

## PENGARUH WAKTU DAN SUHU GLISEROLISIS TERHADAP SIFAT KIMIA MONO-DIASILGLISEROL PADA SKALA PILOT PLANT

[The Influence of Glycerolysis Time and Temperature on the Chemical Properties at Pilot Plant Scale Production of Mono-Diacylglycerol]

Arief R. Affandi<sup>1)\*</sup>, Nuri Andarwulan<sup>2,3)</sup>, dan Purwiyatno Hariyadi<sup>2,3)</sup>

<sup>1)</sup> Program Studi Teknologi Pangan, Fakultas Teknik dan Informatika, Universitas PGRI Semarang

<sup>2)</sup> Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor

<sup>3)</sup> Southeast Asian Food and Agricultural Science and Technology Center, Institut Pertanian Bogor, Bogor

Diterima 26 Juli 2017 / Disetujui 27 November 2017

### ABSTRACT

*Mono and Diacylglycerol (MDAG) is one of the food additives that can be used for stabilizing food emulsion system. MDAG is commercially manufactured through glycerolysis reaction at high temperatures and catalyzed by inorganic alkaline such as NaOH. This process results in an equilibrium mixture containing partial glycerol esters and excess of glycerol. The present study describes the effect of reaction temperature and time in a 50 kg-pilot plant production on the chemical properties of the resulting MDAG emulsifier. Fully hydrogenated palm stearin (FHPS) and NaOH were used as the substrate and catalyst, respectively. The production was conducted following a factorial experiment in a completely randomized design with two variable combinations, i.e. temperatures at 170, 180, and 185°C; and times of 120 and 180 min. Each experiment combination was conducted in two replications. The glycerolysis reaction at 180°C for 180 min produced the highest yield of MDAG, i.e. 87.2±1.41%, which comprised of 48.78±2.28% monoacylglycerol (MAG), 30.92±1.23% diacylglycerol (DAG), 4.79±0.61% triacylglycerol (TAG), 1.97±0.04% free fatty acid (FFA), and 2.35±0.05% free glycerol.*

**Keywords:** catalyst, fully hydrogenated palm stearin, glycerolysis, mono and diacylglycerol, pilot plant

### ABSTRAK

Mono dan diasilgliserol (MDAG) merupakan bahan tambahan pangan yang digunakan untuk menstabilkan sistem emulsi produk pangan. Produk MDAG komersial dapat dibuat melalui reaksi gliserolisis yang dilakukan pada suhu tinggi dengan penambahan katalis alkali anorganik, seperti NaOH. Proses ini akan menghasilkan suatu komponen berupa campuran gliserol ester dan sisa gliserol yang tidak bereaksi. Penelitian ini menjelaskan pengaruh suhu dan waktu reaksi gliserolisis yang dilakukan pada skala *pilot plant* (50 kg) terhadap beberapa sifat kimia produk emulsifier MDAG yang dihasilkan. Reaksi ini menggunakan minyak stearin terhidrogenasi sempurna sebagai substratnya dan larutan NaOH sebagai katalis. Rancangan percobaan yang digunakan adalah rancangan faktorial pola dasar Rancangan Acak Lengkap dengan kombinasi 2 faktor yaitu suhu reaksi (170, 180, dan 185°C) dan waktu reaksi (120 dan 180 menit). Setiap perlakuan dilakukan dua kali ulangan. Berdasarkan analisis ragam, hasil yang diperoleh mengindikasikan bahwa waktu reaksi memiliki pengaruh yang cukup nyata terhadap seluruh perlakuan. Proses gliserolisis yang berlangsung pada suhu reaksi 180°C dan waktu reaksi 180 menit dapat menghasilkan produk MDAG dengan nilai rendemen yang tinggi, yaitu 87,20±1,41%, yang mengandung komponen monoasilgliserol (MAG) sebesar 48,78±2,28%, DAG sebesar 30,92±1,23%, TAG sebesar 4,79±0,61%, asam lemak bebas (ALB) sebesar 1,97±0,04%, dan kandungan gliserol bebas sebesar 2,35±0,05%.

**Kata kunci:** gliserolisis, katalis, mono dan diasilgliserol, *pilot plant*, stearin terhidrogenasi sempurna

### PENDAHULUAN

Emulsifier merupakan salah satu contoh produk turunan minyak sawit yang memiliki potensi pasar yang cukup besar. Hal ini dikarenakan perkemba-

ngan produksi minyak sawit mentah *Crude Palm Oil* (CPO) yang meningkat dari tahun ke tahun. Pada tahun 2009 tercatat produksi CPO Indonesia sebesar 19.3 juta ton, dan meningkat pesat pada tahun 2013 menjadi 27.75 juta ton atau naik sebesar 43,6%, dengan rata-rata kenaikan 9,52% per tahun, serta pertumbuhan tahun 2013 terhadap 2012 adalah sebesar 6,65% (Kemenperin, 2014). Beberapa

\*Penulis Korespondensi:  
E-mail: ariefraffandi@upgris.ac.id

industri oleokimia dasar akan dikembangkan, termasuk industri emulsifier ini. Produk emulsifier memiliki banyak fungsi, yaitu (1) meningkatkan stabilitas emulsi (Sidiq *et al.*, 2013), (2) memodifikasi tekstur dan mutu organoleptik produk (Triana *et al.*, 2015), (3) sebagai bahan pengikat antara komponen lemak dengan gula pada produk pangan coklat (Gunstone *et al.*, 2013), dan lain sebagainya. Mono dan diasilgliserol (MDAG) merupakan emulsifier nabati yang telah banyak diaplikasikan pada berbagai produk pangan. Mono dan diasilgliserol dalam industri pangan biasanya digunakan sebagai emulsifier pada pengolahan margarin, mentega kacang (*peanut butter*), krimer (*creamer*), puding, roti, biskuit, dan kue-kue kering berlemak lainnya. Hasil penelitian yang dilakukan oleh Triana *et al.* (2014) menunjukkan bahwa karakteristik sensori tekstur, aroma, dan *flavor* produk bakeri yang menggunakan margarin dengan tambahan emulsifier MDAG ini mirip dengan profil roti yang menggunakan emulsifier komersial (Ekomul 95 ex Futura). Pada penelitian lainnya, Triana *et al.* (2015) menunjukkan bahwa penambahan emulsifier MDAG dalam produk donat kentang mampu memperbaiki derajat pengembangan dan mutu sensori donat dibandingkan penggunaan emulsifier komersial.

Produk MDAG dapat disintesis melalui proses gliserolisis (antara minyak dan gliserol), atau esterifikasi (antara asam lemak dan gliserol). Sebagian besar reaksi ini dapat dipercepat dengan menggunakan komponen basa anorganik atau enzim lipase (Nitbani *et al.*, 2015). Pada umumnya, MDAG dihasilkan melalui proses gliserolisis minyak atau lemak dengan gliserol menggunakan katalis alkali seperti natrium atau kalsium hidroksida. Reaksi gliserolisis merupakan salah satu bentuk reaksi interesterifikasi yang melibatkan perpindahan gugus asil yang terdapat pada gliserol dan minyak (dalam bentuk triasilgliserol). Perbedaan rasio campuran antara jumlah asam lemak (dalam triasilgliserol) dengan gliserol akan mempengaruhi kondisi kesetimbangan reaksi interesterifikasi. Selain itu, tingkat kelarutan gliserol dalam campuran juga sangat dipengaruhi oleh suhu reaksi (Gunstone *et al.*, 2013).

