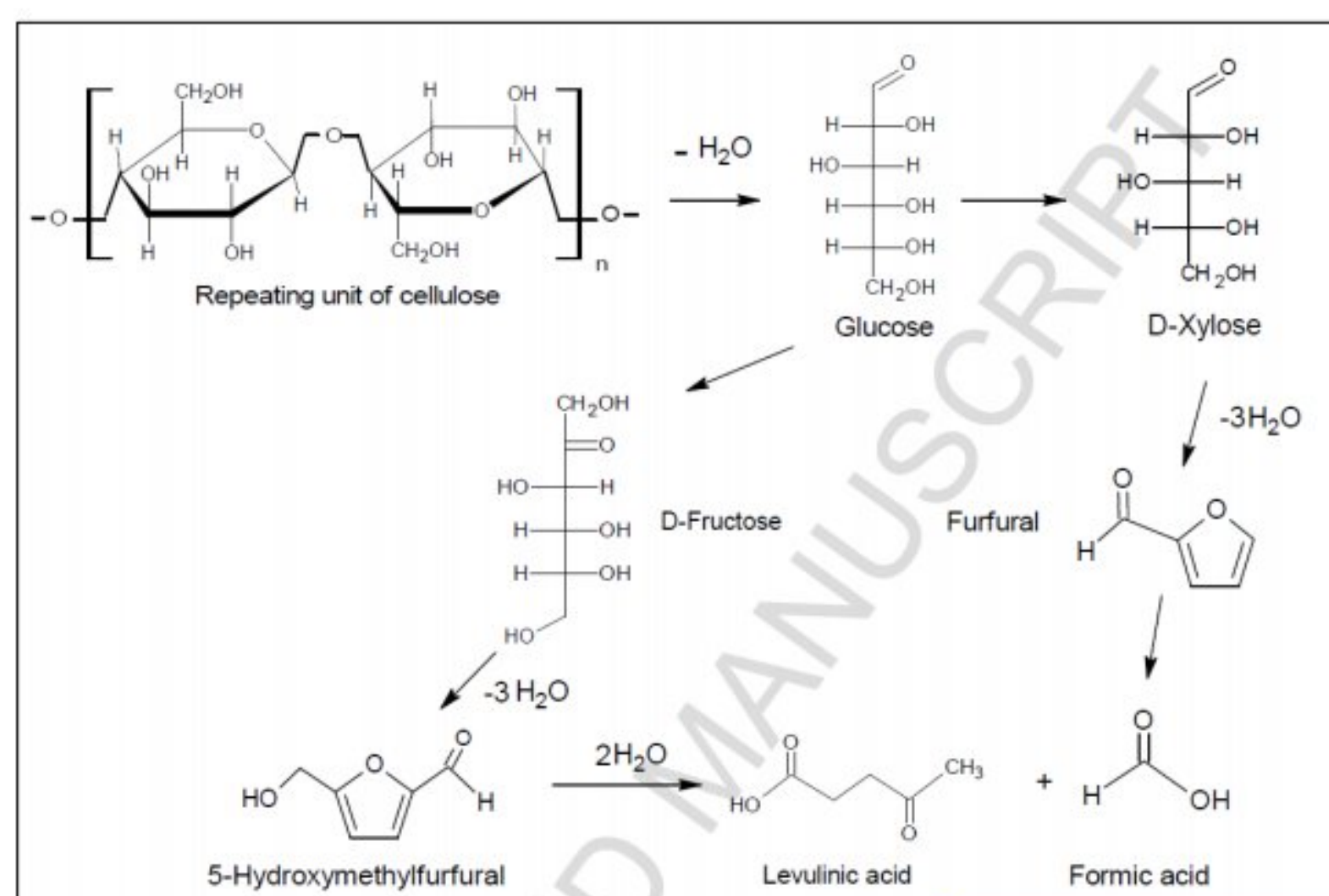
Dikarenakan oleh terbatasnya minyak mentah turunan fosil, sejumlah sumber alternatif untuk menghasilkan energi dan bahan kimia turut dikaji. Selain itu, semakin meningkatnya penggunaan bahan bakar fosil turut mengakibatkan pengaruh buruk terhadap lingkungan dan pemanasan global. Maka dari itu, diperlukan kajian lebih lanjut mengenai sumber energi yang bersifat terbarukan dan ramah lingkungan. Sumber terbarukan seperti biomassa lignoselulosa dilaporkan dapat menggantikan produk turunan dari sumber fosil (Ching *et al.*, 2017). Lignoselulosa sebagai bahan baku dipilih karena mudah didapat dan relatif murah (Farran *et al.*, 2015).

