

SINTESIS MONO-DIASILGLISEROL BERBASIS GLISEROL DAN PALM FATTY ACID DISTILLATE

(SYNTHESIS OF MONO-DIACYLGLYCEROL BASED GLYCEROL AND PALM FATTY ACID DISTILLATE)

Irma Rumondang¹, Dwi Setyaningsih^{2,3} dan Atika Hermanda²

¹⁾ Balai Besar Kimia dan Kemasan, Kementerian Perindustrian RI

²⁾ Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor, Bogor

³⁾ *Surfactant and Bioenergy Research Center (SBRC)*, Institut Pertanian Bogor, Bogor

E-mail : irma-r@kemenperin.go.id

Received: 9 Februari 2016; revised: 29 Februari 2016; accepted: 22 Maret 2016

ABSTRAK

Mono-diasilgliserol (M-DAG) adalah jenis emulsifier yang banyak digunakan dalam industri pangan maupun non-pangan. M-DAG dapat dihasilkan dari proses esterifikasi. Pada penelitian ini bahan baku yang digunakan yaitu gliserol hasil samping industri biodiesel dan *palm fatty acid distillate (PFAD)* hasil samping industri minyak goreng. Penelitian ini bertujuan menentukan suhu dan rasio molar antara gliserol dan *PFAD* yang terbaik dalam menghasilkan M-DAG. Variasi yang digunakan adalah variasi suhu sebesar 150°C dan 160°C serta variasi rasio molar gliserol : *PFAD* sebesar 1:2, 1:3 dan 1:4. Karakterisasi yang dilakukan meliputi uji warna, komposisi M-DAG dengan kromatografi lapis tipis, stabilitas emulsi, pH dan titik leleh. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada suhu 150°C menghasilkan rendemen sebesar 74%, sedangkan pada suhu 160°C didapatkan nilai stabilitas emulsi mencapai 72% dengan kadar ALB 39%. Pada rasio molar 1:2 menghasilkan tingkat kecerahan M-DAG sebesar 82.57.

Kata kunci: Gliserol, *PFAD*, Mono-diasilgliserol

ABSTRACT

Mono-diacylglycerol (MDAG) is an emulsifier which is widely used in Industry of food and non-food. M-DAG can be produced from esterification. In this study, The raw material used are glycerol byproduct of the biodiesel industry and palm fatty acid distillate (PFAD) byproduct of cooking Oil Industry. This study aimed to determine the best temperature and molar ratio of glycerol and PFAD for producing M-DAG. Variation of the composition of temperature used were 150°C and 160°C with variation of the molar ratio of glycerol : PFAD used were 1:2, 1:3, and 1:4. The samples were characterized by color, the composition of M-DAG by thin layer chromatography, stability of emulsion, pH and the melting point. The result showed that at the temperature of 150°C produce a yield of 74%, while, at the temperature of 160°C obtained emulsion stability value reached 72% with 39% FFA content. Sample with a molar ratio of 1:2 produced M-DAG with brightness level value of 82.57.

Key words: *Glycerol, PFAD, Mono-diacylglycerol*

PENDAHULUAN

Jumlah produksi biodiesel di Indonesia terus meningkat dari tahun ke tahun untuk memenuhi kebutuhan energi manusia. Biodiesel dihasilkan dari reaksi trigliserida dan metanol sehingga diperoleh biodiesel dan hasil samping berupa gliserol. Biodiesel di Indonesia diproduksi hingga mencapai 1,24 juta ton pada tahun 2010. Jumlah produksi biodiesel tersebut diperkirakan dapat menghasilkan gliserol lebih dari 248 ribu

ton pertahun. Gliserol hasil samping biodiesel dapat dimanfaatkan sebagai produk yang memiliki nilai tambah.