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mendapatkan produk emulsifier MDAG yang memiliki karakteristik yang cukup baik, di antaranya penelitian yang dilakukan oleh Kumoro (2012), telah mendapatkan produk monoasilgliserol dengan nilai rendemen 91,03% yang dibuat dari bahan minyak goreng bekas dan menggunakan katalis NaOH. Proses produksi emulsifier juga telah dilakukan oleh Ferretti *et al.* (2010) menggunakan bahan utama metil oleat dan katalis MgO yang menghasilkan produk monoasilgliserol dengan nilai rendemen sebesar 77%. Hui *et al.* (2015) telah berhasil melakukan proses gliserolisis pada suhu 200°C dengan

bahan baku minyak kedelai yang menggunakan katalis *1-butil-3-metilimidazolium imida-zolide* dan reaksi gliserolisis tersebut dapat menghasilkan produk MAG dengan rendemen 69%. Selain menggunakan katalis kimia, proses produksi MDAG juga dapat dilakukan dengan menggunakan katalis enzim lipase, seperti yang dilakukan oleh Pinyaphong *et al.* (2012) telah berhasil membuat produk monoasilgliserol dari bahan utama minyak kelapa dengan rendemen sebesar 58,35% dengan bantuan katalis enzim lipase dari tanaman pepaya. Reaksi gliserolisis dengan menggunakan katalis basa lebih banyak digunakan karena harganya relatif murah (dibandingkan dengan katalis enzim lipase) dan lebih efektif serta tidak banyak menimbulkan korosif jika dibandingkan dengan katalis asam (Kumoro, 2012). Minyak stearin terhidrogenasi sempurna *Fully Hydrogenated Palm Stearin* (FHPS) digunakan sebagai bahan utama dalam pembuatan emulsifier MDAG karena memiliki bilangan iod yang cukup rendah (sekitar 1-3) sehingga tahan terhadap reaksi oksidasi minyak. Selain itu, proses hidrogenasi yang sempurna pada minyak yang akan diolah dapat meminimalisasi terbentuknya senyawa trans dalam minyak tersebut (Gunstone *et al.*, 2013).

Penelitian ini bertujuan mengetahui proses sintesis MDAG menggunakan metode gliserolisis dengan penambahan katalis NaOH pada skala *pilot plant* (50 kg) serta untuk mengetahui karakteristik fisikokimia produk MDAG yang telah dihasilkan. Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai informasi penting dalam peningkatan skala yang lebih besar lagi yaitu skala industri.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini antara lain minyak sawit terhidrogenasi sempurna *Fully Hydrogenated Palm Stearin* (FHPS) (PT. Salim Ivomas Pratama, Indonesia) dengan nilai IV 2—3 dan monogliserida (*distilled monoglyceride*) (Rikevita Sdn Bhd, Malaysia) sebagai standar acuan penentuan komposisi gliserida.

### Sintesis mono dan diasilgliserol (MDAG) skala laboratorium

Produk emulsifier yang dibuat melalui reaksi gliserolisis ini mengacu pada kondisi proses yang telah dilakukan oleh (Chetpattananondh dan Tongurai, 2008). Proses pembuatan produk emulsifier dilakukan dengan menggunakan set unit labu leher tiga yang dirangkai dengan kondensor dan termometer dengan bahan utama minyak FHPS dan gliserol teknis. Campuran substrat yang digunakan berjumlah total 124 gr dengan rasio mol substrat 1:2,5 (minyak FHPS: gliserol) (b/b). Campuran

substrat direaksikan di dalam labu dengan perbedaan waktu reaksi, yaitu 60, 120, dan 180 menit dengan suhu reaksi sebesar  $180^{\circ}\text{C}$ . Saat reaksi gliserolisis berlangsung, hembusan (*flushing*) gas nitrogen dilakukan tiap 30 menit sekali dengan tujuan mengeluarkan uap air yang terbentuk sehingga reaksi oksidasi minyak dapat diminimalisasi. Tujuan dilakukannya sintesis MDAG skala laboratorium ini adalah untuk mengetahui waktu optimum yang dapat diterapkan pada kondisi proses produksi emulsifier MDAG skala *pilot plant*. Parameter yang dilihat adalah komposisi gliserida yang terkandung dalam produk MDAG yang dihasilkan dari masing-masing proses produksi.

### Sintesis MDAG skala *pilot plant* (50 kg)

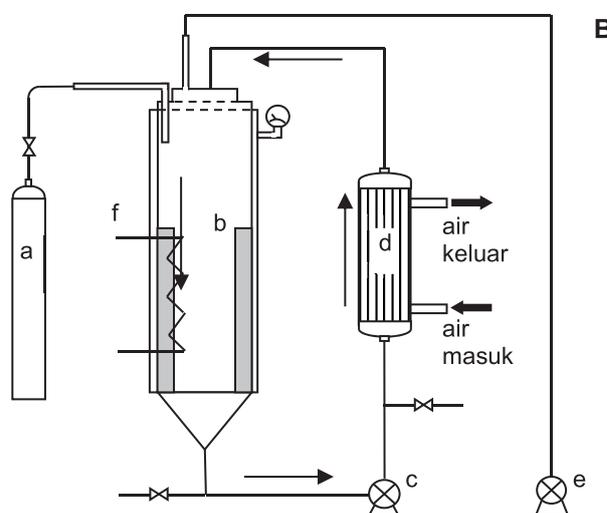
Proses produksi emulsifier MDAG skala *pilot plant* dilakukan dalam suatu rangkaian unit reaktor dengan menggunakan bantuan pompa sirkulasi untuk proses pencampuran substrat dan pompa vakum untuk menarik uap air yang terbentuk selama proses gliserolisis berlangsung. Skema unit tangki interesterifikasi ini dapat dilihat pada Gambar 1. Proses sintesis MDAG skala *pilot plant* dimulai dengan mencairkan minyak FHPS di dalam tangki penampung bahan dan dipanaskan hingga mencapai suhu  $100^{\circ}\text{C}$  kemudian minyak cair dipindahkan ke tangki utama. Setelah suhu tercapai, gliserol dimasukkan ke dalam tangki lewat kran bawah dengan menggunakan bantuan pompa vakum. Campuran dipanaskan hingga mencapai suhu reaksi gliserolisis dan selama pemanasan, hembusan (*flushing*) aliran gas  $\text{N}_2$  tetap dilakukan dengan jarak waktu 30 menit. Ketika suhu reaksi telah tercapai, katalis  $\text{NaOH}$  0,50% (v/b minyak) (Bratachem, Indonesia) dan sabun Na-stearat 0,05% (b/b minyak) (Bratachem) dimasukkan ke dalam tangki yang berisi campuran substrat kemudian dialirkan gas  $\text{N}_2$  ke dalam tangki selama 5 menit. Waktu reaksi mulai dihitung setelah mencapai suhu reaksi.

