



## SINTESA GLISEROL KARBONAT DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS LIPASE TERIMMOBILISASI

Meta Rivani dan Tjahjono Herawan

**Abstrak** Pemanfaatan gliserol hasil samping proses biodiesel perlu dilakukan untuk menambah nilai produk diversifikasi minyak kelapa sawit. Salah satu pemanfaatan gliserol adalah gliserol karbonat yang diperoleh dari reaksi karboksilasi antara gliserol dengan alkil karbonat. Tulisan ini memaparkan proses karboksilasi gliserol dengan menggunakan lipase dan kajian awal optimasi variabel yang mempengaruhinya. Bahan yang digunakan adalah gliserol hasil samping proses biodiesel yang telah dimurnikan, dimetil karbonat (dmc), dan enzim. Penelitian dilakukan tiga tahap yaitu seleksi, optimasi proses dan karakterisasi produk. Tahap pertama, dua enzim lipase terimmobilisasi (Novozyme<sup>®</sup>435 dan Lipozyme<sup>®</sup>TL IM) diseleksi pada reaksi karboksilasi. Seleksi yang dilakukan meliputi konsentrasi lipase dan waktu reaksi. Tahap kedua, lipase terseleksi dioptimasi menggunakan metode permukaan tanggap dengan rancangan komposit terpusat. Rancangan komposit terpusat terdiri dari dua variabel bebas (rasio molar dmc terhadap gliserol dan suhu reaksi), 10 total percobaan dan dua pengulangan pada titik pusat. Tanggapan yang diamati adalah kemurnian dan perolehan gliserol karbonat. Tahap ketiga, produk gliserol karbonat dikarakterisasi sifat fisika dan kimia. Hasil seleksi menunjukkan bahwa Novozyme<sup>®</sup>435 lebih selektif menghasilkan gliserol karbonat daripada Lipozyme<sup>®</sup>TL IM. Novozyme<sup>®</sup>435, dengan konsentrasi lipase 10% selama 24 jam reaksi, dipilih sebagai variabel tetap pada tahap optimasi. Hasil optimum gliserol karbonat yang diperoleh adalah kemurnian

lebih dari 50% (*R-squared* 0,91) dan perolehan lebih dari 40% (*R-squared* 0,93) pada kondisi rasio 3 molar dmc dan suhu reaksi 60°C. Hasil karakterisasi gliserol karbonat adalah pH 6, bilangan hidroksi 564,2 dan densitas 1,3 gr/m<sup>3</sup>.

**Kata kunci** : gliserol karbonat, lipase, gliserol, karboksilasi

**Abstract** Utilization of glycerol as a byproduct of biodiesel needs to be done to convey added value on palm oil diversification products. One of the glycerol utilization is the glycerol carbonate which is obtained by carboxylation of glycerol and alkyl carbonate. This paper elaborated the carboxylation catalyzed lipase and preliminary optimization of influencing variables. The materials used were glycerol purified biodiesel, dimethyl carbonate (dmc), and enzymes. The research was conducted on three stages i.e enzymes selection, process optimization, and product characterization. Firstly, two immobilized lipase enzymes (Novozyme<sup>®</sup>435 dan Lipozyme<sup>®</sup>TL IM) was selected on carboxylation. The selection covered lipase concentration and reaction time. Secondly, selected enzyme was optimized using Response Surface Methodology (RSM) with Central Composite Design (CCD). The design consisted of two dependent variables (molar ratio of dmc to glycerol and reaction temperature), five levels, 10 total runs, and two repetition runs at the central point. The responses observed were purity and yield of glycerol carbonate. Thirdly, glycerol carbonate product was characterized for physiochemical properties. The selection stage revealed that Novozyme<sup>®</sup>435 more selective to produce glycerol carbonate than Lipozyme<sup>®</sup>TL IM. Novozyme<sup>®</sup>435, at concentration 10%w during 24 hours reaction, was chosen as dependent variables in

*Penulis yang tidak disertai dengan catatan kaki instansi adalah peneliti pada Pusat Penelitian Kelapa Sawit*

Meta Rivani (✉)  
Pusat Penelitian Kelapa Sawit  
Jl. Brigjen Katamso No. 51 Medan, Indonesia  
Email: meta\_rivani@yahoo.com



the optimization stage. The optimum glycerol carbonate attained was the concentration up to 50% ( $R^2$  0.91) and yield up to 40% ( $R^2$  0.93) at 3 molar ratio dmc and 60°C reaction temperature. The characterizations of glycerol carbonate were pH 6, hydroxyl value 564.2, and density 1.3 gr/m<sup>3</sup>.

**Keywords** : glycerol carbonate, lipase, glycerol, carboxylation,

## PENDAHULUAN

Pada awalnya gliserol disintesa dari proses pembuatan epiklorohidrin pada industri petrokimia, proses saponifikasi dan hidrolisis lemak minyak pada industri oleokimia. Saat ini, gliserol juga dihasilkan sebagai hasil samping pada industri biodiesel. Sejak berkembangnya industri biodiesel, ketersediaan gliserol menjadi berlebih sehingga harganya cenderung turun (Pagliaro *et al.*, 2008). Oleh karena itu, perlu pengembangan teknologi konversi gliserol menjadi produk bernilai jual yang lebih baik. Khusus biodiesel sawit, konversi gliserol akan memberikan dampak positif terhadap margin keuntungan produksi biodiesel, konsep *biorefinery*, dan wujud diversifikasi produk sawit.