Sebagian besar minyak goreng di Indonesia dihasilkan dari minyak kelapa sawit. Proses pemurnian minyak kelapa sawit menghasilkan produk samping berupa *palm fatty acid distillate (PFAD)* dengan jumlah 2,5%-3,5% dari bobot produksi tergantung pada kandungan

asam lemak bebas bahan baku *crude palm oil* (Buana *et al* 2003). *PFAD* yang dihasilkan diolah kembali sebagai bahan baku deterjen krim. *PFAD* mengandung asam lemak bebas (ALB) sekitar 81,7%, gliserol 14,4%, squalene 0,8%, vitamin E 0,5%, sterol 0,45%, dan lain-lain 2,2% (Hambali *et al* 2007). Guna memaksimalkan pemanfaatan gliserol dan *PFAD*, maka perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang cara pengolahannya. Salah satu alternatif yang dapat dilakukan yaitu mereaksikan gliserol dengan *PFAD* sehingga menghasilkan emulsifier mono-diasilgliserol (M-DAG).

Emulsifier M-DAG merupakan salah satu bahan tambahan yang dibutuhkan industri pangan dan non-pangan. M-DAG digunakan pada industri pangan seperti pada industri roti dan kue untuk memberikan stabilitas emulsi, mengendalikan polimorfisme lemak, memperbaiki tekstur produk, melembutkan tekstur *crumb*, memperkuat adonan, membantu proses ekstruksi dan meningkatkan aglomerasi lemak (Dziezak 1988). Pada industri non-pangan, M-DAG digunakan di bidang kesehatan, kosmetik, *personal care* dan farmasi. Berdasarkan data BPS (2007), kebutuhan emulsifier dalam negeri meningkat tiap tahun dengan nilai rata-rata sebesar 4%. Sekitar 70% emulsifier yang digunakan di industri adalah monogliserida dengan status *RGAS* (*Generally Recognized As Safe*) yaitu menggunakan bahan dan proses yang aman digunakan untuk makanan (Setyaningsih, 2016). Penelitian tentang produksi M-DAG dapat dijadikan sebagai langkah awal dalam memenuhi kebutuhan emulsifier dalam negeri. Pada penelitian ini M-DAG disintesis dengan cara esterifikasi yaitu mereaksikan *PFAD* dan gliserol menggunakan katalis asam. Variabel bebas yang digunakan sebagai faktor operasi yaitu suhu reaksi dan rasio molar antara gliserol dengan *PFAD*.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gliserol dari hasil samping produksi biodiesel dan katalis *methyl ester sulfonic acid* (*MESA*) dari SBRC (*Surfactant Bioenergy Research Center*) IPB, *palm fatty acid distillate* (*PFAD*) dari PT Asianagro Agungjaya, heksana dan zeolit sebagai adsorben.

Peralatan yang digunakan pada tahap pemurnian gliserol adalah tangki reaktor, alat filtrasi, pompa vakum, dan tangki distilasi. Pada proses sintesis M-DAG digunakan reaktor merek Parr 4533 dengan kapasitas 1000 mL yang

dilengkapi pemanas, pendingin, pengukur suhu, dan pengatur kecepatan pengadukan.

Metode

Pemurnian Gliserol

Gliserol dipanaskan pada suhu 75°C dengan kecepatan 600 rpm lalu ditambahkan asam fosfat 85% dan direaksikan selama 120 menit. Larutan didiamkan hingga terbentuk lapisan asam lemak bebas, gliserol, dan garam kalium fosfat. Gliserol dipisahkan lalu disaring untuk memisahkan sisa garam kalium fosfat kemudian dimasukkan ke dalam distilasi vakum pada suhu 130°C dengan tekanan 5 inHg selama 120 menit.