Sebelum proses netralisasi, campuran substrat harus diturunkan suhunya dengan cepat untuk menghindari terjadinya reaksi balik pada proses gliserolisis. Penelitian yang dilakukan oleh Chetpatanondh dan Tongurai (2008) menunjukkan proses gliserolisis yang dilakukan tanpa menggunakan media pendingin untuk menurunkan suhu dengan cepat ternyata menghasilkan produk emulsifier dengan kadar trigliserida yang lebih tinggi dibandingkan dengan reaksi lainnya.

Proses netralisasi dilakukan dengan menambahkan asam sitrat dan aktivasi katalis ini dilakukan selama 10 menit. Namun sebelum dilakukan proses netralisasi, suhu produk harus diturunkan dengan cepat hingga mencapai suhu  $80\text{-}85^{\circ}\text{C}$ . Proses penurunan suhu substrat dibantu dengan melakukan sirkulasi air (suhu  $10\text{-}12^{\circ}\text{C}$ ) ke dalam tabung pendingin.



A



B

Keterangan: a. Tabung gas Nitrogen, b. Tangki esterifikasi, c. Pompa sirkulasi, d. Tabung pendingin (*chiller*), e. Pompa vakum, f. pemanas listrik (Sumber gambar: *Pilot plant* minyak dan lemak SEAFast Center LPPM IPB)

Gambar 1. Unit tangki gliserolisis skala *pilot plant* (A), skema unit proses produksi MDAG skala *pilot plant* (B)

### Rancangan percobaan

Tahap sintesis MDAG skala *pilot plant* ini menggunakan rancangan percobaan faktorial dengan pola dasar rancangan acak lengkap. Faktor yang digunakan pada proses sintesis adalah suhu reaksi dan waktu reaksi. Penentuan suhu dan waktu reaksi disesuaikan dengan hasil percobaan yang diperoleh pada tahap sintesis MDAG skala laboratorium. Perlakuan yang diberikan merupakan kombinasi dari 3 kondisi suhu reaksi ( $170$ ,  $180$ , dan  $185^{\circ}\text{C}$ ) dan 2 kondisi waktu reaksi (120 dan 180 menit). Setiap variasi perlakuan dilakukan 2 kali ulangan proses. Beberapa parameter yang digunakan sebagai acuan

analisis antara lain nilai rendemen, kadar gliserida (monogliserida, digliserida, dan trigliserida), kadar asam lemak bebas, serta kadar gliserol bebas dalam produk MDAG. Pada penelitian ini, nilai rendemen merupakan hasil perbandingan berat produk yang dihasilkan dengan berat total substrat yang digunakan (minyak FHPS dan gliserol) dikalikan 100%. Analisis statistik menggunakan bantuan *software SPSS Statistic 17.0*.

Penelitian ini merupakan kegiatan lanjutan dari proses produksi MDAG skala laboratorium. Beberapa perubahan yang dilakukan antara lain skala produksi, dari jumlah substrat 120 g menjadi 50 kg, penggunaan tangki gliserolisis dengan kapasitas 100 L dengan tambahan pompa sirkulasi untuk membantu proses pencampuran substrat. Penelitian pendahuluan diperlukan untuk mengetahui pengaruh perubahan proses produksi MDAG ini baik secara fisik dan mekanik.

#### **Analisis komposisi gliserida (monoasilgliserol (MAG), diasilgliserol (DAG), dan triasilgliserol (TAG))**

Analisis komposisi gliserida (monoasilgliserol (MAG), diasilgliserol (DAG), dan triasilgliserol (TAG)) dalam produk emulsifier mengacu pada metode AOCS Official Method Cd 11b-91 (2003) yang telah dimodifikasi. Peralatan yang digunakan untuk analisis fraksi gliserida produk MDAG adalah kromatografi gas detektor FID (Hewlett Packard 6890 series, Amerika Serikat) dengan tipe kolom DB-5HT dengan panjang kolom 15 meter, ID 0,32 mm dan ketebalan film 0,1  $\mu\text{m}$  (Agilent, California, Amerika Serikat), syringe ukuran 1  $\mu\text{l}$ , dan peralatan gelas lainnya. Analisis dimulai dengan melarutkan 25 mg sampel dengan pelarut *N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide* (BSTFA) (Sigma-Aldrich, Amerika Serikat) sebanyak 10  $\mu\text{L}$  dan *Trimethylchlorosilane* (TMCS) (Merck, Jerman) sebanyak 50  $\mu\text{L}$  di dalam tabung reaksi kecil. Tabung reaksi kemudian ditutup rapat dan diputar dengan *vortex*. Campuran tersebut didiamkan selama 10 menit pada suhu 30°C. Setelah itu, ditambahkan larutan heptan (Merck) sebanyak 2 mL dan didiamkan selama 30 menit. Setelah 30 menit, sampel harus segera diinjeksikan ke dalam alat kromatografi gas. Perhitungan persentase masing-masing fraksi gliserida didasarkan pada jumlah total luas area yang terdeteksi dalam kromatogram.

#### **Analisis kadar asam lemak bebas (ALB)**

Analisis kadar asam lemak bebas (ALB) mengacu pada metode AOCS Official Method Ca 5a-40 (1998) yaitu dengan cara menimbang sampel sebanyak 5 g dalam erlenmeyer (ukuran 300 mL) kemudian dipanaskan hingga seluruhnya mencair.

Sampel yang telah cair ditambah dengan etanol 95% netral dan indikator fenoftalein sebanyak 2 mL. Kemudian larutan dititrasi dengan larutan NaOH 0,2 N yang telah distandarisasi sampai terbentuk warna merah muda selama lebih kurang 30 detik.