Salah satu pemanfaatan gliserol hasil samping biodiesel adalah sintesanya menjadi gliserol karbonat. Gliserol karbonat (4-hidroksimetil-1,3-dioksilan-2-one) adalah cairan polar bening, bertitik didih tinggi dan tidak beracun. Gliserol karbonat dapat digunakan sebagai adjuvan pada bahan agrokimia, sebagai pelarut pada industri plastik dan resin, sebagai reaktan pada industri polikarbonat dan poliuretan serta sebagai biopelumas (Pagliaro *et al.*, 2008; Chui *et al.*, 2008).

Beberapa teknologi sintesis gliserol karbonat telah dikembangkan. Claude *et al.*, (2001) dan Yoo *et al.*, (2003) mereaksikan karboksilasi gliserol dengan urea dengan katalis asam Lewis. Metode ini menghasilkan gas amonia yang mengganggu seleksi reaksi sehingga diperlukan pemisahan amonia secara in-situ. Aresta. *et al.*, (2006) dan Vieville *et al.*, (1998) melakukan sintesa secara superkritikal antara gliserol dan karbon dioksida. Metode ini menggunakan tekanan tinggi dan katalis logam kompleks dengan

perolehan 7% selama 15 jam reaksi. Mouloungui *et al.*, (1996) melakukan karboksilasi gliserol dengan alkilen karbonat seperti etilen atau propen karbonat dengan mekanisme reaksi panjang. Pertama, etilen oksida disintesa dengan karbondioksida untuk mendapatkan siklik alkilen karbonat. Kedua, siklik alkilen karbonat disintesa dengan karbon monoksida untuk menghasilkan gliserol karbonat dan etilen glikol. Beberapa kelemahan metode ini adalah perolehan gliserol karbonat bergantung pada kualitas alkilen karbonat dan pemurnian etilen glikol yang rumit. Teknologi sintesa gliserol karbonat yang banyak dikembangkan adalah dengan menggunakan alkil karbonat sebagai reaktan, dan telah dilakukan oleh beberapa peneliti seperti Mouloungui *et al.*, (1996), Schmitt *et al.*, (2008), Gomez *et al.*, (2009) dan Sang *et al.*, (2007). Dimetil karbonat direaksikan dengan gliserol dan dikatalisis oleh basa atau enzim. Kelebihan metode ini diantara metode yang lain adalah penggunaan dimetil karbonat, reaksi berlangsung pada tekanan ruang, suhu rendah (<100°C), perolehan yang tinggi (60% sampai 97%), metanol sebagai produk samping reaksi mudah dipisahkan dari produk.

Reaksi karboksilasi gliserol memerlukan enzim yang mampu mengkatalisis migrasi hidroksi gliserol dengan baik. *Candida antarctica* adalah contoh lipase tidak spesifik karena mengkatalis semua hidroksi sedangkan *Thermomyces lanuginosus* adalah lipase spesifik, dimana mengkatalisis hidroksi pada alkil Sn 1, 3. Keuntungan penggunaan katalis enzim dibandingkan dengan katalis kimia adalah menghemat energi, menghasilkan perolehan produk yang tinggi dan tidak perlu pemurnian sisa katalis dari produk sehingga biaya proses dapat diminimalkan. Kelemahan penggunaan enzim sebagai katalis adalah harga dan waktu reaksi yang lebih lama dibandingkan dengan penggunaan katalis kimia. Namun, kelemahan tersebut tidak sepenuhnya benar sebab enzim dapat digunakan berulang dan tidak menggunakan suhu tinggi meskipun reaksi berlangsung lama sehingga proses menggunakan enzim terus dikembangkan.

Reaktivitas proses akan bertambah dengan adanya pelarut seperti heksan atau metanol. Namun, beberapa pelarut seperti metanol justru membuat enzim menjadi tidak aktif. Keuntungan penggunaan

dimetil karbonat (dmc) sebagai pendonor alkil karbonat adalah pilihan yang baik karena ramah lingkungan, reaktifitas tinggi, kelarutan tinggi, murah, tidak beracun dan tidak korosif (Tundo, 2001). Selain itu pada reaksi yang berkatalis enzim, dimetil karbonat tidak membuat enzim menjadi inaktivasi seperti reaktan lain sehingga umur pemakaiannya lebih lama.

Zhang *et al.* (2010) telah melaporkan bahwa penggunaan dmc sebagai reaktan sekaligus pelarut pada sintesa biodiesel yang dikatalisis lipase menghasilkan 90,5% metil ester pada suhu 55°C selama 24 jam dengan bahan baku minyak sawit mentah (CPO). Gliserol karbonat muncul sebagai produk samping pada sintesa biodiesel tersebut sekitar 4%. Pada penelitian ini dilakukan sintesa gliserol karbonat menggunakan lipase dan dmc sebagai reaktan dan pelarut dengan bahan baku gliserol hasil samping pabrik biodiesel. Kajian yang diamati adalah pengaruh jenis dan konsentrasi lipase, rasio molar dmc, waktu dan suhu reaksi terhadap konsentrasi dan perolehan gliserol karbonat.

Pengembangan teknologi ini akan salah satu alternatif produk dan proses diversifikasi sawit yang bernilai jual. Bagi industri biodiesel, pemanfaatan gliserol akan mengurangi margin biaya produksi dan mengurangi kuantitas gliserol berlebih di pasar. Bagi konsep biorafinasi, integrasi proses pemanfaatan gliserol dapat meminimalisasi limbah dan energi

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Gliserol diperoleh dari *crude* gliserol, hasil samping pabrik biodiesel, yang telah dimurnikan menggunakan metode asidifikasi (Herawan *et al.*, 2007). Enzim lipase terimmobilisasi *Candida antarctica* Lipase B (Novozyme®435) dan *Thermomyces lanuginosus* (Lipozyme®TL IM) diperoleh dari Novozymes, Denmark. Reaktan yang digunakan adalah dimetil karbonat (dmc) dari Merck.