Sintesis M-DAG

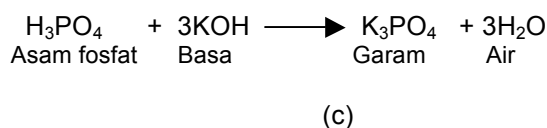
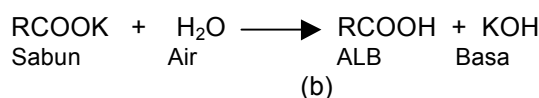
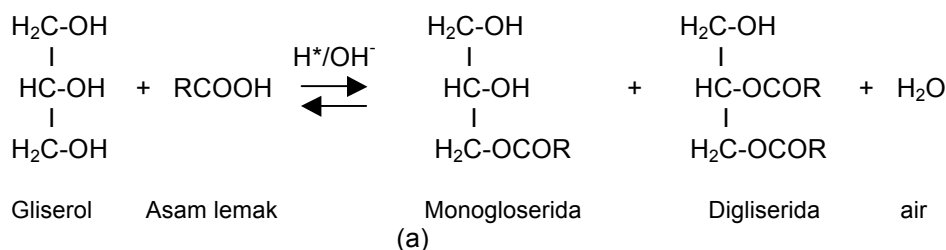
Bahan-bahan *crude glycerol*, *palm fatty acid distillate*, katalis asam, dan zeolit dicampurkan pada reaktor. Perbandingan *crude glycerol* dan *palm fatty acid distillate* divariasikan dalam 3 rasio yaitu 1:2, 1:3, dan 1:4 dengan variasi suhu 150°C dan 160°C selama 75 menit. Substrat hasil reaksi dilarutkan dalam 150 mL heksana, kemudian difraksinasi pada suhu 7°C selama 24 jam. Hasil fraksinasi kemudian dikeringkan hingga heksana menguap dan didapatkan produk berupa serbuk berwarna putih. Produk yang dihasilkan kemudian dianalisis meliputi uji kecerahan warna, komposisi M-DAG dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT), stabilitas emulsi, pH, dan titik leleh. Data Hasil penelitian diolah dengan analisis ragam ($\alpha=0.05$) dan uji lanjut Duncan dengan bantuan *software SAS version 9.0*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemurnian Gliserol

Gliserol yang telah direaksikan dengan asam fosfat membentuk tiga lapisan yang terdiri dari asam lemak (bagian atas), gliserol (bagian tengah), dan garam (bagian bawah). Terbentuknya tiga lapisan disebabkan adanya asam fosfat sebagai pereaksi yang dapat menghidrolisis senyawa sabun dan menetralkan katalis yang ada dalam residu sehingga gliserol dapat terpisah dari garam dan sabun terlarut. Reaksi pembentukan M-DAG, asam lemak bebas, kalium fosfat dapat dilihat pada Gambar 1.

Selanjutnya gliserol hasil pemurnian diuji dan dibandingkan dengan gliserol sebelum pemurnian dan gliserol komersial. Uji yang dilakukan meliputi uji kadar gliserol, kadar abu, nilai pH dan warna sesuai SNI 06-1564-1995 (Tabel 1).



Gambar 1. Reaksi pembentukan M-DAG (a), asam lemak bebas (b) dan garam kalium fosfat (c)

Tabel 1. Hasil uji gliserol

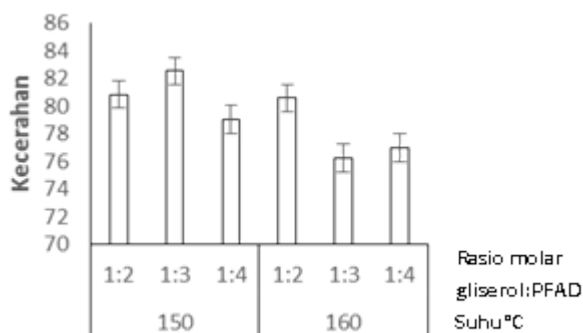
Jenis Uji	Gliserol Kasar	Gliserol Murni	Gliserol komersial
Kadar Gliserol (%)	40	97	99,2-99,98
Kadar Abu (%)	5,52	0,91	<0,002
Nilai pH	11	6	7
Warna	coklat	coklat	Bening

Mochtar 2001

Meningkatnya kadar gliserol disebabkan adanya netralisasi basa dan pemecahan sabun yang membebaskan gliserol dari garam dan asam lemak bebas. Hasil kadar abu pada gliserol murni mengalami penurunan. Hal tersebut menandakan bahwa kandungan anorganik pada gliserol telah berkurang akibat pemisahan garam saat proses pemurnian berlangsung (Hedtke 1996). Penurunan nilai pH pada gliserol murni menunjukkan bahwa sabun dan sisa KOH yang terkandung pada gliserol telah terpecah menjadi asam lemak bebas dan garam sehingga pH gliserol dapat mencapai nilai normal (Kocsisova dan Cvengros 2006).