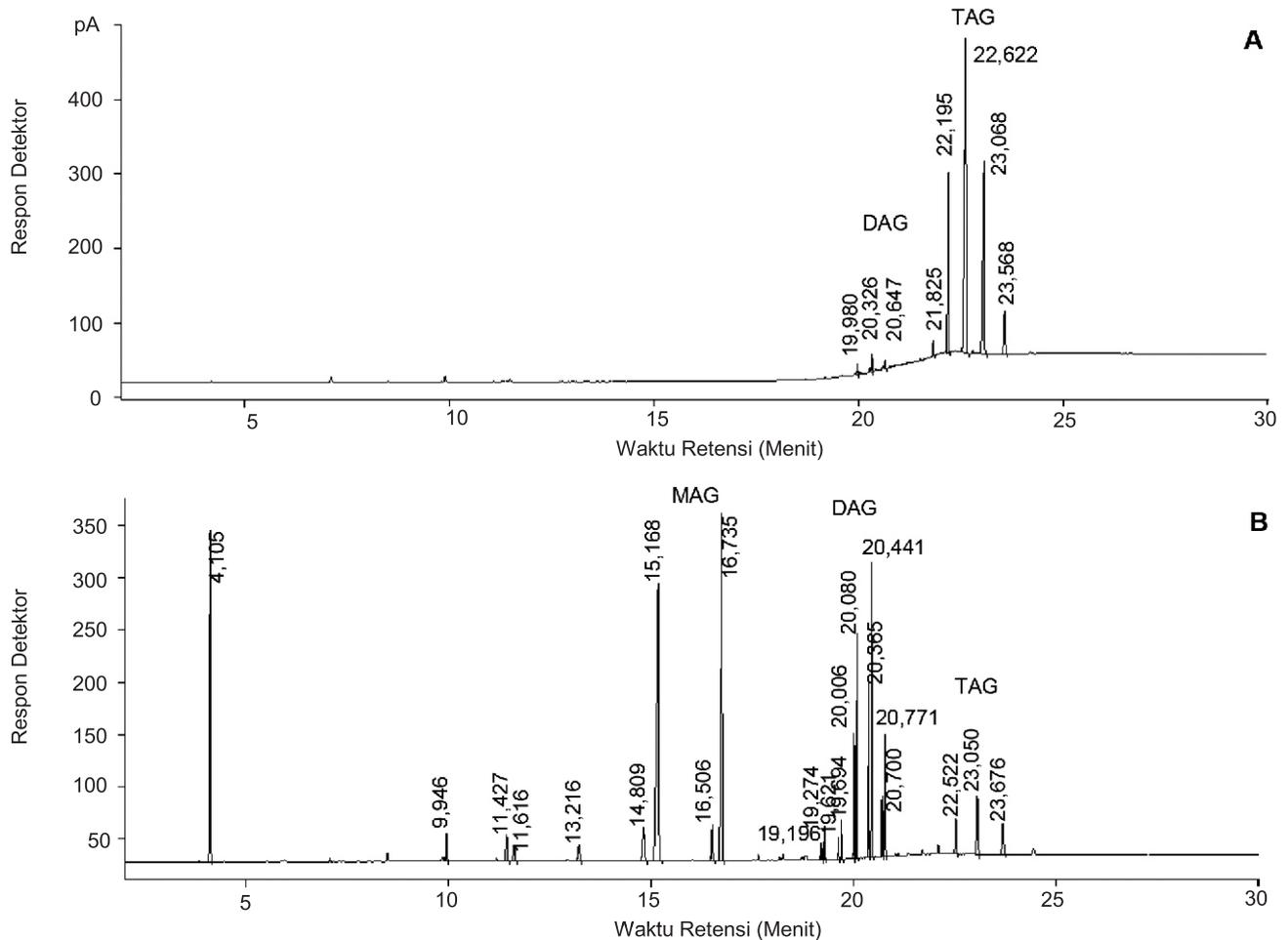
#### **Analisis kandungan gliserol bebas**

Analisis kandungan gliserol bebas pada produk emulsifier yang dihasilkan mengacu pada metode AOCS Official Method Da 23-56 (1997) yaitu dengan cara menimbang sebanyak 2,5 g sampel dalam gelas kimia 50 mL kemudian dicairkan di atas penangas (*hotplate*). Sampel dipindahkan ke dalam labu ukur 250 mL dengan penambahan pelarut kloroform (Merck) sebanyak 22,5 mL. Sebanyak 125 mL air akuades ditambahkan ke dalam labu ukur kemudian labu ditutup. Campuran dalam labu dikocok dengan kuat selama kurang lebih 1 menit. Setelah dikocok, ditambahkan air akuades hingga tanda tera. Campuran didiamkan beberapa menit hingga terbentuk dua lapisan. Fase air yang berada pada bagian atas dipipet sebanyak 25 mL ke dalam erlenmeyer 250 mL, kemudian ditambahkan asam periodat (Merck) sebanyak 12,5 mL. Labu erlenmeyer dalam keadaan tertutup lapisan aluminium. Larutan KI 15% (Merck) ditambahkan ke dalam labu kemudian didiamkan selama kurang lebih 1 menit. Ditambahkan sebanyak 100 mL air akuades ke dalam labu erlenmeyer. Campuran dititrasi dengan menggunakan larutan natrium tiosulfat 0,1 N (Merck) hingga warna terbentuk warna kuning. Indikator pati ditambahkan sebanyak 2 mL kemudian dititrasi kembali hingga warna biru menghilang.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **Hasil sintesis MDAG skala laboratorium**

Analisis hasil sintesis emulsifier MDAG yang dilakukan pada skala laboratorium dapat dilakukan setelah membandingkan antarproduk dengan waktu reaksi yang berbeda. Hasil analisis dengan menggunakan kromatografi gas berupa kromatogram menunjukkan adanya perubahan komponen gliserida yang terjadi pada bahan utama (minyak FHPS) yang didominasi oleh komponen triasilgliserol menjadi komponen monoasilgliserol dan diasilgliserol (dan beberapa komponen lainnya) (Gambar 2). Perubahan komposisi ini merupakan hasil pertukaran gugus ester yang terdapat pada minyak dan gliserol yang digunakan dalam proses gliserolisis. Beberapa gugus ester asam lemak yang terkandung dalam minyak akan terpisah dari trigliserida kemudian berinteraksi dengan gliserol menghasilkan komponen-komponen seperti monoasilgliserol, diasilgliserol, serta asam lemak bebas.



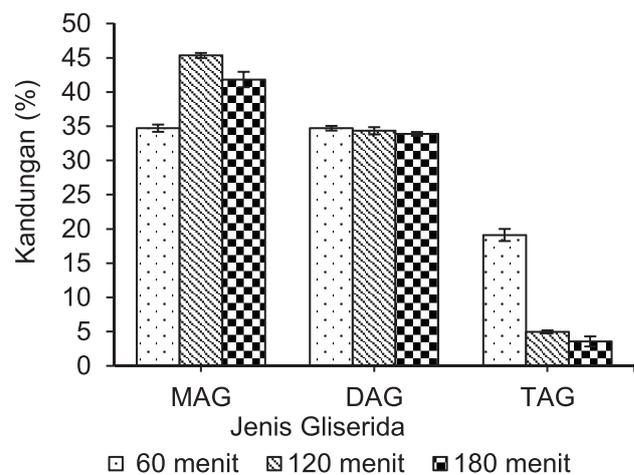
Gambar 2. Kromatogram komposisi gliserida (A) minyak FHPS, dan (B) produk MDAG hasil reaksi gliserolisis

Berdasarkan hasil pengamatan yang telah dilakukan selama 180 menit, diketahui terjadi peningkatan kandungan MAG seiring dengan bertambahnya waktu reaksi dan mencapai kondisi maksimum dengan nilai  $45,34 \pm 0,37\%$  pada waktu reaksi 120 menit. Proses gliserolisis yang dilakukan dengan waktu reaksi 180 menit menghasilkan kandungan MAG yang hampir sama dengan proses yang menggunakan waktu reaksi 120 menit (Gambar 3). Hal ini dikarenakan proses gliserolisis telah mencapai kondisi kesetimbangan sehingga perubahan kandungan MAG tidak terlalu signifikan (Kumoro, 2012). Kondisi ini menunjukkan bahwa proses interesterifikasi yang terjadi di dalam substrat tidak banyak terjadi dan cenderung mengalami penurunan aktivitas katalis.