### Metode

Kegiatan dilakukan tiga tahap yaitu seleksi katalis, optimasi proses, dan karakterisasi produk. Seleksi dilakukan untuk memilih jenis enzim lipase

yang mampu mengkatalisis reaksi karboksilasi dengan baik, yang diindikasikan dengan perolehan gliserol karbonat tinggi. Hal ini berguna untuk menentukan titik pusat pada tahap optimasi proses sehingga variabel prediksi mendekati variabel riil. Selanjutnya, data jenis dan komposisi enzim lipase terbaik dari hasil tahap seleksi menjadi variabel tetap pada tahap optimasi sedangkan variabel bebas adalah rasio dmc dan suhu reaksi. Tahap terakhir, karakterisasi produk gliserol karbonat yang meliputi pH, densitas, bilangan hidroksi dan total kandungan karbonat.

### Sintesa gliserol karbonat dari gliserol biodiesel

Sebanyak 4 g gliserol dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 ml yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer*, kondensor dan termometer. Gliserol dikarboksilasi dengan dimetil karbonat pada rasio tertentu (sesuai dengan rancangan percobaan) dan enzim 10% berat. Reaksi berlangsung pada suhu tertentu (sesuai dengan rancangan percobaan) selama 24 jam. Setelah reaksi selesai, campuran produk disaring kemudian supernatan diuapkan untuk menghilangkan metanol dan sisa dimetil karbonat.

### Analisis

Isomer gliserol dan gliserol karbonat dianalisa dengan kromatografi gas GC-2010 Shimadzu yang dilengkapi *flame ionization detector* (FID) dan kolom DB 5HT (Agilent tebal 0,10 µm dan ID 0,25 mm). Suhu kolom dan injektor GC adalah 380°C. Suhu oven dimulai 60°C kemudian ditingkatkan 25°C/menit hingga 370°C. Sejumlah 30 ml/menit helium dialirkan sebagai *carrier gas*. Spektrum serapan gliserol karbonat dianalisa dengan FTIR Alpha P Bruker. Karakter gliserol karbonat yang dianalisa meliputi pH (digital pH Metler Toledo), densitas (ASTM D1298), dan bilangan hidroksi (AOCS Official Method Cd 13-60).

### Rancangan percobaan

Optimasi proses menggunakan respon permukaan tanggap dengan rancangan komposit terpusat. Rancangan terdiri dari 2 variabel bebas yaitu rasio molar dimetil karbonat terhadap gliserol dan suhu reaksi. Variabel tetap adalah konsentrasi katalis terhadap gliserol dan waktu reaksi. Tanggapan

terhadap variabel bebas adalah kemurnian gliserol karbonat dan perolehan. Variabel bebas dirancang menjadi 5 level, 10 total percobaan dan 2 pengulangan pada titik pusat. Pengkodean level dan keluaran disain rancangan dapat dilihat pada Tabel 1. Rancangan menggunakan Statsoft 8, Statistica. Model matematika variabel terhadap tanggapan dapat dilihat pada

persamaan (a). Model matematika membentuk persamaan kuadratik dengan Y adalah variabel tanggapan,  $\beta_0$  adalah koefisien intersep,  $\beta_1$  dan  $\beta_2$  adalah koefisien linier,  $\beta_{11}$  dan  $\beta_{22}$  adalah koefisien kuadratik,  $X_1$  dan  $X_2$  adalah variabel bebas.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (a)$$

Tabel 1. Kode level untuk katalis heterogen terseleksi.

No.	Kode rasio dmc	Kode suhu	Katalis enzim	
			Rasio molar dmc	Suhu (°C)
1	-1,00000	-1,00000	1,6	50
2	-1,00000	1,00000	1,6	70
3	1,00000	-1,00000	4,4	50
4	1,00000	1,00000	4,4	70
5	-1,41421	0,00000	1,02	60
6	1,41421	0,00000	4,98	60
7	0,00000	-1,41421	3,0	46
8	0,00000	1,41421	3,0	74
9	0,00000	0,00000	3,0	60
10	0,00000	0,00000	3,0	60

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Seleksi enzim sebagai katalis sintesa gliserol karbonat

Dua jenis enzim lipase diseleksi pada kajian ini, yaitu *Candida antarctica* Lipase B (Novozyme®435) dan *Thermomyces lanuginosus* (Lipozyme®TL IM). Masing-masing lipase digunakan pada kondisi reaksi karboksilasi yang sama, yaitu 3 molar dmc terhadap gliserol, 10% berat, tanpa pelarut, suhu 60°C dan selama 24 jam.

Hasil seleksi menunjukkan bahwa Lipozyme®TL IM memiliki selektifitas lebih spesifik daripada Novozyme®435. Hal ini disebabkan Lipozyme®TL IM hanya mengkatalisis hidroksi gliserol di Sn 1,3. Sebaliknya, Novozyme®435 mengkatalisis hidroksi secara acak pada molekul gliserol sehingga perolehan gliserol karbonat lebih tinggi, yang diindikasikan dengan korelasi kemiripan (Tabel 2).

