# SINTESA MONOGLISERIDA DARI GLISEROL HASIL SAMPING PRODUKS BIODIESEL DAN *PALM OLEIN*

**Aga Prima Hardika* dan Hasrul Abdi Hasibuan**


## ABSTRAK

Gliserol hasil samping produksi biodiesel dapat ditingkatkan nilai tambahnya dengan mengkonversinya menjadi monogliserida (MG) yang sering diaplikasikan sebagai emulsifier khususnya pada produk pangan. Penelitian ini dilakukan bertujuan untuk menentukan kondisi optimun proses gliserolisis secara kimiawi dari *palm olein* menjadi MG. Pengaruh interaksi variabel di dalam reaksi yang terdiri dari rasio mol gliserol/trigliserida (GL/TG) dan waktu reaksi dikaji dengan racangan percobaan menggunakan Metode Permukaan Sambutan *(Response Surface Methodology)*. Hasil analisis menggunakan RSM menunjukkan bahwa peningkatan rasio GL/TG pada waktu reaksi rendah secara simultan meningkatkan kadar MG. Peningkatan waktu reaksi cenderung menurunkan kadar MG dan meningkatkan kadar DG. Kondisi optimum reaksi gliserolisis untuk menghasilkan MG dari *palm olein* diperoleh dengan rasio GL/TG 2,5/1 - 3/1 dan waktu 10 - 17,32 menit pada suhu 200°C dan jumlah katalis 2% dari berat gliserol. Pada kondisi tersebut diperoleh produk berkadar MG > 65%.


**Kata kunci:** monogliserida, digliserida, trigliserida, minyak sawit, gliserolisis

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

*) Aga Prima Hardika
Mahasiswa PTKI Medan

Hasrul Abdi Hasibuan (✉)
Pusat Penelitian Kelapa Sawit
Jl. Brigjen Katamso No. 51 Medan, Indonesia
Email: hasibuan_abdi@yahoo.com

## PENDAHULUAN

Perkembangan industri biodiesel menyebabkan ketersediaan giserol menjadi berlebih sehingga harganya turun (Pagliaro and Rossi., 2008). Oleh karena itu, perlu dilakukan konversi gliserol menjadi produk yang memiliki nilai tambah. Salah satu produk dari gliserol yang bernilai tinggi adalah monogliserida (MG) (Chetpattananondh and Tongurai., 2008). MG dapat disintesa dengan cara gliserolisis menggunakan gliserol/asam lemak dan gliserol/trigliserida (Bancquart *et al.*, 2001; Bellot 2001; Dossat *et al.*, 2002).

Reaksi gliserolisis akan berjalan lambat bila tanpa katalis. Katalis yang umum digunakan adalah katalis basa seperti natrium hidroksida, kalium hidroksida dan natrium metoksida (Campbel *et al.*, 1996). Reaksi dengan katalis basa berjalan cepat namun suhu yang digunakan tinggi (> 200°C). Hal ini dapat menyebabkan produk berwarna gelap dan bau tidak sedap (Noereddini and Medikonduru, 2004). Selain katalis basa, reaksi gliserolisis dapat dilakukan dengan katalis enzim lipase. Suhu reaksi dengan katalis enzim hanya sekitar 30-60°C, namun harganya mahal dan waktu reaksinya lama (Kaewthong and Kittikun, 2005).

MG dapat digunakan sebagai emulsifier pada produk pangan, kosmetik dan farmasi (Ferreira-Dias *et al.*, 2001). Kebutuhan MG dalam industri pangan di Indonesia sangat tinggi, namun ketersediaannya masih harus diimpor. Kondisi ini menunjukkan bahwa peluang produksi MG di dalam negeri sangat baik. Oleh sebab itu, pada tulisan ini dikaji pemanfaatan gliserol hasil samping produk biodiesel menjadi MG. Tujuan kajian ini adalah untuk menentukan kondisi

optimum sintesa MG secara gliserolisis dari *palm olein* menggunakan katalis natrium hidroksia.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Gliserol hasil samping pembuatan biodiesel yang telah dimurnikan diperoleh dari Laboratorium Oleokimia Pusat Penelitian Kelapa Sawit. *Palm olein* diperoleh dari pabrik minyak goreng di Medan. Bahan-bahan kimia seperti natrium hidroksida, heksan dan lain-lain diperoleh dari supplier lokal E. Merck.