Sintesis dan Karakterisasi M-DAG

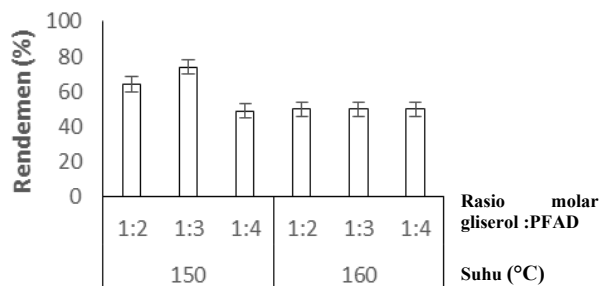
Hasil uji warna pada produk M-DAG yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 2 yaitu semakin tinggi suhu dan rasio molar gliserol: PFAD maka kecerahan warna produk semakin menurun. Semakin tinggi suhu yang digunakan pada reaksi esterifikasi, warna produk lebih gelap dan tekstur sedikit berminyak.



Gambar 2. Hasil kecerahan (L) M-DAG pada rasio 1:2, 1:3, dan 1:4 dan suhu 150°C dan 160°C

Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa suhu dan rasio molar gliserol : PFAD berpengaruh signifikan ($p < 0.05$) terhadap warna produk. Hasil uji lanjut duncan menunjukkan bahwa suhu 150°C merupakan suhu yang lebih baik di antara dua perlakuan suhu yang diujikan dan rasio molar 1:2 merupakan rasio molar gliserol : PFAD yang terbaik. Sedangkan rasio molar gliserol : PFAD tidak berpengaruh signifikan terhadap kecerahan warna produk M-DAG. Warna produk dipengaruhi oleh adanya asam lemak sisa yang kontak dengan panas ketika proses esterifikasi berlangsung sehingga terjadi oksidasi terhadap tokoferol yang terkandung pada asam lemak (Ketaren 2012). Hasil uji warna pada M-DAG komersial memiliki karakteristik warna berwarna putih dan tekstur kering dengan nilai L yaitu 96,3. Oleh karena itu, berdasarkan tingkat kecerahan warna dan

tekstur yang kering, hasil M-DAG terbaik yaitu pada suhu 150°C (Gambar 3) rasio molar 1:3 (gliserol:PFAD) dengan nilai L yaitu 82,57.



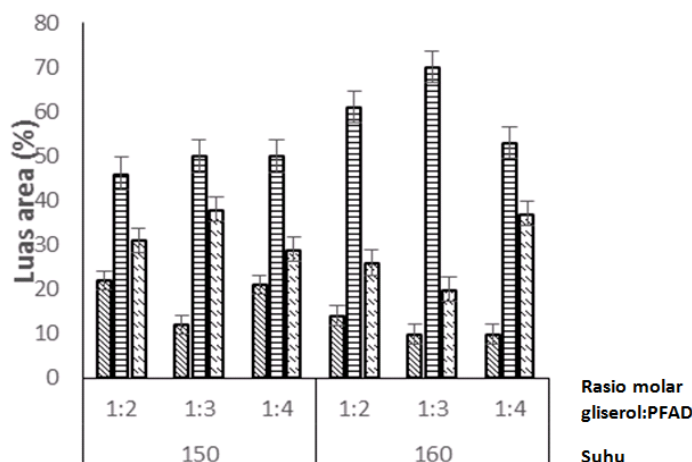
Gambar 3. Rendemen pada rasio molar gliserol:PFAD 1:2, 1:3, dan 1:4 dan suhu 150°C dan 160°C

Rendemen yang diperoleh pada penelitian ini berkisar 50% sampai 74%. Rendemen didapatkan dari perbandingan antara berat endapan M-DAG murni dengan total M-DAG kasar yang dimurnikan. Nilai rendemen akan menurun ketika suhu serta rasio gliserol:PFAD semakin tinggi. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa suhu berpengaruh secara signifikan ($p < 0,05$) terhadap rendemen M-DAG murni. M-DAG yang memiliki nilai rendemen tertinggi yaitu M-DAG pada suhu 150°C dan rasio molar 1:3 (gliserol:PFAD) dengan rendemen sebesar 74% (Gambar 4).