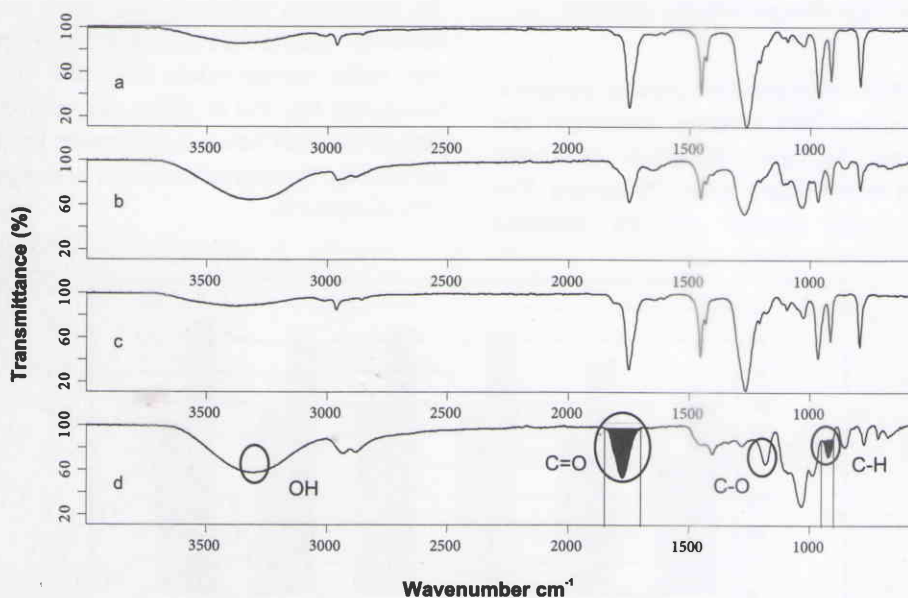
Tabel 2. Hasil seleksi enzim sebagai katalis.

Enzim	Rasio molar dimetil karbonat (dmc)	Rasio katalis (%)	Suhu (C)	t (jam)	Korelasi <sup>*)</sup> (%)
Novozyme <sup>®</sup> 435	3	10	60	24	62,38
Lipozyme <sup>®</sup> RM IM	3	10	60	24	33,95

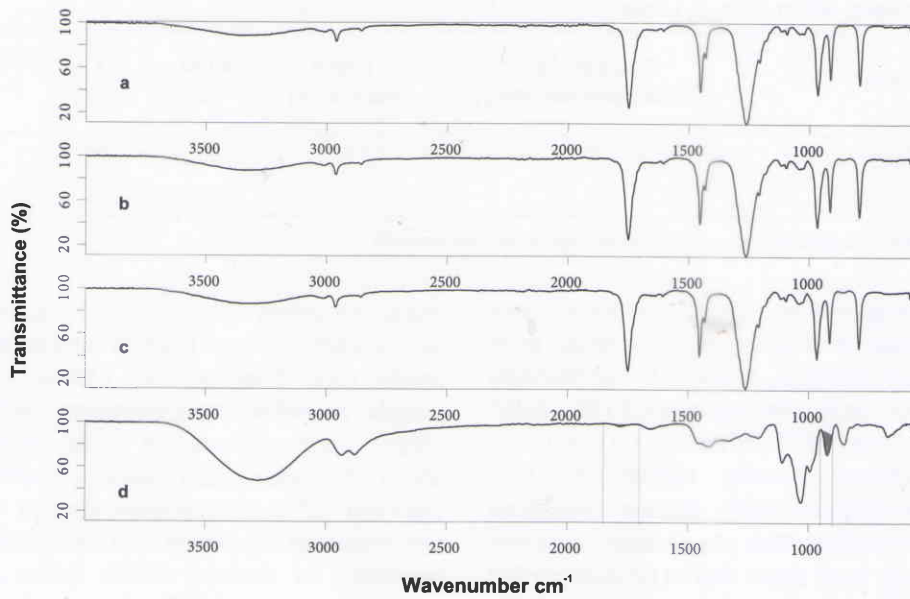
<sup>\*)</sup> Korelasi kemiripan gliserol karbonat produk terhadap gliserol karbonat komersil

Proses pembentukan gliserol karbonat pada selang waktu reaksi tertentu dapat dilihat melalui profil spektra serapan (Gambar 1 dan 2). Karakterisasi gliserol karbonat yang menggunakan FTIR adalah memiliki ikatan C=O ( $1.780\text{ cm}^{-1}$ ) dan C-O ( $1.260\text{ cm}^{-1}$ ) sedangkan gliserol memiliki karakteristik C-H ( $920\text{ cm}^{-1}$ ) dan OH ( $3.400\text{ cm}^{-1}$ ). Sebelum evaporasi dilakukan pada grafik terlihat pita serapan C=O dan C-O memiliki area yang besar. Hal ini disebabkan ikut terbacanya C=O dan C-O sisa dimetil karbonat. Pada akhir proses, sisa dimetil karbonat dievaporasi sehingga yang terlihat hanya serapan C=O dan C-O gliserol karbonat. Pada gambar profil tersebut dapat

dijelaskan bahwa Lipozyme<sup>®</sup>TL IM menyeleksi hidroksi lebih spesifik sehingga pada rentang waktu yang sama produk yang dihasilkan tidak optimal. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Sang *et al.* (2007) yang menyatakan bahwa Novozyme<sup>®</sup>435 efektif digunakan pada reaksi karboksilasi gliserol (konversi 92%) dibandingkan dengan enzim lipase lain, meskipun digunakan THF sebagai pelarut. Pada penelitian ini diseleksi enzim lipase terimobilisasi tanpa menggunakan THF maupun pelarut lain. Rasio molar dimetil karbonat dibuat berlebih agar berlaku dwifungsi yaitu sebagai reaktan sekaligus pelarut. Reaksi dilakukan pada  $60^{\circ}\text{C}$  selama 24 jam.



Gambar 1. Profil proses karboksilasi gliserol dengan katalis Novozyme<sup>®</sup>435, (a) 0 jam; (b) 6 jam; (c) 8 jam; (d) 24 jam dan dievaporasi.