### Sintesa Monogliserida

Sintesa monogliserida (MG) dilakukan dalam bejana bertekanan dengan kapasitas 4 L. Pada setiap perlakuan, campuran *palm olein* dan gliserol sebanyak 1500 g. Natrium hidroksida digunakan sebagai katalis sebanyak 2% dari berat gliserol. Katalis dilarutkan terlebih dahulu dengan gliserol kemudian dicampurkan dengan *palm olein.* Campuran diaduk dengan kecepatan stirer 500 rpm. Temperatur reaksi yang digunakan mengadopsi kondisi optimum yang diperoleh oleh Chetpattananondh and Tongurai, 2008 pada 200°C. Gas nitrogen dimasukkan ke dalam reaktor untuk mencegah terjadinya oksidasi dan tekanan yang digunakan sebesar 1 bar. Setelah reaksi berakhir, campuran reaksi dicuci menggunakan air 90°C sebanyak tiga kali.

Tabel 1. Rancangan percobaan sintesa MG dengan sistem pengkodean

| No | Kode rasio GL/TG | Kode Waktu | Rasio mol GL/TG | Waktu, menit |
|---|---|---|---|---|
| 1 | -1 | -1 | 2,15/1 | 17,32 |
| 2 | 1 | -1 | 2,85/1 | 17,32 |
| 3 | -1 | 1 | 2,15/1 | 52,68 |
| 4 | 1 | 1 | 2,85/1 | 52,68 |
| 5 | -1,414 | 0 | 2,0/1 | 35 |
| 6 | 1,414 | 0 | 3,0/1 | 35 |
| 7 | 0 | -1,414 | 2,5/1 | 10 |
| 8 | 0 | 1,414 | 2,5/1 | 60 |
| 9 | 0 | 0 | 2,5/1 | 35 |
| 10 | 0 | 0 | 2,5/1 | 35 |
| 11 | 0 | 0 | 2,5/1 | 35 |
| 12 | 0 | 0 | 2,5/1 | 35 |
| 13 | 0 | 0 | 2,5/1 | 35 |
| 14 | 0 | 0 | 2,5/1 | 35 |

Keterangan: GL = gliserol, TG = trigliserida

Rasio antara gliserol dan *palm olein* serta waktu reaksi yang digunakan pada penelitian ini disajikan pada Tabel 1. Sebanyak lima level/tingkat dan dua variabel penelitian (Tabel 1) dirancang mengikuti bentuk Rancangan Susunan Terpusat (*Central Composite Design*, CCD) (Montgomery, 1997). Metode Permukaan Sambutan (*Response Surface Methodology*, RSM) digunakan untuk mengamati pengaruh individu maupun interaktif, dan mengoptimalisasikan kedua variabel untuk mencapai produk MG dengan kadar yang tinggi.

Rancangan RSM menggunakan Minitab 14. Model matematika variabel terhadap tanggapan dapat dilihat pada persamaan 1. Model matematika membentuk persamaan kuadratik dengan Y merupakan variabel tanggapan, $_0$ adalah koefisien intersep, $_1$ dan $_2$ adalah koefisien linier, $_{11}$ dan $_{22}$ adalah koefisien kuadratik, $X_1$ dan $X_2$ adalah variabel bebas.

$$y = {}_0 + {}_1 X_2 + {}_2 X_2 + {}_{11} X_1^2 + {}_{22} X_2^2 + {}_{12} X_1 X_2$$

...(Pers.1)

### Metode Analisa

Produk yang dihasilkan ditentukan kadar monogliserida, digliserida, dan trigliserida menggunakan kromatografi lapis tipis dengan pelarut heksan:dietil eter:asam asetat glasial (80:20:2 v/v/v). Kadar gliserol ditentukan menggunakan kromatografi gas yang diprogram dengan kondisi temperatur injektor 380°C, detektor 380°C, dan temperatur oven: 50°C 180°C dengan kecepatan 15°C/menit, 230°C dengan kecepatan 7°C/menit, 380°C (ditahan 10 menit) dengan kecepatan 3°C/menit. Selain itu, produk ditentukan kadar asam lemak bebas, bilangan iod, dan titik leleh mengacu kepada metode standar AOCS (AOCS, 1998).