#### Hasil sintesis MDAG skala *pilot plant*

Kondisi reaksi gliserolisis yang telah didapatkan dari ujicoba skala laboratorium digunakan sebagai acuan proses produksi emulsifier MDAG skala *pilot plant*, yaitu suhu reaksi  $180^\circ\text{C}$  dan waktu 120 menit. Data yang dihasilkan dari tahapan pendahuluan ini menunjukkan adanya perbedaan hasil reaksi glise-

rolisis yang dilakukan pada skala laboratorium dan *pilot plant* dengan kondisi reaksi yang sama yaitu suhu  $180^\circ\text{C}$  dan waktu 120 menit (Tabel 1).



Gambar 3. Perubahan komposisi gliserida produk MDAG skala laboratorium berdasarkan waktu reaksi gliserolisis yang dilakukan pada suhu reaksi  $180^\circ\text{C}$

Tabel 1. Perbandingan hasil reaksi gliserolisis yang dilakukan pada skala laboratorium dan *pilot plant*

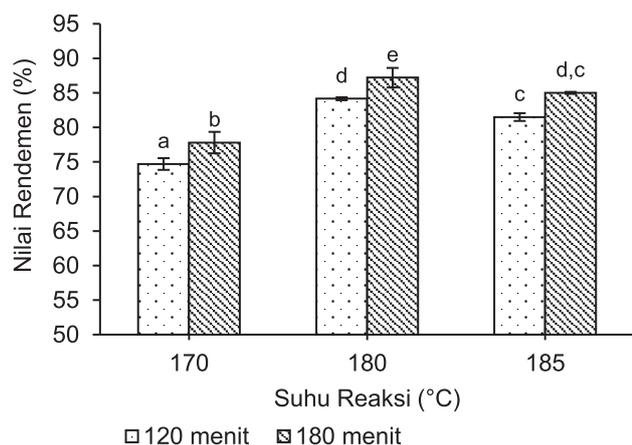
Kondisi	Suhu (°C)	Waktu (menit)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Laboratorium	180	120	45,34±0,37	34,34±0,53	4,97±0,21
<i>Pilot plant</i> (produk akhir)	180	120	42,34±0,54	31,71±0,99	11,35±0,05
<i>Pilot plant</i> (produk akhir)	180	180	45,76±0,05	28,93±0,17	5,49±0,54

Keterangan: monoasilgliserol (MAG), diasilgliserol (DAG), triasilgliserol (TAG)

Penurunan kandungan MAG pada proses produksi skala *pilot plant* disebabkan adanya perbedaan mekanisme pencampuran dan tingkat homogenitas campuran saat di dalam tangki pemanasan. Dengan demikian, untuk meningkatkan kembali kandungan MAG, waktu reaksi gliserolisis skala *pilot plant* ditingkatkan menjadi 180 menit dan reaksi ini mampu menghasilkan produk emulsifier dengan nilai MAG sebesar 45,76±0,05%.

### Perubahan nilai rendemen

Perhitungan nilai rendemen dalam suatu proses produksi merupakan salah satu parameter penting yang harus diamati. Gambar 4 menunjukkan bahwa perlakuan dengan kondisi reaksi suhu 180°C dan waktu 180 menit memberikan nilai rendemen yang paling besar diantara semua perlakuan reaksi dengan kisaran nilai 87,20±1,41%. Hasil analisis uji lanjut Duncan menunjukkan perbedaan yang cukup signifikan antarperlakuan. Perbedaan waktu reaksi gliserolisis yang dilakukan pada suhu reaksi 185°C ternyata tidak terlalu banyak mengubah nilai rendemen (Gambar 4) dikarenakan reaksi ini telah mencapai kondisi yang setimbang. Kondisi ini menyebabkan molekul masing-masing substrat tidak banyak mengalami perubahan di dalam tangki.



Gambar 4. Perbandingan nilai rendemen produk emulsifier MDAG skala *pilot plant* dengan perubahan suhu dan waktu reaksi. Notasi huruf yang berbeda menunjukkan pengaruh berbeda nyata pada Uji lanjut Duncan dengan taraf signifikansi 5%

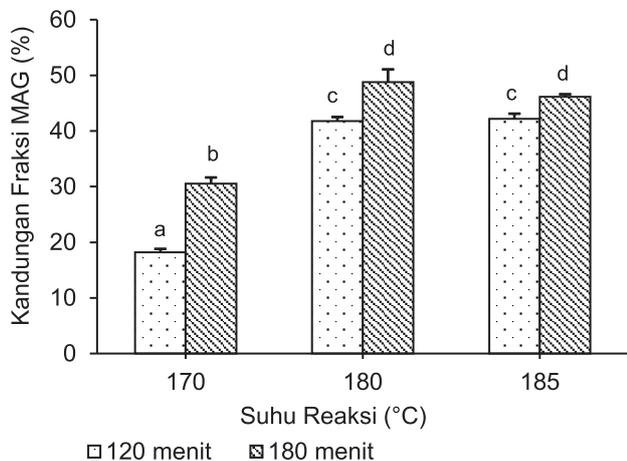
Hasil perhitungan rendemen pada penelitian ini menunjukkan terjadi peningkatan nilai rendemen dengan bertambahnya waktu reaksi. Dengan demikian, waktu reaksi sangat berpengaruh nyata terhadap reaksi gliserolisis. Reaksi ini akan mencapai nilai maksimum pada kondisi tertentu (kondisi keseimbangan) dan ada kemungkinan terjadi perubahan komposisi fraksi gliserida dengan bertambahnya waktu reaksi. Namun perlu diketahui bahwa, reaksi gliserolisis merupakan reaksi kimia yang bersifat dapat berubah ke bentuk awal (*reversible*). Penelitian yang dilakukan oleh Chetpattananondh dan Tongurai (2008) menunjukkan adanya pembentukan kembali triasilgliserol (TAG) dalam jumlah yang cukup signifikan saat proses penurunan suhu berlangsung dalam waktu yang cukup lama (terjadi reaksi balik). Proses gliserolisis yang terjadi pada suhu 170°C belum terjadi secara sempurna sehingga masih banyak terdapat gliserol yang tidak bereaksi pada akhir proses.

### Perubahan komposisi monoasilgliserol (MAG)

Reaksi yang menggunakan suhu reaksi 180 dan 185°C memiliki kecepatan pembentukan fraksi MAG yang hampir sama (Gambar 5). Berdasarkan hasil analisis uji lanjut Duncan, diketahui bahwa kandungan MAG dari hasil reaksi gliserolisis yang dilakukan pada suhu reaksi 180°C (48,78±2,28%) tidak berbeda nyata ( $P < 0,05$ ) dengan hasil reaksi gliserolisis yang dilakukan dengan menggunakan suhu 185°C pada waktu reaksi 180 menit (46,16±0,44%). Hal ini juga dijelaskan oleh Chetpattananondh dan Tongurai (2008), bahwa perlakuan pada suhu tinggi tidak terlalu signifikan pengaruhnya terhadap komposisi produk. Pada penelitian yang telah dilakukan, mereka menemukan bahwa perlakuan pada suhu 200°C tidak berbeda nyata dengan perlakuan pada suhu 230°C.