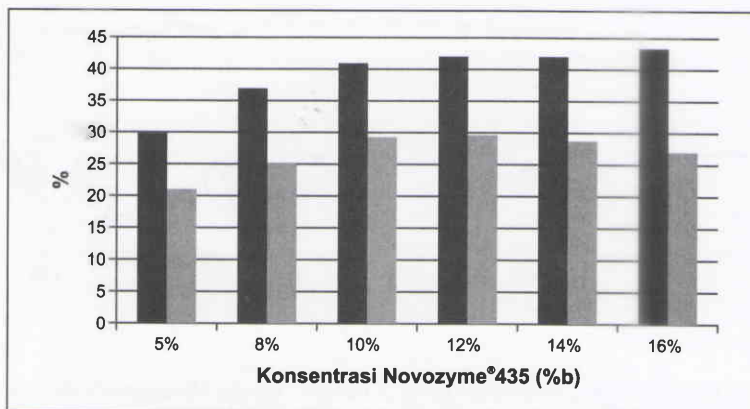


Gambar 2. Profil proses karboksilasi gliserol dengan katalis Lipozyme<sup>®</sup>TL IM (a) 0 jam; (b) 6 jam; (c) 8 jam; (d) 24 jam dan di evaporasi.

**Pengaruh konsentrasi enzim dan waktu reaksi terhadap kemurnian dan perolehan gliserol karbonat**

Hasil penelitian menunjukkan adanya pengaruh konsentrasi Novozyme<sup>®</sup>435 terhadap kemurnian dan perolehan gliserol karbonat. Kenaikan kemurnian gliserol karbonat terlihat tajam pada 5% sampai 10% Novozyme<sup>®</sup>435, yaitu dengan rata-rata kenaikan

kemurnian gliserol karbonat 2,29% setiap penambahan 1% konsentrasi Novozyme<sup>®</sup>435. Akan tetapi, kenaikan kemurnian gliserol karbonat akan cenderung stabil pada saat reaksi menggunakan lebih dari 10% konsentrasi Novozyme<sup>®</sup>435. Hal ini dilihat dari kenaikan kemurnian gliserol karbonat hanya 0,38% setiap penambahan 1% konsentrasi Novozyme<sup>®</sup>435 pada rentangan 10 sampai 16% (Gambar 3).



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi Novozyme<sup>®</sup>435 terhadap kemurnian dan perolehan gliserol karbonat pada 60°C, 1:3 rasio gliserol terhadap dmc selama 24 jam reaksi.

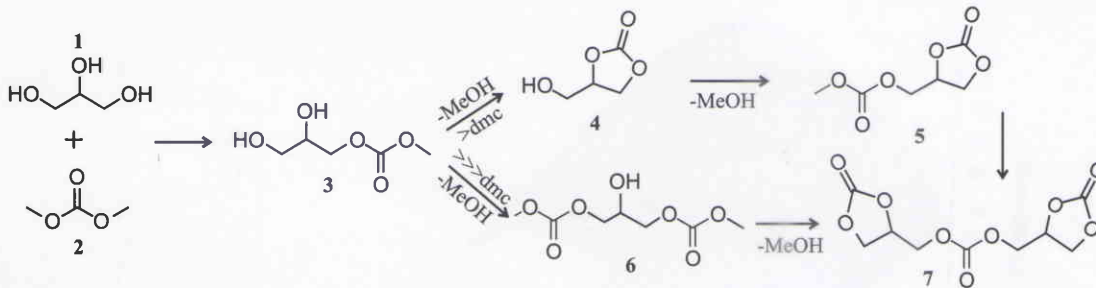
Penambahan konsentrasi Novozyme<sup>®</sup>435 tidak menunjukkan profil peningkatan perolehan. Peningkatan perolehan mencapai 1,78% setiap penambahan 1% konsentrasi Novozyme<sup>®</sup>435 pada kisaran 8% sampai 10%. Akan tetapi, perolehan justru akan menurun jika penambahan konsentrasi Novozyme<sup>®</sup>435 dilakukan lebih dari 12%. Oleh karena itu, pada tahap optimasi digunakan 10% konsentrasi Novozyme<sup>®</sup>435 dengan pertimbangan efisiensi, efektifitas dan kelayakan proses.

Mekanisme reaksi karboksilasi menggunakan Novozyme<sup>®</sup>435 dapat dilihat pada Gambar 4. Novozyme<sup>®</sup>435 memindahkan salah satu alkil karbonat (2) ke salah satu hidroksi gliserol (1) secara acak (tidak spesifik pada rantai tertentu) membentuk senyawa intermediat (3). Selanjutnya, alkil karbonat (2) yang lain akan dipindahkan ke rantai gliserol yang lain hingga membentuk ikatan siklik karbonat, gliserol karbonat (4). Jika dimetil karbonat (2) berlebih maka akan terbentuk ester karbonat (6) dari produk intermediat (3). Hal ini diperjelas oleh Zhang *et al.*, (2010) yang menganalisa senyawa intermediat dengan menggunakan kromatografi gas. Puncak

senyawa intermediat muncul pada waktu retensi 5,8 menit, lebih cepat dari waktu retensi produk biodiesel dan gliserol karbonat.

Dimetil karbonat (2) yang berlebih dan waktu reaksi lebih lama maka terbentuk kristal gliserol dikarbonat (5) dari gliserol karbonat (4). Jika dimetil karbonat (2) sangat berlebih, waktu reaksi lebih panjang dan suhu lebih tinggi maka akan terbentuk polimer digliserol trikarbonat (7) dari ester karbonat (6) atau dari gliserol dikarbonat (5) (Sang *et al.*, 2007; Rokicki *et al.*, 2005). Namun hal yang paling penting adalah reaksi ini menghasilkan metanol sebagai hasil samping sehingga agar reaksi terus berjalan ke arah kanan (produk maksimal) maka metanol harus segera dikeluarkan dari sistem reaksi. Selain itu, metanol juga dapat menyebabkan enzim Novozyme<sup>®</sup>435 dan Lipozyme<sup>®</sup>TL IM tidak aktif.