Hasil spot KLT yang didapatkan kemudian diolah menggunakan *software* ImageJ untuk melihat komposisi luas area pada masing-masing fraksi MAG, DAG, TAG dan ALB. Pada

penelitian ini hasil yang diharapkan adalah jumlah persentase luas area MAG dan DAG lebih tinggi dibandingkan TAG+ALB. Hasil KLT menunjukkan perolehan produk DAG lebih besar, sedangkan MAG dan TAG+ALB lebih rendah (Gambar 4). Semakin tinggi suhu dan rasio molar yang digunakan, perolehan DAG semakin meningkat. Hal ini sejalan dengan penelitian Dixon dan Webb (1964) bahwa perubahan konsentrasi mol substrat PFAD yang tinggi dapat mempercepat reaksi. Nilai Rf yang didapatkan dari hasil KLT berturut-turut adalah 0.42 untuk MAG, 0.55 untuk DAG, dan 0.71 untuk TAG+ALB.

Pada reaksi esterifikasi, gugus hidroksil mengikat gugus asam lemak sehingga pada penelitian ini didapatkan DAG dengan jumlah persentase yang tinggi namun, waktu proses yang terlalu singkat menyebabkan pengikatan tidak berlangsung secara optimal sehingga jumlah MAG yang terbentuk masih rendah Menurut Prakoso *et al* (2006), pembentukan M-DAG pada reaksi esterifikasi melewati beberapa tahap, mula-mula satu gugus hidroksil pada gliserol akan mengikat satu gugus asam lemak hingga terbentuk monogliserida. Pada tahap selanjutnya dilanjutkan pengikatan terhadap gugus hidroksil lain hingga terbentuk digliserida dan trigliserida. Namun, jika waktu dan suhu proses esterifikasi yang digunakan terlalu tinggi dapat menurunkan perolehan fraksi MDAG karena akan terjadi reaksi balik menjadi FFA (Kitu 2000). Pada penelitian ini, persentase luas MAG dan DAG yang tertinggi terbentuk pada suhu 160°C dengan rasio molar 1:3 dengan luas area DAG 70% dan MAG 10%.



Gambar 4. Persentase luas area fraksi pada berbagai rasio molar dan suhu reaksi pada M-DAG murni. MAG (▨), DAG (▤), TAG+ALB (▥)

Kadar asam lemak bebas dari M-DAG yang telah dimurnikan memiliki kisaran nilai 40-50%. Nilai tersebut tidak berbeda jauh dengan nilai M-DAG kasar yang dibeli dipasaran yang memiliki kisaran nilai 39-52%. Pada proses esterifikasi, terjadi reaksi hidrolisis yang mengakibatkan kadar asam lemak bebas pada M-DAG meningkat. Hasil persentase luas area fraksi menunjukkan kadar DAG lebih tinggi pada suhu 160°C, hasil tersebut berhubungan dengan hasil kadar ALB yang menunjukkan bahwa asam lemak telah terikat oleh gliserol dan membentuk fraksi MAG, DAG dan TAG sehingga kadar ALB rendah. Sedangkan, pada suhu 150°C asam lemak belum terikat secara sempurna dan belum bereaksi secara keseluruhan dengan gugus hidroksil sehingga kadar ALB lebih tinggi karena reaksi berlangsung pada suhu tinggi (Pramana, 2010).

Hasil lanjut uji Duncan memperlihatkan bahwa suhu 160°C merupakan suhu yang lebih baik di antara dua perlakuan suhu dan rasio molar 1:4 merupakan rasio molar gliserol : PFAD yang terbaik. Sementara pada M-DAG murni suhu serta rasio proses esterifikasi tidak berpengaruh secara signifikan. Kadar ALB M-DAG murni terendah didapatkan pada suhu 160°C dengan rasio molar 1:2 sebesar 39% sedangkan yang tertinggi yaitu pada suhu 150°C dengan rasio molar 1:4 sebesar 51%. Kadar ALB yang diperoleh pada M-DAG murni masih lebih tinggi jika dibandingkan dengan M-DAG komersial yang memiliki kadar ALB sebesar 12%.