Salah satu komponen lignoselulosa adalah selulosa. Selulosa merupakan senyawa yang terdiri dari rantai polisakarida glukosa yang terikat pada β -1,4-glikosida. Selulosa dapat dikonversi menjadi bahan bakar menggunakan bantuan katalis. Senyawa-senyawa hasil konversi selulosa dapat berupa 5-HMF, asam levulinat, furfural dan asam organik. Senyawa 5-HMF merupakan senyawa alternatif yang digunakan sebagai zat perantara dalam pembuatan bio-fuel DMF dan minyak bumi sedangkan senyawa asam levulinat biasa digunakan sebagai bahan pembuatan polimer nilon, *artificial rubber* dan plastik.

Senyawa 5-HMF dihasilkan melalui tiga tahap yaitu, (1) hidrolisis selulosa menjadi glukosa, (2) isomerisasi glukosa menjadi fruktosa dan (3) dehidrasi fruktosa menjadi 5-HMF. Sintesis 5-HMF menggunakan katalis asam berlangsung pada temperatur (180°C), tekanan 20 Mpa dan pelarut aseton-air. Namun demikian, katalis asam seperti H_2SO_4 , PTSA dan HCl memiliki kelemahan seperti bersifat korosif, beracun dan menghasilkan produk dengan selektivitas rendah. Sedangkan, senyawa asam levulinat dihasilkan dari selulosa melalui proses hidrolisis glukosa dan fruktosa. Muranaka *et al.* (2014) melaporkan sintesis asam levulinat melalui hidrolisis berlangsung pada temperatur tinggi 200°C - 210°C menggunakan katalis asam H_3PO_4 dan HCl dengan konversi selulosa sebesar 40,1%-49,2%.

Maka dari itu, Sert *et al.* (2017) mengkaji penggunaan 3 jenis katalis asam alternatif DES berbasis ChCl dalam reaksi hidrolisis selulosa dari tangkai bunga matahari menggunakan reaktor gelombang mikro. DES sebagai media reaksi dipilih karena berbahan baku murah, ramah lingkungan, bersifat terbarukan dan memiliki tekanan uap yang rendah. Hasil kajiannya melaporkan bahwa efisiensi konversi selulosa tertinggi diperoleh menggunakan katalis DES dari asam oksalat sebagai HBD daripada asam sitrat dan asam tartarat sebagai HBD. Hal ini dikarenakan oleh asiditas katalis DES ChCl:asam oksalat yang tinggi ($\text{pH} = -0,89$) daripada ChCl:asam format ($\text{pH} = 0,46$) dan ChCl:asam tartarat ($\text{pH} = 0,85$).

Hasil konversi selulosa melalui reaksi hidrolisis menggunakan katalis DES ChCl:asam oksalat (1:1) menghasilkan produk dengan komposisi 76,2% asam levulinat, 4,07% 5-HMF, 5,57% furfural dan 15,24% asam format dicapai pada kondisi proses rasio mol selulosa/DES (1:250), temperatur (180°C) dan waktu reaksi sesingkat 7,5 menit. Gambar 12 merupakan mekanisme umum reaksi konversi selulosa.