Lain halnya dengan Lipozyme<sup>®</sup>TL IM yang spesifik memindahkan alkil dimetil karbonat ke rantai 1 atau 3 hidroksi gliserol. Jika dimetil karbonat (2) berlebih maka Lipozyme<sup>®</sup>TL IM akan cenderung membentuk ester karbonat (6) daripada mensiklisis intermediat (3) menjadi gliserol karbonat (4).



Gambar 4. Mekanisme reaksi karboksilasi gliserol dengan dimetil karbonat sebagai pendonor alkil karbonat yang dikatalisis oleh Novozyme<sup>®</sup>435.

#### Pengaruh rasio dimetil karbonat dan suhu terhadap kemurnian gliserol karbonat

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa rasio dmc dan suhu berpengaruh signifikan (*R-squared* 0,91 dan *p-value* <0,05) terhadap kemurnian gliserol karbonat. Rasio dmc berpengaruh

baik secara linier maupun kuadratik sedangkan suhu hanya berpengaruh secara linier (Tabel 3). Estimasi efek faktor terhadap kemurnian gliserol karbonat diperoleh secara matematis :

$$Y = 41,30 + 5,59X_1 + 20,30X_2 - 7,67X_1^2 - 0,52X_2^2 + 1,15X_1X_2$$

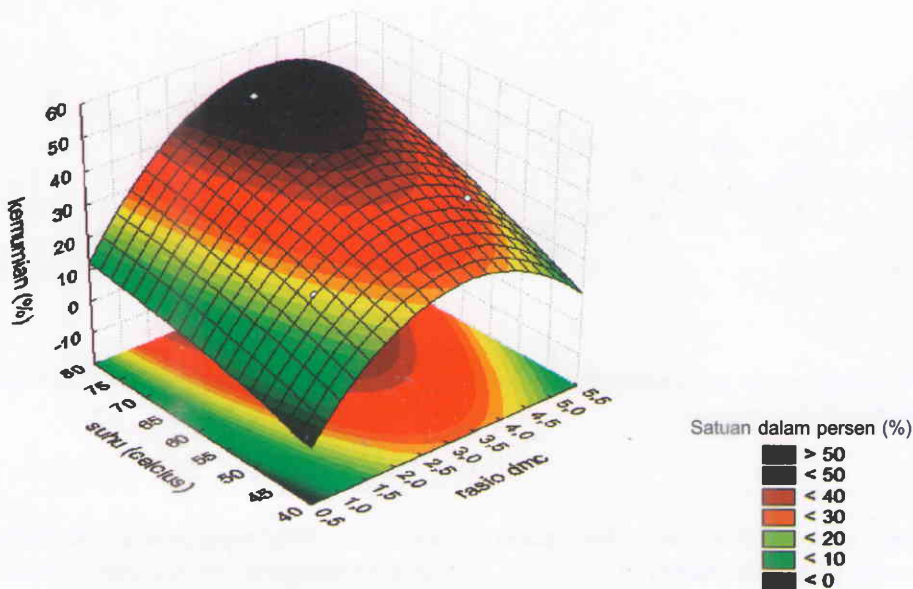


Tabel 3. Analisis keragaman pengaruh rasio dmc dan suhu terhadap kemurnian gliserol karbonat.

Faktor	SS	df	MS	F	P
(1)rasio dmc(L)	249,6496	1	249,6496	12,26773	0,024839
rasio dmc(Q)	268,8747	1	268,8747	13,21245	0,022064
(2)suhu (L)	261,7222	1	261,7222	12,86098	0,023039
suhu (Q)	1,1952	1	1,1952	0,05873	0,820427
1L by 2L	5,2843	1	5,2843	0,25967	0,637176
Error	81,4004	4	20,3501		
Total SS	910,0690	9			

Optimasi proses karboksilasi menunjukkan bahwa titik optimum kemurnian gliserol karbonat (lebih dari 50%) diperoleh pada rasio dmc 2,5 sampai 4,0 dan suhu lebih dari 50°C (Gambar 5). Tidak terspesifikasi suhu optimum disebabkan kisaran variabel suhu yang terlalu sempit (46°C sampai 74°C). Namun, dapat dipastikan bahwa suhu optimum berada pada rentangan 50°C sampai 80°C karena Novozyme®435 mengalami penurunan performa atau

deaktivasi pada suhu lebih dari 80°C. Peningkatan kemurnian gliserol karbonat setiap naiknya 2,8 rasio molar dmc adalah 10,7% pada 50°C dan 15,3% pada 70°C. Sebaliknya suhu tidak memberikan peningkatan yang tinggi terhadap kemurnian gliserol karbonat meskipun kemurnian gliserol karbonat meningkat 7,7% setiap 20°C pada level suhu tinggi (Tabel 4). Namun, pemilihan peningkatan suhu reaksi sangat mempertimbangkan umur pemakaian enzim.



Gambar 5. Permukaan tanggap kemurnian gliserol karbonat terhadap variasi suhu dan rasio molar dimetil karbonat menggunakan 10% Novozyme®435 selama 24 jam reaksi.



Tabel 4. Signifikasi kenaikan kemurnian pada selisih level faktor.