Perbedaan nyata terlihat pada hasil reaksi gliserolisis yang menggunakan suhu 170°C dengan kedua reaksi lainnya (waktu reaksi sama). Hal ini dikarenakan penggunaan suhu reaksi 170°C belum mampu meningkatkan homogenitas substrat sehingga interaksi antarsubstrat tidak berjalan dengan mudah. Peningkatan suhu reaksi akan meningkatkan laju perubahan molekul. Ketika terjadi kenaikan suhu reaksi, atom dan molekul akan memperoleh energi kinetik yang lebih besar sehingga terjadi tumbukan antarmolekul yang lebih banyak dan menyebabkan ikatan antarmolekul lebih mudah putus

(Okullo dan Temu, 2015). Hal ini juga diungkapkan oleh Zhong *et al.* (2013) yang menyatakan bahwa suhu tinggi tidak hanya menyebabkan minyak dan gliserol dapat tercampur dengan baik, namun juga membantu katalis membentuk alkoksida.



Gambar 5. Perubahan komposisi kadar MAG skala *pilot plant* pada berbagai suhu dan waktu reaksi gliserolisis. Notasi huruf yang berbeda menunjukkan pengaruh berbeda nyata pada Uji lanjut Duncan dengan taraf signifikansi 5%

Monoasilgliserol merupakan tujuan utama dalam reaksi gliserolisis yang dilakukan pada penelitian ini. Minyak, dalam bentuk TAG, akan bereaksi dengan gliserol sehingga menghasilkan senyawa monogliserida dan digliserida. Menurut Solaesa *et al.* (2016), saat reaksi gliserolisis yang dilakukan pada minyak ikan sardin (dengan katalis enzim lipase), kecepatan reaksi pembentukan MAG lebih tinggi dibandingkan DAG dan asam lemak bebas (ALB). Reaksi gliserolisis antara minyak (dalam bentuk trigliserida) dengan gliserol yang dilakukan dengan katalis kimia umumnya dilakukan dengan penambahan katalis alkali pada suhu yang relatif cukup tinggi yaitu kisaran 220-250°C (Noureddini *et al.*, 2004). Suhu reaksi gliserolisis ini dapat diturunkan pada kisaran 70-100°C dengan penambahan pelarut n-butanol pada campuran substrat (Anggoro dan Budi, 2008). Tahapan reaksi gliserolisis yang terjadi pada minyak tersebut adalah sebagai berikut (Dijkstra, 2008):

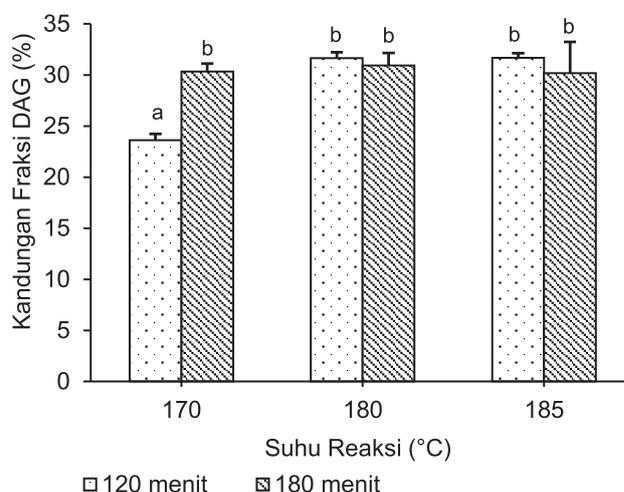
Gliserol + NaOH → sodium gliserolat + air

Trigliserida (TAG) + sodium gliserolat → sodium diasilgliserida + monoasilgliserol (MAG)

#### Perubahan komposisi diasilgliserol (DAG)

Hasil analisis uji lanjut Duncan menunjukkan bahwa perbedaan yang cukup signifikan hanya

terdapat pada reaksi gliserolisis dengan suhu reaksi 170°C dengan waktu reaksi 120 menit. Pada Gambar 6 terlihat bahwa kandungan DAG pada perlakuan dengan suhu 170°C masih mengalami peningkatan pada menit ke-180, namun pada perlakuan suhu 180 dan 185°C terlihat adanya penurunan kandungan fraksi DAG meskipun tidak terlalu signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu 170°C, DAG masih aktif terbentuk baik pada menit ke-120 dan 180, sedangkan pada suhu lainnya (180 dan 185°C), konsentrasi DAG telah mencapai titik keseimbangan sehingga kandungannya tidak terlalu banyak berubah dan cenderung akan mengalami penurunan. Kandungan DAG yang terbentuk selama proses produksi MDAG skala *pilot plant* ini berkisar 30-32%.

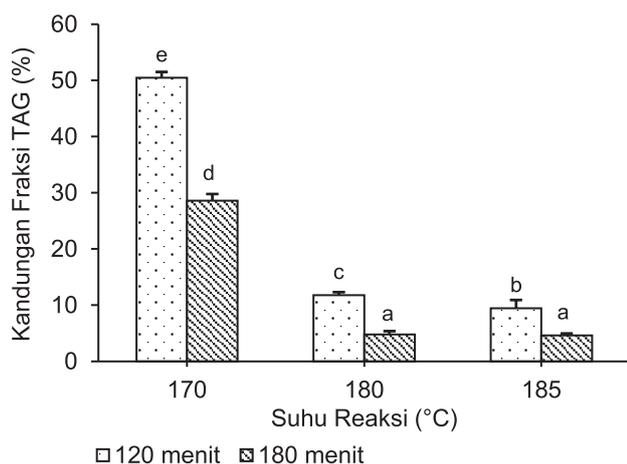


Gambar 6. Perubahan komposisi kadar DAG skala *pilot plant* pada berbagai suhu dan waktu reaksi gliserolisis. Notasi huruf yang berbeda menunjukkan pengaruh berbeda nyata pada Uji lanjut Duncan dengan taraf signifikansi 5%

Pada proses gliserolisis, kandungan DAG akan meningkat seiring dengan kadar MAG yang terbentuk selama proses gliserolisis. Kandungan DAG yang terbentuk akan mengalami penurunan setelah mencapai titik maksimum, sama seperti MAG. Keadaan ini juga dipengaruhi oleh perlakuan suhu yang diberikan. Pada penelitian yang dilakukan oleh Noureddini *et al.* (2004) juga didapatkan kandungan fraksi DAG dalam produk hasil gliserolisisnya pada kisaran nilai yang hampir sama yaitu sekitar 38%. Kandungan DAG pada proses gliserolisis yang dilakukan pada suhu 180 dan 185°C akan mengalami penurunan seiring dengan waktu reaksi yang bertambah. Katalis akan bekerja pada gugus ester asam lemak yang masih terdapat pada diasilgliserol dan mencoba mengubahnya menjadi monoasilgliserol hingga tercapai kondisi kesetimbangan.