Gambar 12. Mekanisme reaksi konversi selulosa (Sumber : Sert *et al.*, 2017)

Kesimpulan

Berdasarkan kajian-kajian mengenai penggunaan DES dalam upaya untuk menghasilkan proses yang berkelanjutan dan ramah lingkungan, aplikasi DES yang paling menjanjikan adalah sebagai katalis dalam *pre-treatment* biodiesel. Terutama jenis katalis DES dari ChCl-PTSA yang menunjukkan kemampuannya untuk menurunkan kadar FFA limbah minyak sawit dari 9% menjadi <1% pada temperatur 60°C, waktu reaksi (30 menit) dan konsentrasi katalis (1%-berat) yang reaksi. Selain itu, produk biodiesel hasil *pre-treatment* menggunakan katalis DES yang dilaporkan telah memenuhi standar internasional biodiesel. Aplikasi DES sebagai katalis dalam sintesis senyawa-senyawa organik juga menunjukkan kemampuan aktivitas katalitiknya dalam menghasilkan produk dengan rendemen yang relatif tinggi terutamanya etil levulinat, ester metil asetat dan karbonat siklik. Dengan demikian, penggunaan DES sebagai media reaksi tidak hanya berpotensi dalam membentuk produk, namun mampu menghasilkan proses yang lebih efisien dan ramah lingkungan. Maka dari itu, diperlukan kajian yang komprehensif dalam memahami mekanisme DES dan analisa kelayakan ekonomi sebagai upaya untuk membuka peluang DES dalam pengembangan teknologi proses yang berkelanjutan di masa depan.

Daftar Pustaka

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H., Rasheed, R. K. dan Tambyrajah, V. (2001). Preparation of Novel, Moisture-Stable, Lewis-Acidic Ionic Liquids Containing Quaternary Ammonium Salts with Functional Side Chains. *Chem. Commun.*, 19, 2010–2011. <https://doi.org/10.1039/B106357J>.
- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L. dan Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents Formed Between Choline Chloride and Carboxylic Acid: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 9124-9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>.
- Abbott, A. P., Barron, J. C., Ryder, K. S. dan Wilson, D. (2007). Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chem. Eur. J.*, 13, 6495–6501. <https://doi.org/10.1002/chem.200601738>.
- Achkar, T. E., Fourmentin, S. dan Greige-Gerges, H. (2019). Deep Eutectic Solvents: An Overview on Their Interactions with Water and Biochemical Compounds. *Journal of Molecular Liquids*. 288, 111028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111028>.
- Aisha, F. (2022). *Kajian Model Kinetika Gliserolisis Asam Stearat Menggunakan Katalis NADES dari Kolin Klorida dan Sorbitol*. Tesis. Universitas Riau, Pekanbaru. https://digilib.unri.ac.id/index.php?p=show_detail&id=104910.
- Alhassan, Y. dan Kumar, N. (2016). Single Step Biodiesel Production from *Pongamia Pinnata* (Karanja) Seed Oil Using Deep Eutectic Solvent (DEs) Catalysts. *Waste and Biomass Valorization*, 7, 5, 1055–1065. <https://doi.org/10.1007/S12649-016-9529-X>.
- Alhassan, Y., Kumar, N. dan Bugaje, I. M. (2016). Hydrothermal Liquefaction of De-Oiled *Jatropha Curcas* Cake Using Deep Eutectic Solvents (DESs) as Catalysts and Co-Solvents. *Bioresour. Technology*, 199, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.116>.
- Alhassan, Y., Pali, H. S., Kumar, N. dan Bugaje, I. M. (2017). Co-Liquefaction of Whole *Jatropha Curcas* Seed and Glycerol Using Deep Eutectic Solvents as Catalysts. *Energy*, 138, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.038>.
- Anggriawan, R. (2020). *Esterifikasi Asam Palmitat Dengan Gliserol Menggunakan Katalis NADES (Natural Deep Eutectic Solvents) dari Betain Hidroklorida dan Sorbitol*.