Level	Faktor	Peningkatan level faktor	Peningkatan kemurnian gliserol karbonat (%)
Level rendah	Rasio dmc	2,8	10,7012
	suhu	20	3,0956
Level tinggi	Rasio dmc	2,8	15,2987
	Suhu	20	7,6931

**Pengaruh rasio reaktan dan suhu reaksi terhadap perolehan gliserol karbonat**

Analisis keragaman pada tahap optimasi menunjukkan bahwa rasio dmc dan suhu berpengaruh signifikan (*R-squared* 0,93 dan *p-value* <0,05) terhadap perolehan gliserol karbonat. Rasio

dmc berpengaruh baik secara linier maupun kuadratik sedangkan suhu hanya berpengaruh secara linier (Tabel 5). Estimasi efek faktor terhadap kemurnian gliserol karbonat diperoleh secara matematis :

$$Y = 31,90 + 5,28X_1 - 4,88X_2 + 5,11X_1^2 + 0,62X_2^2 + 1,32X_1X_2$$

Tabel 5. Analisis keragaman pengaruh rasio dmc dan suhu terhadap kemurnian gliserol karbonat.

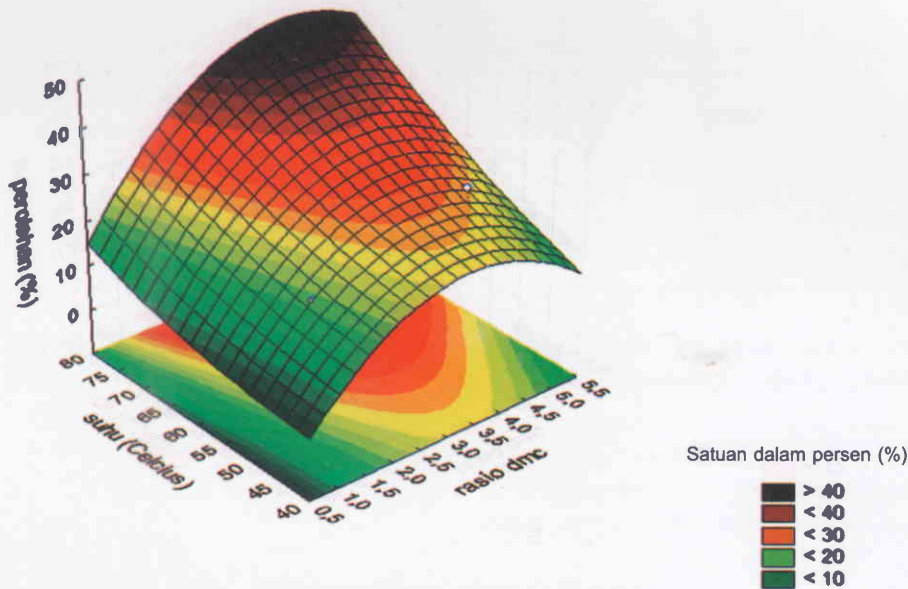
Faktor	SS	df	MS	F	P
(1)rasio dmc(L)	223,0625	1	223,0625	20,94991	0,010206
rasio dmc(Q)	108,8164	1	108,8164	10,21998	0,032999
(2)suhu (L)	209,2650	1	209,2650	19,65406	0,011393
suhu (Q)	1,7532	1	1,7532	0,16466	0,705669
1L by 2L	6,9643	1	6,9643	0,65408	0,464015
Error	42,5897	4	10,6474		
Total SS	631,8320	9			

Hasil analisis permukaan tanggap menunjukkan bahwa titik optimum perolehan gliserol karbonat (lebih dari 40%) diperoleh pada rasio dmc 2,5 sampai 4,0 dan suhu lebih dari 60°C (Gambar 6). Peningkatan perolehan gliserol karbonat setiap naiknya 2,8 rasio molar dmc adalah 10,6% pada 50°C dan 15,8% pada 70°C (Tabel 6). Hasil penelitian ini sesuai dengan laporan Sang *et al.* (2007) yang mengatakan bahwa rasio dimetil karbonat sangat mempengaruhi

konversi. Ketika equimolar dimetil karbonat direaksikan dengan gliserol maka menghasilkan 6% gliserol dikarbonat. Gliserol karbonat semakin meningkat dengan rasio molar dimetil karbonat berlebih. Sesuai dengan mekanisme reaksi karboksilasi, perolehan yang tidak optimal disebabkan belum semua produk intermediat tersiklisasi menjadi gliserol karbonat (Tabel 7).

Tabel 6. Signifikasi kenaikan perolehan pada selisih level faktor.

Level	Faktor	Peningkatan level faktor	peningkatan kemurnian gliserol karbonat (%)
Level rendah	Rasio dmc	2,8	10,5585
	suhu	20	4,0562
Level tinggi	Rasio dmc	2,8	15,2987
	Suhu	20	9,3341



Gambar 6. Permukaan tanggap perolehan gliserol karbonat terhadap variasi suhu dan rasio molar dimetil karbonat menggunakan 10% Novozyme<sup>®</sup>435 selama 24 jam reaksi.

Tabel 7. Kemurnian siklik dan linier karbonat pada variasi suhu dan rasio reaktan dengan Novozym<sup>®</sup>435.

No. Run	Rasio molar dmc	Suhu (°C)	Konsentrasi siklik gliserol karbonat	Konsentrasi linier gliserol karbonat (intermediat)
1	1,6	50	25,0032	67,4258
2	1,6	70	28,0988	65,9144
3	4,4	50	35,7044	60,6768
4	4,4	70	43,3975	54,5634
5	1,02	60	19,4253	75,7000
6	4,98	60	32,6412	64,3860
7	3,0	46	27,9855	64,5451
8	3,0	74	52,7124	45,7338
9	3,0	60	40,4084	55,1865
10	3,0	60	42,1947	52,7656

Selain itu, Sang *et.al* (2007) melaporkan bahwa suhu mempengaruhi kecepatan reaksi dimana pembentukan gliserol karbonat naik 6% setiap jam pada 10 jam reaksi pertama lalu pembentukan menurun menjadi 1,2% setelah jam ke-10. Namun, suhu optimum yang mampu menghasilkan konversi tertinggi (lebih dari 90%) adalah 60°C sampai 70°C.