### Perubahan komposisi triasilgliserol (TAG)

Hasil Anova menunjukkan bahwa waktu reaksi memiliki pengaruh yang signifikan terhadap hasil konversi TAG pada setiap suhu reaksi. Perbedaan suhu reaksi akan mempengaruhi jumlah tumbukan yang terjadi antarmolekul TAG dengan gliserol pada proses gliserolisis. Suhu yang semakin tinggi akan memberikan suplai energi yang besar pula sehingga peluang terjadinya tumbukan akan semakin banyak pula. Kandungan TAG pada perlakuan suhu 180°C ( $4,79 \pm 0,61\%$ ) dan 185°C ( $4,64 \pm 0,32\%$ ) terdeteksi dalam jumlah yang sedikit dikarenakan telah terkonversi menjadi MAG dan DAG dalam jumlah yang cukup banyak (Gambar 7). Berdasarkan hasil analisis uji lanjut Duncan, perbedaan kandungan TAG yang tidak terlalu signifikan hanya terdapat pada reaksi gliserolisis yang menggunakan suhu reaksi 180 dan 185°C pada waktu reaksi yang sama, yaitu 180 menit. Hal ini dikarenakan telah tercapainya kondisi setimbang dalam reaksi gliserolisis sehingga molekul TAG tidak banyak mengalami perubahan kuantitas.



Gambar 7. Perubahan komposisi kadar TAG skala *pilot plant* pada berbagai suhu dan waktu reaksi gliserolisis. Notasi huruf yang berbeda menunjukkan pengaruh berbeda nyata pada Uji lanjut Duncan dengan taraf signifikansi 5%

Mekanisme reaksi gliserolisis yang melibatkan perpindahan gugus ester asam lemak pada minyak (trigliserida) dan gliserol akan menyebabkan terjadinya perubahan komposisi fraksi gliserida pada hasil akhir reaksi. Pembentukan fraksi MAG dan DAG merupakan hasil konversi TAG selama proses gliserolisis. Menurut Chetpattananondh dan Tongurai (2007), penurunan suhu reaksi akan mempengaruhi kelarutan dari gliserol dalam campuran dan apabila reaksi gliserolisis masih aktif maka akan terjadi proses reaksi balik dan akan menurunkan hasil monogliserida. Reaksi balik dalam reaksi transesterifikasi ini akan meningkatkan kembali kadar TAG dalam campuran.

### Perubahan nilai asam lemak bebas dan gliserol bebas

Berdasarkan hasil analisis ALB diketahui bahwa kandungan ALB pada perlakuan suhu 180°C dan waktu reaksi 180 menit memiliki kadar ALB yang paling kecil dibandingkan perlakuan lainnya, yaitu sekitar  $1,97 \pm 0,04\%$  (Gambar 8A). Faktor suhu dan waktu reaksi tidak terlalu berpengaruh pada perubahan ALB pada produk yang dihasilkan. Berdasarkan hasil analisis uji lanjut Duncan, waktu reaksi yang dapat menghasilkan perbedaan yang cukup nyata hanya terjadi pada reaksi gliserolisis dengan suhu reaksi 180°C dengan waktu reaksi 120 dan 180 menit dikarenakan pada suhu ini, reaksi gliserolisis masih mengalami perubahan molekul pada menit ke-120 dan mencapai kesetimbangan pada menit ke-180 (sebagian besar molekul asam lemak bebas sudah terikat pada gliserol).

Keberadaan asam lemak bebas di dalam proses produksi MDAG tidak dapat dihindari dikarenakan pada saat reaksi berlangsung terjadi pelepasan gugus asil asam lemak yang terdapat pada trigliserida. Keberadaan air yang terdapat pada larutan NaOH yang digunakan sebagai katalis berperan dalam proses terlepasnya asam lemak dari trigliserida dengan mekanisme hidrolisis. Kandungan air dalam minyak dapat menyebabkan kerusakan minyak secara hidrolisis dan akan dipercepat dengan adanya suatu katalis dalam minyak yang nantinya akan menghasilkan asam lemak bebas dan gliserol (Antia *et al.*, 2012). Menurut Nouredini *et al.* (2004), mekanisme proses hidrolisis pada minyak yang menghasilkan asam lemak bebas (ALB) adalah sebagai berikut:



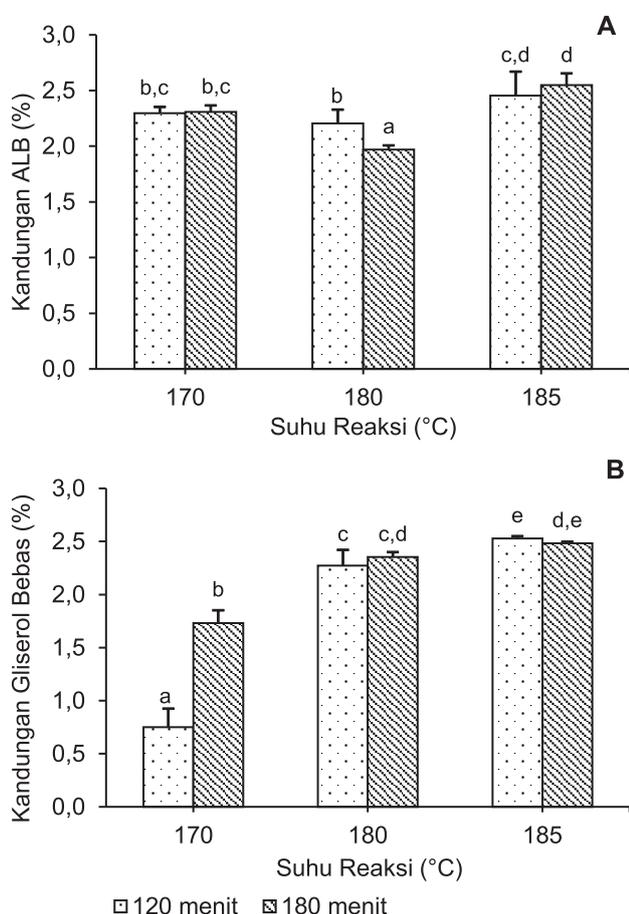
Reaksi keseluruhan pembentukan asam lemak bebas menjadi:



Persamaan reaksi di atas menunjukkan bahwa fraksi DAG dan MAG juga terlibat dalam proses terbentuknya ALB.

Homogenitas substrat dan tingkat kereaktifan katalis pada suhu tertentu sangat mempengaruhi hasil reaksi yang terjadi. Menurut Brei *et al.* (2012), rendahnya daya solubilitas gliserol dalam minyak dapat menghambat efektivitas reaksi gliserolisis. Tingkat solubilitas gliserol akan mengalami peningkatan jika dipanaskan pada suhu 240-250°C. Semakin tinggi tingkat solubilitas gliserol dalam fase

trigliserida, akan semakin besar pula tingkat esterifikasi yang terjadi. Hal ini terlihat pada hasil analisis mengenai kadar gliserol bebas yang terkandung di dalam produk MDAG akhir. Hasil analisis uji lanjut Duncan menunjukkan perbedaan yang cukup signifikan hanya terjadi pada reaksi gliserolisis dengan suhu reaksi 170°C (Gambar 8B). Pada perlakuan dengan suhu 170°C dan waktu reaksi 180 menit, produk yang dihasilkan hanya mengandung gliserol bebas 1,73±0,12%, sedangkan produk dengan perlakuan suhu 180 dan 185°C memiliki kadar gliserol bebas yang lebih tinggi, masing-masing bernilai 2,35±0,05% dan 2,48±0,01% (Gambar 8B). Kandungan fraksi MAG dan DAG yang cukup tinggi pada produk ini juga berpengaruh terhadap kadar gliserol bebas yang terlarut dalam produk. Kedua fraksi tersebut mampu berikatan dengan gugus hidroksil pada gliserol sehingga dapat meningkatkan kelarutannya di dalam produk.