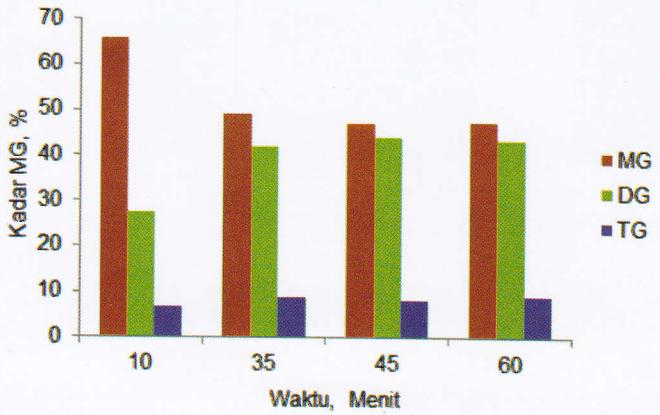
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### *Pengaruh Rasio Gliserol/Trigliserida dan Waktu Reaksi terhadap Monogliserida*

Gliserolisis dari trigliserida (TG) mengkonversinya menjadi monogliserida (MG) dan digliserida (DG) bahkan dapat menyebabkan reaksi yang reversibel dengan membentuk kembali TG. Artinya, pada reaksi ini asam lemak sebagai asil terlepas dari struktur TG bereaksi dengan gliserol yang memiliki 3 gugus O-H membentuk MG dan DG. Asam lemak juga dapat bereaksi dengan MG yang memiliki 2 gugus O-H membentuk DG. Bahkan, asam lemak dapat terikat dengan DG yang memiliki 1 gugus O-H membentuk kembali TG.

Pada kondisi proses yang sama antara lain suhu 200°C, jumlah katalis NaOH 2% dari berat gliserol, rasio gliserol/trigliserida (GL/TG) 2,5/1 namun waktu yang berbeda (10, 35, 45 dan 60 menit) menghasilkan produk berkadar MG yang berbeda pula (Gambar 1). Peningkatan waktu proses menyebabkan kadar MG menurun namun kadar DG meningkat sedangkan TG relatif tidak berbeda. Hal ini menunjukkan bahwa proses pemotongan rantai asil lebih dominan terjadi pada molekul TG *palm olein* dibandingkan DG.

Dengan demikian, konversi TG menjadi MG seutuhnya akan sulit tercapai namun dengan penentuan kondisi proses yang tepat memungkinkan dapat memperoleh produk yang mengandung kadar MG tinggi. Oleh sebab itu, variasi rasio GL/TG dan waktu reaksi digunakan sebagai parameter dalam penentuan kondisi optimum untuk memperoleh MG berkadar tinggi.




Gambar 1. Pengaruh waktu reaksi terhadap kadar MG, DG dan TG pada suhu 200°C, katalis NaOH 2%, rasio GL/TG 2,5/1

Pengolahan data dari perlakuan yang dirancang pada Tabel 1 menjadi bentuk tiga dimensi dalam permukaan tanggap dari pengaruh rasio GL/TG dan waktu reaksi terhadap kadar MG, DG dan TG disajikan pada Gambar 2. Pola yang ditampilkan menunjukkan bahwa kondisi proses yang dirancang sesuai metodologi belum tepat memberikan kondisi yang optimum. Hal ini dibuktikan dengan uji RSM diperoleh nilai koefisien korelasi (r) yang rendah (r = 0,5). Model matematis untuk estimasi pengaruh rasio GL/TG dan waktu reaksi terhadap kadar MG adalah:

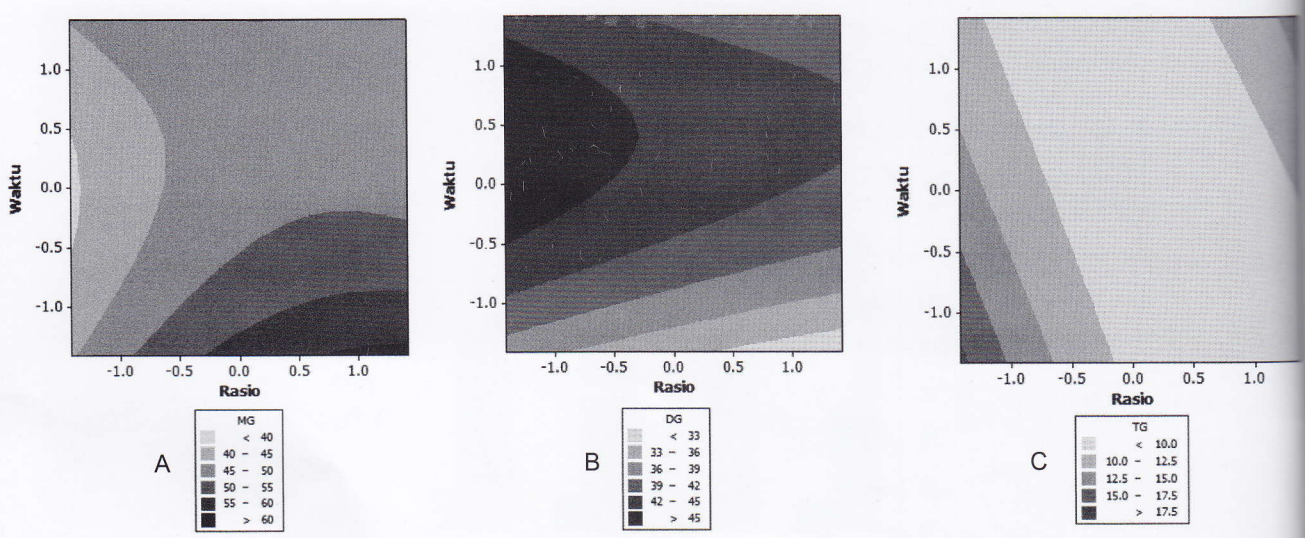
$$Y = 47,82 + 3,15\ X_1 - 2,44\ X_2 - 2,02\ X_1^2 + 2,82\ X_2^2 - 1,91\ X_1.X_2 \quad \text{..... (pers. 2)}$$

Gambar 2 (C) menunjukkan permukaan tanggap yang tidak berpola dari pengaruh rasio GL/TG dan waktu proses untuk menghasilkan produk berkadar TG rendah maupun tinggi. Gambar 2 (A) dan (B) menunjukkan ada pola ke satu arah yang memberikan kadar MG dan DG tinggi namun belum menunjukkan kondisi optimum untuk menghasilkan kadar MG tinggi. Meskipun demikian, dari pola tersebut dapat menjelaskan pengaruh rasio GL/TG dan waktu reaksi dalam sintesa MG.

Hasil pengamatan pada Gambar 2 memperlihatkan bahwa kadar MG akan meningkat seiring dengan peningkatan rasio GL/TG pada waktu reaksi rendah. Pada kondisi rasio GL/TG $\geq$ level 1 (2,5/1) dan waktu reaksi di bawah level -1 (17,32 menit) dapat diperoleh kadar MG tinggi (> 65%) sedangkan DG dan TG rendah. Peningkatan waktu reaksi di atas 17,32 menit justru menurunkan kadar MG dan meningkatkan DG dan TG.

Gambar 1 dan 2 menunjukkan bahwa waktu reaksi memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kadar MG. Hal yang sama juga dinyatakan oleh Chetpattananondh and Tongurai, 2008 bahwa waktu reaksi memberikan pengaruh terhadap kadar MG. Namun kadar MG yang dihasilkan oleh Chetpattananondh and Tongurai pada suhu 200°C dan waktu reaksi 15-90 menit berkisar 58-61% (*range*-nya sempit). Sementara, kadar MG yang diperoleh dari penelitian ini pada suhu yang sama dan waktu reaksi 10-60 menit berkisar 45-65% (*range*-nya lebar).

Perbedaan ini dapat disebabkan oleh bahan baku yang digunakan berbeda, penelitian ini menggunakan *palm olein* sedangkan Chetpattananondh and Tongurai menggunakan *palm stearin*. Karakteristik kedua bahan baku berbeda, *palm olein* mengandung asam lemak tidak jenuh tinggi sedangkan *palm stearin* mengandung asam lemak jenuh tinggi. Asam lemak tidak jenuh mudah membentuk senyawa polimer pada suhu tinggi. Dengan demikian, penurun kadar MG seiring peningkatan waktu reaksi mungkin disebabkan oleh terjadinya polimerisasi dari asam lemak penyusun *palm olein* sebagaimana telah dilaporkan oleh Hui, 1996.




Gambar 2. Permukaan tanggap dari pengaruh rasio GL/TG dan waktu reaksi terhadap MG (A), DG (B) dan TG (C)

Gambar 2 juga menunjukkan bahwa peningkatan jumlah gliserol memberikan kadar MG tinggi. Hui 1996 juga menyatakan bahwa ketika jumlah gliserol lebih banyak maka pada produk akan mengandung kadar MG tinggi. Hal ini disebabkan dengan peningkatan jumlah gliserol dalam campuran peluang asam lemak yang terlepas dari molekul trigliserida dan terikat ke setiap molekul gliserol semakin besar. Sehingga tidak menyebabkan molekul MG yang telah terbentuk berikatan lagi dengan asam lemak membentuk DG.