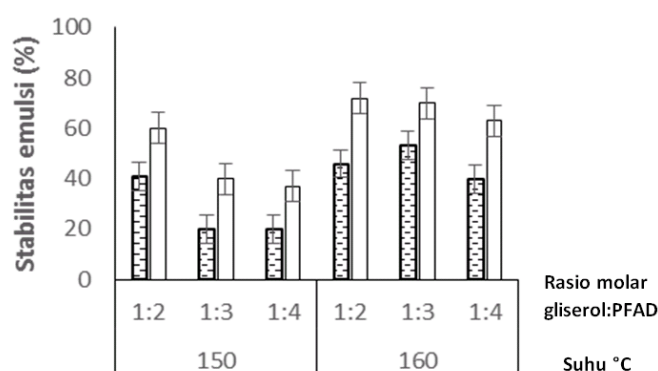
Berdasarkan hasil uji pH, M-DAG kasar memiliki sifat yang asam dengan nilai pH 4-4.18. Nilai pH meningkat setelah dimurnikan dengan pH 4.25-4.68. Nilai tersebut menandakan bahwa M-DAG masih bersifat asam sesudah pemurnian. Suasana asam tersebut disebabkan masih tingginya kadar asam lemak bebas pada produk dan adanya pemakaian katalis asam yaitu MESA yang masih mempengaruhi kondisi substrat ketika proses esterifikasi sudah berakhir. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa, suhu dan rasio pada proses esterifikasi tidak berpengaruh secara signifikan terhadap nilai pH pada M-DAG murni dan M-DAG kasar.

Produk M-DAG kasar memiliki titik leleh yang lebih rendah dibandingkan M-DAG murni. M-DAG sebelum pemurnian memiliki kisaran nilai titik leleh 42-44°C sedangkan sesudah pemurnian meningkat menjadi 46-50°C. Adanya perbedaan tersebut disebabkan sebagian ALB+TAG telah larut dalam heksan ketika proses pemurnian berlangsung. M-DAG komersial terdiri dari komponen MAG, DAG dan TAG dengan kadar pengotor yang kecil

sehingga memiliki titik leleh tinggi. Nilai titik leleh tertinggi dari M-DAG sesudah pemurnian pada penelitian ini yaitu 50°C yang terbentuk pada suhu 160°C dengan rasio molar 1:3. Hal tersebut berhubungan dengan hasil uji KLT dan ALB yang menunjukkan bahwa pada suhu 160°C produk memiliki fraksi MAG tertinggi dan kadar ALB paling rendah sehingga titik leleh masih tinggi. Menurut Gunstone (1994), MAG memiliki titik leleh di atas DAG dan TAG karena susunan MAG yang terdiri dari 2 ikatan hidrogen dan DAG memiliki 1 ikatan hidrogen, sementara TAG tidak memiliki ikatan hidrogen, hal tersebut yang menyebabkan nilai titik leleh M-DAG komersial cenderung tinggi.

Pada hasil uji dapat diketahui bahwa M-DAG kasar memiliki stabilitas emulsi yang lebih rendah dengan kisaran nilai 20-53% dibandingkan M-DAG murni dengan kisaran nilai 37-72%. Berdasarkan hasil analisis ragam, suhu berpengaruh secara signifikan ($p < 0.05$) terhadap nilai stabilitas emulsi pada M-DAG murni.

Pada hasil uji lanjut Duncan (Gambar 5) menunjukkan bahwa suhu 160°C merupakan suhu yang terbaik di antara dua perlakuan suhu. Semakin tinggi suhu, nilai stabilitas emulsi semakin tinggi karena pada suhu tersebut kadar ALB lebih rendah. Sehingga pada penelitian ini M-DAG murni yang memiliki nilai stabilitas tertinggi yaitu M-DAG pada suhu 160°C dengan rasio molar gliserol:PFAD 1:2 dengan nilai stabilitas 72%.