Gambar 8. Perbandingan kadar (A) ALB dan gliserol bebas produk MDAG skala *pilot plant* pada berbagai suhu dan waktu reaksi (B). Notasi huruf yang berbeda menunjukkan pengaruh berbeda nyata pada Uji lanjut Duncan dengan taraf signifikansi 5%

## KESIMPULAN

Minyak FHPS dapat diubah menjadi produk MDAG melalui proses gliserolisis yang menggunakan katalis NaOH (0,5% v/b minyak), dengan rasio mol substrat 1:2,5 (minyak:gliserol). Berdasarkan hasil optimasi proses gliserolisis didapatkan kondisi reaksi terbaik yaitu proses produksi dengan suhu reaksi 180°C dalam waktu 180 menit. Proses produksi tersebut mampu menghasilkan rendemen produk terbaik dibandingkan jenis perlakuan lainnya, yaitu sebesar 87,2±1,41%. Produk yang dihasilkan dari proses ini memiliki karakteristik sebagai berikut: kandungan fraksi MAG 48,78±2,28%, DAG 30,92±1,23%, TAG 4,79±0,61%, kadar ALB 1,97±0,04%, dan kandungan gliserol bebas 2,35±0,05%.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada pihak Southeast Asian Food and Agricultural Science and Technology (SEAFAST) Center LPPM IPB yang telah memberikan dukungan dalam bentuk dana dan penyediaan fasilitas penelitian.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anggoro DD, Budi FS. 2008. Proses gliserolisis minyak kelapa sawit menjadi mono dan diacyl gliserol dengan pelarut N-butanol dan katalis MgO. *Reaktor 12*: 22-28. DOI: 10.14710/reaktor.12.1.22-28.
- Antia OO, Akpabio EJ, Offiong A. 2012. Investigation into the kinetics of palm kernel oil hydrolysis. *Indian J Sci Technol* 5: 3623-3629
- [AOCS] American Oil Chemists Society. 1997. AOCS Official Method Da 23-56. Free Glycerol. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 5<sup>th</sup> Ed. AOCS Press, USA
- [AOCS] American Oil Chemists Society. 1998. AOCS Official Method Ca 5a-40. Free Fatty Acids. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 5<sup>th</sup> Ed. AOCS Press, USA.
- [AOCS] American Oil Chemists Society. 2003. AOCS Official Method Cd 8-53. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 5<sup>th</sup> Ed. AOCS Press, USA.
- Brei V, Starukh G, Levytska S, Shistka D. 2012. Study of a continuous process of glycerolysis of rapeseed oil with the solid base catalysts. *Chem Technol* 6: 89-94.
- Chetpattananondh P, Tongurai C. 2008. Synthesis of high purity monoglycerides from crude glycerol and palm stearin. *Songklanakarin J Sci*

- Technol 30: 515–521.
- Dijkstra AJ. 2008. Revisiting the mechanisms of low-temperature, base-catalysed ester interchange reactions. *Oilseed Fats Crop Lip* 15: 208–212 DOI: 10.1051/ocl.2008.0200.
- Ferretti CA, Soldano A, Apesteguía CR, Cosimo JI. 2010. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid – base catalysts. *Chem Eng J* 161: 346–354. DOI: 10.1016/j.cej.2009.07.041.
- Gunstone FD, Harwood JL, Dijkstra AJ. 2013. *The Lipid Handbook*. 3<sup>rd</sup> Ed. 323-327. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Hui L, Zhe Z, Weiyu F, Wenyao C, Guozhi N, Zhaomin L. 2015. Monoacylglycerol synthesis by glycerolysis of soybean oil using alkaline ionic liquid. *Ind Eng Chem Res* 54: 4923–4928. DOI: 10.1021/ie5049548.
- [Kemenperin] Kementerian Perindustrian. 2014. Profil industri oleokimia dasar dan biodiesel. <http://www.kemenperin.go.id/download/7546/Pr ofil-Industri-Oleokimia-Dasar-dan-Biodiesel>. [27 November 2017].
- Kumoro AC. 2012. Experimental and modeling studies of the reaction kinetics of alkaline-catalyzed used frying oil glycerolysis using isopropyl alcohol as a reaction solvent. *Res J Appl Sci Eng Technol* 4: 869–876.
- Nitbani FO, Juminaa, Siswanta D, Solikhah EN. 2015. Reaction path synthesis of monoacylglycerol from fat and oils. *Int J Pharm Sci Rev Res* 35: 126–136.
- Nouredini H, Harkey DW, Gustman MR. 2004. A continuous process for the glycerolysis of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 87: 203-207. DOI: 10.1007/s11746-004-0882-y.
- Okullo AA, Temu AK. 2015. Modelling The kinetic s of jatropha oil transesterification. *Energy Power Eng* 7: 135-143. DOI: 10.4236/epe.2015.74013.
- Pinyaphong P, Sriburi P, Phutrakul S. 2012. Synthesis of monoacylglycerol from glycerolysis of crude glycerol with coconut oil catalyzed by carica papaya lipase. *Int J Chem Mol Nuclear, Materials Metallurgical Eng* 6: 926–931.
- Sidiq SL, Fatimah F, Sangi MS. 2013. Pengaruh penambahan emulsifier dan stabilizer terhadap kualitas santan kelapa. *J MIPA Unsrat* 2: 79-83.
- Solaesa ÁG, Sanz MT, Beltrán S, Melgosa R. 2016. Kinetic study and kinetic parameters of lipase-catalyzed glycerolysis of sardine oil in a homogeneous medium. *Chinese J Catal* 37: 596–606. DOI: 10.1016/S1872-2067(15)61040-3.
- Triana RN, Andarwulan N, Affandi AR, Nur RC. 2015. Karakteristik sensori donat dengan penambahan emulsifier monodiasilgliserol dari *fully hydrogenated palm stearin*. *J Mutu Pangan* 2: 34–40.
- Triana RN, Andarwulan N, Affandi AR, Wincy, Kemenady E. 2014. Aplikasi mono-diasilgliserol dari fully hydrogenated palm kernel oil sebagai emulsifier untuk margarin. *J Mutu Pangan* 1: 137–144.
- Zhong N, Li L, Xu X, Cheong L.-Z, Xu Z, Li B. 2013. High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis. *Eur J Lipid Sci Technol* 115: 684–690. DOI: 10.1002/ejlt.201200377.