Dari Gambar 2 dan dipertegas pada Gambar 1 menunjukkan bahwa rasio GL/TG 2,15/1 dan waktu reaksi 10 menit, serta pada suhu reaksi 200°C dan jumlah katalis 2% dari berat gliserol merupakan kondisi proses yang menghasilkan produk berkadar MG tinggi. Pada kondisi tersebut diperoleh produk dengan kadar MG 65,2%,DG 27,2%,dan TG 6,6%. Kadar MG yang diperoleh pada penelitian ini lebih tinggi dibandingkan yang umum dihasilkan oleh pabrik sebesar 35-50% (McNeil *et al.*, 1991). Dengan cara yang sama, Chetpattananondh and Tongurai, 2008 memperoleh produk MG dengan kadar MG 61%, DG 25%, TG 2%, ALB 2%, gliserol 8% dan natrium hidroksida sisa 1%. Sementara, Anggoro dan Budi (2008) memperoleh produk MG dengan bantuan pelarut n-butanol dengan kadar MG >80%.

### *Karakterisasi MG dari Palm Olein*

Hasil karakterisasi produk MG ditunjukkan pada Tabel 2. Mutu produk yang dihasilkan cukup baik dengan kadar asam lemak bebas dan gliserol bebas rendah. Komposisi asam lemak produk MG tidak berbeda dengan bahan bakunya (*palm olein*) begitu juga dengan bilangan iod. Menurut Haryati,1999 bahwa reaksi transesterifikasi tidak mengubah ikatan rangkap yang ada di dalam molekul trigliserida.

Titik leleh produk MG lebih tinggi (35°C) dibandingkan *palm olein* (21°C) yang disebabkan oleh produk hasil gliserolisis mengandung MG yang tinggi. Gunstone and Pandley,1997 menyatakan bahwa MG memiliki titik leleh lebih tinggi dibandingkan dengan DG maupun TG. MG memiliki peningkatan titik leleh 10°C diatas titik leleh TG-nya. Selain itu, DG pada posisi sn 1,3 memiliki titik leleh yang lebih tinggi dari sn 1,2.

Tabel 2. Karakteristik produk MG

| Parameter | *Palm Olein* | MG |
|---|---|---|
| Kadar MG,% | 0,4 | 65, 2 |
| Kadar DG, % | 2,3 | 27, 2 |
| Kadar TG,% | 97,2 | 6, 6 |
| Kadar ALB,% | 0,09 | 0,9 |
| Gliserol Bebas, % | 0,03 | 0,1 |
| Titik Leleh, °C | 21 | 35,0 |
| Bilangan iod , Wijs | 56,82 | 57,1 |
| Komposisi Asam Lemak, % | | |
| C12:0 | 0,4 | 1,1 |
| C14:0 | 1,2 | 1,2 |
| C16:0 | 40,6 | 39,4 |
| C16:1 | 0,2 | 0,2 |
| C18:0 | 4,2 | 4,0 |
| C18:1 | 41,2 | 42,8 |
| C18:2 | 11,4 | 10,7 |
| C18:3 | 0,1 | 0,2 |
| C20:0 | 0,3 | 0,3 |
| C20 :1 | 0,2 | 0,2 |

Titik leleh produk MG hasil penelitian ini lebih rendah dibandingkan dengan beberapa produk komersial dan yang telah dilaporkan oleh Haryati *et al.,* 2009 yaitu sebesar 59-60°C. Hal ini disebabkan oleh produk MG yang dihasilkan ini belum dimurnikan dari DG dan TG. Selain itu, asam lemak penyusun produk MG ini mengandung asam lemak tidak jenuh (olein) dan asam lemak jenuh (palmitat) yang berimbang. MG komersial umumnya mengandung asam lemak jenuh (palmitat dan stearat) tinggi. Haryati *et al.,* 2009 menggunakan *palm stearin* sebagai bahan bakunya dan MG telah dipisahkan dari DG dan TG.

Produk MG memiliki bilangan iod sebesar 57,1 (mendekati 60) yang dapat dikategorikan sebagai emulsifier berbentuk plastis dan cocok digunakan untuk produk pangan. Menurut O'Brien, 1998 bahwa MG yang memiliki bilangan iod 60-80 dapat digunakan sebagai perantara antara bentuk keras dan lunak untuk semua produk makanan.