Selain rasio molar dmc dan suhu reaksi, penghilangan metanol dari sistem sangat mempengaruhi perolehan gliserol karbonat. Kondisi seperti ini terjadi diduga karena kemurnian produk (kanan) terlalu tinggi sehingga kesetimbangan reaksi tidak dapat bergerak ke kanan. Metanol, produk samping proses karboksilasi, seharusnya dikeluarkan

secara in-situ dari sistem proses sehingga kesetimbangan reaksi tetap berjalan ke kanan (produk). Selain itu, aktifitas Novozyme®435 juga dapat terhambat karena adanya metanol atau uap air yang mungkin berasal dari bahan baku. Aktifitas Novozyme®435 sangat dipengaruhi oleh pH dan *water activity* di sistem reaksi.

#### Karakterisasi gliserol karbonat

Gliserol karbonat yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dan dibandingkan dengan gliserol karbonat p.a. Perbandingan karakterisasi dari keduanya dapat dilihat pada Tabel 8. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa parameter karakteristik gliserol karbonat produk mendekati gliserol karbonat komersil.

Tabel 8. Perbandingan karakteristik gliserol karbonat komersil dengan produk.

Karakteristik	Gliserol karbonat komersil	Gliserol karbonat percobaan
pH	6	6
Densitas (gr/m <sup>3</sup> )	1,4	1,3
Bilangan hidroksi	575,6	546,2
% Total karbonat	98	95

#### KESIMPULAN

Gliserol hasil samping biodiesel dapat disintesa menjadi gliserol karbonat dengan Novozyme®435 sebagai katalis. Penggunaan Novozyme®435 signifikan dipengaruhi oleh rasio molar dimetil karbonat daripada suhu. Namun, terdapat beberapa kendala proses yang menghambat pembentukan produk dimetil karbonat yaitu penghilangan metanol dari sistem reaksi secara in-situ dan pengaruh kandungan air dalam sistem terhadap reaktifitas Novozyme®435. Hasil optimum reaksi karbonilasi adalah kemurnian gliserol karbonat lebih dari 50% (*R-squared* 0,91) dan perolehan lebih dari 40% (*R-squared* 0,93) pada kondisi rasio 3 molar dmc dan suhu reaksi 60°C.

#### SARAN

Perlu dilakukan kajian lebih lanjut mengenai pengaruh metanol pada sistem reaksi dan cara penguapannya secara in situ. Selain itu, perlu dikaji juga pengaruh pH dan *water activity* terhadap aktivitas

Novozyme®435 selama reaksi karboksilasi berlangsung. Uji karakteristik gliserol karbonat diharapkan mencakup sifat fisiokimia lain yang lebih lengkap sehingga dapat ditentukan kecenderungan produk dalam aplikasi penggunaannya.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian RISTEK sebagai penyandang dana penelitian melalui Program Riset Insentif Terapan 2010.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Aresta M., A. Dibenedetto, F. Nocito, and C. Pastore. 2006. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide : The role of catalyst, solvent and reaction condition. *Journal of Molecular Catalysis*. 257: 149-153.

- Chui-Hui Z., J.N. Beltramini, Y.X. Fan, and G.Q. Lu. 2008. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Review*. 37: 527-549.
- Claude S., Z. Mouloungi, J.W. Yoo, and A. Gasset. 2001. Method for preparing glycerol carbonate. European Patent No. 0955298 B1.
- Gomez J.R.O., O.G.J. Aaberasturi, B.M. Madurga, A.P. Rodriguez, C.R. Lopez, L.L. Ibaretta, J.T. Soria, and M.C.V. Velasco. 2009. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by tranesterification : Catalyst screening and reaction optimization. *Journal of Applied Catalysis*. 366: 315-324.
- Herawan T., Darnoko, M.A. Nasution, dan B.G. Yudanto. 2007. Pengembangan teknologi biofuel dari minyak sawit. Laporan penelitian kerjasama Badan Litbang Pertanian.
- Mouloungi Z., J.W. Yoo, C. Gachen, A. Gasset, and G.Vermeersch. 1996. Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and cyclic organic carbonates especially ethylene and propylene carbonates. European Patent No. 0739888 A1.
- Pagliaro M. and M. Rossi. 2008. The future of glycerol, new usage for a versatile raw material. RCS Publishing. United Kingdom.
- Rokicki G., P.Rakoczy, P.Parzuchowski, and M.Soebiecki. 2005. Hyperbanded aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer : Glycerol carbonate. *Green Chem Journal*. 7: 529-539.
- Sang, C.K., Y.H. Kim, H. Lee, D.Y.Yoon, and B.K.Song. 2007. Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification. *Journal of Molecular Catalysis*. 49: 75-78.
- Scmitt B., J. Knebel, and M. Caspari. 2008. Process for preparing glyceryl carbonate. US Patent No. 0255372 A1.
- Tundo, Piere. 2001. New developments in dimethyl carbonate Chemistry. *IUPAC Pure Appl. Chem*. 73(7): 1117-1124.
- Vieville C., J.W. Yoo, S. Pelet, and Z. Mouloungi. 1998. Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonation of glycerol in supercritical CO<sub>2</sub> in the presence of zeolites and ion exchange resin. *Catalyst Letters*. 56: 245-247.
- Yoo, J.W., and Z. Mouloungi. 2003. Catalytic carbonylation of glycerine by urea in the presence of zinc mesoporous system for synthesis of glycerol carbonate. *Stud. Surf. Sci. Catal*. 757-760.
- Zhang L., S. Sun, Z. Xin, B. Sheng, and Q. Liu. 2010. Synthesis and component confirmation of biodiesel from palm oil and dimethyl carbonate catalyzed by immobilized lipase in solvent free system. *Fuel* 89: 3960-3965.