- Skripsi. Universitas Riau, Pekanbaru.
https://digilib.unri.ac.id/index.php?p=show_detail&id=92595.
- Aroso, I. M., Paiva, A., Reis, R. L. dan Duarte, A. R. C. (2017). Natural Deep Eutectic Solvents from Choline Chloride and Betaine-Physicochemical Properties. *Journal Of Molecular Liquids*, 241, 654-661. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.051>.
- Badovskaya, L. A. dan Povarova, L. V. (2009). Oxidation of Furans (Review). In *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 45, 9, 1023-1034. <https://doi.org/10.1007/S10593-009-0390-8>.
- Birk Lauridsen J. (1976). Food Emulsifiers: Surface Activity, Edibility, Manufacture, Composition, and Application. *J Am Oil Chemist' Soc*, 5, 400-407. <https://doi.org/10.1007/Bf02605731>.
- Cao, J., Qi, B., Liu, J., Shang, Y., Liu, H., Wang, W., Lv, J., Chen, Z., Zhang, H. dan Zhou, X. (2016). Deep Eutectic Solvent Choline Chloride·2CrCl₃·6H₂O: An Efficient Catalyst for Esterification of Formic and Acetic Acid at Room Temperature. *Rsc Advances*, 6, 26, 21612–21616. <https://doi.org/10.1039/C6ra01029f>.
- Cheng, S. F., Choo, Y. M., Ma, A. N. dan Chuah, C. H. (2015). Rapid Synthesis of Palm-Based Monoacylglycerols. *JAOCs.*, 82, 11, 791-795. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-005-1145-7>.
- Ching, T. W., Haritos, V. dan Tanksale, A. (2017). Microwave Assisted Conversion of Microcrystalline Cellulose into Value Added Chemicals Using Dilute Acid Catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1794–1800. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.066>.
- Dai, Y., Van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., Dan Choi, Y. H. (2013). Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology. *Analytica Chimica Acta.*, 766, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>.
- Duarte, A. R. C., Ferreira, A. S. D., Barreiros, S., Cabrita, E., Reis, R. L. dan Paiva, A. (2017). A Comparison Between Pure Active Pharmaceutical Ingredients and Therapeutic Deep Eutectic Solvents: Solubility and Permeability Studies. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 114, 296–30. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2017.02.003>.
- Emma L. S., Abbott, A. P. dan Karl S. R. (2014). Deep Eutectic Solvents (DES) and Their Applications. *Chem. Rev.*, 114, 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- Farrán, A., Cai, C., Sandoval, M., Xu, Y., Liu, J., Hernáiz, M. J. dan Linhardt, R. J. (2015). Green Solvents in Carbohydrate Chemistry: From Raw Materials to Fine Chemicals. *Chemical Reviews, American Chemical Society*, 115, 14, 6811–6853. <https://doi.org/10.1021/cr500719h>.
- Fletcher, K. A., Storey, I. A., Hendricks, A. E. dan Pandey, S. (2001). Behavior of The Solvatochromic Probes Reichardt's Dye, Pyrene, Dansylamide, Nile Red and 1-Pyrenecarbaldehyde within The Room Temperature Ionic Liquid. *Green Chemistry*, 3, 210–215. <https://doi.org/10.1039/B103592B>.
- Freitas, L., Paula, A. V., dos Santos, J. C., Zanin, G. M. Dan 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. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2009.12.009>.