## KESIMPULAN

Monogliserida (MG) dapat disintesa dengan memanfaatkan gliserol hasil samping produksi biodiesel. Peningkatan rasio mol gliserida/trigliserida (GL/TG) pada waktu reaksi yang cepat memungkinkan diperoleh produk berkadar MG tinggi. Peningkatan waktu reaksi cenderung menurunkan kadar MG. Kondisi proses yang dapat menghasilkan kadar MG tinggi adalah rasio GL/TG 2,5/1-3/1, waktu 10-17,32 menit pada suhu 200°C dan jumlah katalis 2% dari berat gliserol. Hasil karakterisasi produk MG diperoleh kadar MG 65,2%, DG 27,2%, TG 6,6%, asam lemak bebas 0,9% dan gliserol bebas 0,1%. Sesuai karakteristiknya, MG yang dihasilkan dapat digunakan sebagai emulsifier pada produk pangan.

## DAFTAR PUSTAKA


Anggoro, D.D., F.S. Budi. 2008. Proses Gliserolisis Minyak Kelapa Sawit menjadi Mono dan Diasil Gliserol dengan Pelarut N-butanol dan Katalis MgO. Reaktor. 12 (1): 22-28.

AOCS. 1998. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society", 4th ed. American Oil Chemists' Society. Champaign. IL.

Bancquart, S., C. Vanhove, C. Paulloux, and J. Barraut. 2001. Glycerol Transesterification with Methyl Stearate Over Solid Basic Catalysts : Relationship Between Activity and Basicity. Applied Catalysts A: General. 218(1-2): 1-11.

Bellot, J.C., L. Choisnard, E. Castillo, and A. Marty. 2001. Combining Solvent Engineering and Thermodinamics Modeling to Enhance Selectivity During Monoglyceride Synthesis by Lipase-Catalyzed Esterification. Enzim and Microbial Technology. 28 (4-5): 362-369.

Campbel, T.K., J.H. Choi, and R. Jimenez-Flores. 1996. Mono and Diglycerides Prepared by Chemical Glycerolysis from Butterfat Fraction. Journal of Food Science. 61: 44-48.

Chetpattananondh, P., and C. Tongurai. 2008. Synthesis of High Purity Monoglicerides from Crude Glycerol and Palm Stearin. Songklanakarin J. Sci. Technol. 30(4): 515-521.

Dossat, V., Combes, D., Marty, A., (2002) Lipase-catalysed transesterification of high oleic sunflower oil. Enzym and Microbial Technology. 30, 1, 90-94

Ferreira-Dias, S., A.C. Correia, F.O. Baptista, and M.M.R. Fonseca. 2001. J. Mol. Catal B: Enzymatic, 11, 669.

Gunstone, Frank D., and F.B. Padley. 1997. Lipid Technologies and Applications. Marcel Dekker Inc. New York-Basel-Hongkong.

Haryati, Tri. 1999. Development and Applications of Differential Scanning Calorimetric Methods for Physical and Chemical Analysis of Palm Oil. *Dissertation*. Doctor of Philosophy University Putra Malaysia.

Haryati, T., N. Andarwulan, P. Hariyadi, dan A.R. Affandi. 2009. Kajian Proses Pemurnian Emulsifier Mono-Diasil Gliserol dengan Short-Path Distillation. Disampaikan pada Seminar MAKSI, 24-25 November 2009. IPB Convention Center. Bogor.

Hui, Y.H. 1996. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 5th Edition, Vol. 4. Edible Oil and Fat Products: Processing Technology. John Willey & Sons, Inc. New York. USA. pp 569-585.

Kaewthong W., and A.H. Kittikun. 2005. Continous Production of Monoglycerols by Glycerolysis of Palm Olein with Immobilized Lipase. Journal of Process Biochemistry. 40: 1525-1530.

McNeil, G.P., S. Shimizu, and T. Yamane. 1991. High-Yield Enzymatic Glycerolysis of fats and Oils. JAOCS. 68: 1-5.

Montgomery, D.C. 1997. Design and Analysis of Experiments. 5-ed, John Wiley and Son Inc.

Noureddini, H., and V. Medikonduru. 2004. Glycerolysis of Fats and Methyl Esters. Journal of American Oil Chemistry Society. 74(4): 421-426.

O'Brien, R.D. 1998. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications. Technomic. Publishing Co., Inc. Lancaster-Basel. p. 122-127.

Pagliaro, M., and M. Rossi. 2008. The Future of Glycerol, New Usage for a Versatile Raw Material. RCS Publishing. United Kingdom.