Gambar 5 Hasil stabilitas emulsi M-DAG suhu 150°C dan 160°C pada rasio gliserol:PFAD 1:2, 1:3, dan 1:4 setelah 12 jam. Sebelum pemurnian (■) dan sesudah pemurnian (□)

KESIMPULAN

Mono-diasilgliserol dapat diperoleh melalui proses esterifikasi antara gliserol dengan PFAD menggunakan zeolit dan katalis MESA

dengan konsentrasi 1.5% selama 75 menit. Terdapat perbedaan yang signifikan pada suhu dan rasio molar gliserol : PFAD terhadap hasil M-DAG. Pada suhu 150°C menghasilkan rendemen yang tinggi (74%) serta karakteristik fisik yang diinginkan, yaitu berwarna cerah dan tidak berminyak. Sedangkan pada suhu 160°C didapatkan stabilitas emulsi yang lebih tinggi (72%) dan kadar ALB yang lebih rendah (39%). Pada rasio 1:2 dihasilkan kecerahan M-DAG murni dengan nilai yang tinggi yaitu 82.57.

DAFTAR PUSTAKA

- Buana L, Siahaan D, Adiputra S. 2003. *Teknologi Pengolahan Kelapa Sawit*. Sumatra Utara (ID) : Pusat Penelitian Kelapa Sawit.
- Dziezak JD. 1988. Emulsifiers: the interfacial key do emulsion stability. *Journal of Food Technology*. 42(10) : 172-186.
- Dixon M, Webb ZC. 1964. *Enzymes*. New York (US): Academic Pr Inc.
- Dwi Setyaningsih, Balya Al Bashir, Very HeriYesen S, Neli Muna. 2016. Purification of Mono-Diacylglycerol through Saponification and Solvent Extraction. *International Journal of Environment and Bioenergy*. 11(1): 1 – 11. ISSN : 2165-8951.
- Gunstone, Frank D, Harwood JL, FB Padley. 1994. *The Lipid Handbook*. London (NL): Chapman And Hall.
- Hambali E, Suryani A, Dadang, Hariyadi, Hanafie H, Reksowardojo IK, Rivai M, Ihsanur M, Suryadarma P, Tjitrosemitro S. 2007. *Jarak Pagar Tanaman Penghasil Biodiesel*. Jakarta (ID): Penebar Swadaya.
- Hedtke D. 1996. Glycerine Processing. Di dalam Hui YH, editor. *Bailey's Industry Oil And Fat Products*. Volume 3.
- Ketaren S. 2012. *Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta (ID) : Universitas Indonesia Pr.
- Kocsisova T, J Cvengros. 2006. G-phase for methyl ester production splitting and refining. *Petroleum & Coal*. 48(2): 1-5.
- Kitu NE. 2000. Sintesis mono dan diasilgliserol dari destilat asam lemak minyak kelapa melalui esterifikasi dengan katalisis lipase *Rhizomucor miehei* [skripsi]. Bogor (ID) : Institut Pertanian Bogor.
- Mohtar Y. 2001. The Chemical Ana physical characteristic of oleochemicals produced in Malaysia. *Palm Oil Development*. 28:1-20.
- Prakoso T, Hapsari SC, Lembono P, Soerawidjaja TH. 2006. Sintesis trigliserida rantai menengah melalui transesterifikasi gliserol dan asam-asam lemaknya. *Teknik Kimia Indonesia*. 5 (3): 520-529.
- [SNI] Standar Nasional Indonesia. 1995. SNI 06-1564-1995: Gliserol Kasar. Jakarta (ID): SNI.
- Syafila MT, Setiadi AH, Mulyadi, Esmiralda. 2007. Kajian biodegradasi limbah cair industri biodiesel pada kondisi anaerob dan aerob. *ITB Sains & Teknologi*. 39A (1&2): 165-178.
- Yanuar S. Pramana dan Sri Mulyani. 2010. Proses Gliserolisis CPO Menjadi Mono dan Diacyl GLiserol Dengan Pelarut Tert-Butanol dan Katalis MgO. Jurusan Teknik Kimia – Fakultas Teknik, UNDIP