- García, G., Aparicio, S., Ullah, R. dan Atilhan, M. (2015). Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications. *Energy And Fuels*, 29, 4, 2616–2644. <https://doi.org/10.1021/ef5028873>.
- Gajardo-Parra, N. F., Lubben, M. J., Winnert, J. M., Leiva, Á., Brennecke, J. F. dan Canales, R. I. (2019). Physicochemical Properties of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents and Excess Properties of Their Pseudo-Binary Mixtures With 1-Butanol. *J. Chem. Thermodyn.*, 133, 272–284. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2019.02.010>.
- Guo, T., Qiu, M. dan Qi, X. (2019). Selective Conversion of Biomass-Derived Levulinic Acid to Ethyl Levulinate Catalyzed by Metal Organic Framework (MOF)-Supported Polyoxometalates. *Applied Catalysis A: General*, 572, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.004>.
- Harris, R. C. (2008). *Physical Properties of Alcohol Based Deep Eutectic Solvents*. PhD Thesis. University Of Leicester, Leicester. <https://hdl.handle.net/2381/4560>.
- Hayyan, M., Hashim, M. A., Hayyan, A., Al-Saadi, M., Alnashef, I. M., Mirghani, M. E. S. dan Saheed, O. K. (2012). Are Deep Eutectic Solvents Benign or Toxic?. *Chemosphere*, 90, 7, 2193-2195. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.004>.
- Hayyan, A., Hashim, M. A., Mjalli, F. S., Hayyan, M. dan Alnashef, I. M. (2013). A Novel Phosphonium-Based Deep Eutectic Catalyst for Biodiesel Production from Industrial Low Grade Crude Palm Oil. *Chemical Engineering Science*, 92, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.024>.
- Hayyan, A., Hashim, M. A., Hayyan, M., Mjalli, F. S. dan Alnashef, I. M. (2014). A New Processing Route for Cleaner Production of Biodiesel Fuel Using a Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvent. *Journal of Cleaner Production*, 65, 246–251. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.031>.
- Hue, B. T. B., Hong, L. T. P., Phuoc, N. T. N., Si, P. T., Matsubara, T., Kitaya, Y. dan Endo, R. (2019). Monoglyceride and Monoglyceride Derivatives from Glycerol Generated in Catfish-Based Biodiesel Production Process. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng, Institute of Physics Publishing*, 620, 1-7. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/620/1/012012>.
- Husraini, L. (2019). *Esterifikasi Asam Palmitat Dengan Gliserol Menggunakan NADES (Natural Deep Eutectic Solvents) Sebagai Katalis*. Skripsi. Universitas Riau, Pekanbaru. https://digilib.unri.ac.id/index.php?p=show_detail&id=89489.
- Jangir, A. K., Bhawna, Verma, G., Pandey, S. dan Kuperkar, K. (2022). Design and Thermophysical Characterization of Betaine Hydrochloride-Based Deep Eutectic Solvents as A New Platform for CO₂ Capture. *New J. Chem.*, 46, 5332-5345. <https://doi.org/10.1039/D1NJ05373F>.
- Kalhor, P. dan Ghandi, K. (2019). Deep Eutectic Solvents for Pretreatment, Extraction, and Catalysis of Biomass and Food Waste. *Molecules*, 24, 4012, 1-37. <https://doi.org/10.3390/molecules24224012>.
- Kareem, M. A., Mjalli, F. S., Hashim, M. A. dan Alnashef, I. M. (2010). Phosphonium-Based Ionic Liquids Analogues and Their Physical Properties. *Journal Of Chemical & Engineering Data*, 55, 11, 4632-4637. <https://doi.org/10.1021/je100104v>.
- Kotwal, M., Deshpande, S. S. dan Srinivas, D. (2011). Esterification of Fatty Acids with Glycerol Over Fe-Zn Double-Metal Cyanide Catalyst. *Catalysis Communications*, 12, 1302-1309. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.catcom.2011.05.008>.

- Long, T., Deng, Y., Gan, S. dan Chen, J. (2010). Application of Choline Chloride·xZnCl₂ Ionic Liquids for Preparation of Biodiesel. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18, 2, 322-327. [http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60359-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60359-6).
- Luan, Q-j., Liu, L-j., Gong, S-w., Lu, J., Wang, X. dan Lv, D-m. (2018). Clean and Efficient Conversion of Renewable Levulinic Acid to Levulinate Esters Catalyzed by An Organic-Salt of H₄SiW₁₂O₄₀. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.015>.
- Meneses, L., Santos, F., Gameiro, A. R., Paiva, A. dan Duarte, A. R. C. (2019). Preparation Of Binary and Ternary Deep Eutectic Systems. *Journal of Vizualized Experiments*, 152, 1-5. <https://doi.org/10.3791/60326>.
- Mulia, K., Adam, D., Zahrina, I. dan Krisanti, E.A. (2018). Green Extraction of Palmitic Acid from Palm Oil Using Betaine-Based Natural Deep Eutectic Solvents. *Ijtech*, 9, 2, 335-344. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v9i2.1008>.
- Mulya, D. A. P., 2020. *Esterifikasi Asam Palmitat Dengan Gliserol Menggunakan Katalis NADES (Natural Deep Eutectic Solvents) dari Betain Hidroklorida dan L-Arginin*. Skripsi. Universitas Riau, Pekanbaru. https://digilib.unri.ac.id/index.php?p=show_detail&id=92592.
- Muranaka, Y., Suzuki, T., Sawanishi, H., Hasegawa, I. dan Mae, K. (2014). Effective Production of Levulinic Acid from Biomass Through Pretreatment Using Phosphoric Acid, Hydrochloric Acid, or Ionic Liquid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 29, 11611–11621. <https://doi.org/10.1021/ie501811x>.
- Nitbani, F. O., Tjitda, P. J. P., Nurohmah, B. A., Wogo, H. E. (2020). Preparation of Fatty Acid and Monoglyceride from Vegetable Oil. *J Oleo Sci*, 69, 277–295. <https://doi.org/10.5650/jos.ess19168>.
- Nisa, F. (2019). *NADES (Natural Deep Eutectic Solvents) Sebagai Katalis pada Esterifikasi Asam Stearat dengan Gliserol*. Skripsi. Universitas Riau, Pekanbaru. https://digilib.unri.ac.id/index.php?p=show_detail&id=89487.
- Ni, Y., Bi, Z., Su, H. dan Yan, L. (2019). Deep Eutectic Solvent (DES) as Both Solvent and Catalyst for Oxidation of Furfural to Maleic Acid and Fumaric Acid. *Green Chemistry*, 21, 5, 1075–1079. <https://doi.org/10.1039/C8gc04022b>.
- Pandey, A., Rai, R., Pal, M. dan Pandey, S. (2014). How Polar Are Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 4, 1559–1568. <https://doi.org/10.1039/C3CP53456A>.
- Pawar, P. M., Jarag, K. J. dan Shankarling, G. S. (2011). Environmentally Benign and Energy Efficient Methodology for Condensation: An Interesting Facet to The Classical Perkin Reaction. *Green Chemistry*, 13, 8, 2130–2134. <https://doi.org/10.1039/C0gc00712a>.
- Pouilloux, Y., Abro, S. dan Barrault, V. J. (1999). Reaction Of Glycerol with Fatty Acids in The Presence of Ion-Exchange Resins Preparation of Monoglycerides. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 149, 243-254. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00187-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00187-9).
- Plotka-Wasyłka, J., Guardia, M. D. L., Andrunch, V. dan Vilkova, M. (2020). Deep Eutectic Solvents vs Ionic Liquids: Similarities and Differences. *Microchemical Journal*, 159, 105539, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105539>.
- Rarokar, N. R., Menghani, S., Kerzare, D. Dan Khedekar, P. B. (2017). Progress In Synthesis of Monoglycerides for Use in Food and Pharmaceuticals. *Journal of Food and Pharmaceutical Sciences*, 5, 13-19. <https://doi.org/10.4172/2472-0542.1000128>.

- Rogosic, M., Kristo, A. dan Zagajski, K. Z. (2020). Deep Eutectic Solvents Based on Betaine and Propylene Glycol as Potential Denitrification Agents: A Liquid-Liquid Equilibrium Study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 4, 1703-1716. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190364s20190049>.
- Shafie, M. H., Yusof, R. dan Gan, C. Y. (2019). Synthesis Of Citric Acid Monohydrate-Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents (DES) and Characterization of Their Physicochemical Properties. *Journal Of Molecular Liquids*, 288, 111081, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111081>.
- Shah, K. A., Parikh, J. K., Dholakiya, B. Z. dan Maheria, K. C. (2014). Fatty Acid Methyl Ester Production from Acid Oil Using Silica Sulfuric Acid: Process Optimization And Reaction Kinetics. *Chemical Papers*, 68, 4, 472–483. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0488-4>.
- Shahbaz, K., Baroutian, S., Mjalli, F. S., Hashim, M. A. dan Alnashef, I. M. (2012). Thermochimica Acta Densities of Ammonium and Phosphonium Based Deep Eutectic Solvents: Prediction Using Artificial Intelligence and Group Contribution Techniques. *Thermochimica Acta*, 527, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.010>.
- Sert, M. (2020). Catalytic Effect of Acidic Deep Eutectic Solvents for The Conversion of Levulinic Acid to Ethyl Levulinate. *Renewable Energy*, 153, 1155-1162. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.070>.
- Singh, D., Patidar, P., Ganesh, A. dan Mahajani, S. (2013). Esterification of Oleic Acid with Glycerol in The Presence of Supported Zinc Oxide as Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 42, 14776–14786. <https://doi.org/10.1021/ie401636v>.
- Singh, B. S., Lobo, H. R., Pinjari, D. V., Jarag, K. J., Pandit, A. B. dan Shankarling, G. S. (2013). Ultrasound and Deep Eutectic Solvent (DES): A Novel Blend of Techniques for Rapid and Energy Efficient Synthesis of Oxazoles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1, 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.06.003>.
- Skulcova, A., Russ, A., Jablonsky, M. dan Sima, J. (2018). The pH Behavior of Seventeen Deep Eutectic Solvents. *Bioresources*, 13, 3, 5042-5051. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.13.3.5042-5051>.
- Smith E. L., Abbott, A. P. dan Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical Reviews*, 114, 11060-11082. <http://dx.doi.org/10.1021/Cr300162p>.
- Tang, B., Lee, Y. J., Park, H. E. dan Row, K. H. (2014). Pretreatment Of Biodiesel by Esterification of Palmitic Acid in Brønsted-Lowry Acid Based Deep Eutectic Solvents. *Analytical Letters*, 47, 14, 2443–2450. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.908386>.
- Tosun, E., Yilmaz, A. C., Ozcanli, M. dan Aydin, K. (2014). Determination of Effects of Various Alcohol Additions into Peanut Methyl Ester on Performance and Emission Characteristics of a Compression Ignition Engine. *Fuel*, 126, 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.037>.
- Ünlü, A. E., Arikaya, A., Altundağ, A. dan Takaç, S. (2020). Remarkable Effects of Deep Eutectic Solvents on The Esterification of Lactic Acid with Ethanol Over Amberlyst-15. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37, 1, 46–53. <https://doi.org/10.1007/S11814-019-0385-9>.

- Vanda, H., Dai, Y., Wilson, E. G., Verpoorte, R. dan Choi, Y. H. (2018). Green Solvents from Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents to Natural Deep Eutectic Solvents. *Comptes Rendus Chim.*, 21, 6, 628–638. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.04.002>.
- 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. dan 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.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.046>.
- Xiong, X., Zhang, H., Lai, S. L., Gao, J. dan Gao, L. (2020). Lignin Modified by Deep Eutectic Solvents as Green, Reusable, and Bio-Based Catalysts for Efficient Chemical Fixation of CO₂. *Reactive and Functional Polymers*, 149, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104502>.
- Younes, M., Aggett, P., Aguilar, F., Crebelli, R., Dusemund, B., Filipic, M., Frutos, M. J., Galtier, P., Gott, D., Gundert-Remy, U., Kuhnle, G. G., Leblanc, J. C., Lillegaard, I. T., Moldeus, P., Mortensen, A., Oskarsson, A., Stankovic, I., Waalkens-Berendsen, I., Woutersen, R. A., ... Lambre, C., 2017. Re-Evaluation of Mono-And Di-Glycerides of Fatty Acids (E471) As Food Additives. *EFSA Journal*, 15, 11, 1-43. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.5045>.
- Zahrina, I., Nasikin, M., Krisanti, E. dan Mulia, K. (2018). Deacidification of Palm Oil Using Betaine Monohydrate-Based Natural Deep Eutectic Solvents. *Food Chemistry*, 240, 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.132>.
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S. dan Jérôme, F. (2012). Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications. *Chemical Society Reviews*, 41, 21, 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/C2cs35178a>.
- Zhang, T., Shahbaz, K. Dan Farid, M. M., 2020. Glycerolysis of Free Fatty Acid in Vegetable Oil Deodorizer Distillate Catalyzed by Phosphonium-Based Deep Eutectic Solvent. *Renewable Energy*, 160, 363-373. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.026>.
- Zhekenov, T., Toksanbayev, N., Kazakbayeva, Z., Shah, D. dan Mjalli, F.S. (2017). Formation of Type III Deep Eutectic Solvents and Effect of Water on Their Intermolecular Interactions. *Fluid Phase Equilibria*, 441, 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.01.022>.