

PROSES GLISEROLISIS CPO MENJADI MONO DAN DIACYL GLISEROL DENGAN PELARUT TERT-BUTANOL DAN KATALIS MgO

Yanuar Sigit Pramana (L2C004284) dan Sri Mulyani (L2C004759)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Sudharto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058
Pembimbing: Faleh Setia Budi, ST., MT.

Abstrak

Kenaikan produksi minyak sawit mentah yang sebagian besar diekspor perlu mendapat perhatian, karena minyak sawit mempunyai nilai ekonomi yang lebih rendah dari produk turunannya. Mono dan diasilgliserol (MAG-DAG) dapat dibuat dari senyawa gliserida yang banyak terdapat di bahan minyak atau lemak seperti minyak sawit dengan gliserol melalui reaksi gliserolisis. Pada penelitian ini digunakan pelarut tert-butanol yang dapat meningkatkan kelarutan minyak dalam gliserol sehingga reaksi gliserolisis dapat dilakukan pada suhu rendah. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu, rasio gliserol/CPO, dan jumlah katalis terhadap hasil proses gliserolisis minyak sawit menjadi MAG-DAG; menentukan variabel yang paling berpengaruh, serta menentukan suhu, rasio gliserol/CPO, dan jumlah katalis optimal untuk memperoleh konversi yang maksimal. Percobaan dirancang dengan metode central composite design dengan 3 variabel bebas, yaitu suhu reaksi, rasio gliserol/CPO, dan berat katalis (%w). Sedangkan variabel tetap yang dipilih antara lain berat total campuran reaksi (300 gr), kecepatan pengadukan (400 rpm), waktu reaksi (240 menit), dan jumlah pelarut (20 ml/10gr CPO). Proses optimasi dilakukan dengan metode respon permukaan dan pengolahan data dengan Statistica 6. Dari hasil penelitian didapatkan model empiris $Y = 65,18345 + 0,54165 X_1 + 3,95895 X_2 - 0,89873 X_3 - 0,02858 X_1X_2 - 0,00508 X_1X_3 + 0,48875 X_2X_3 - 0,00252 X_1^2 - 0,25571 X_2^2 - 0,10014 X_3^2$, dengan X_1 adalah suhu, X_2 adalah rasio gliserol/CPO dan X_3 adalah konsentrasi katalis. Hubungan antara konversi dengan variabel rasio gliserol/CPO cenderung linier sehingga tidak bisa ditentukan titik optimumnya. Hasil optimum/maksimal dapat dicapai jika rasio antara gliserol/CPO antara 5-7, harga variabel suhu pada kisaran 70-90 °C, sedangkan harga variabel katalis berada pada kisaran 1,5% -5%. Katalis MgO dapat meningkatkan konversi hingga 97 %, dan penggunaan pelarut tert-butanol dapat menurunkan suhu reaksi gliserolisis dari 220-250°C menjadi 70-90°C tanpa menurunkan konversi reaksi.

Kata kunci : gliserolisis; MAG-DAG; MgO; suhu rendah; tert-butanol

Abstract

The increase of CPO production which is almost exported needs many attention because it's economic value is lower than it's derivation. Mono and diacylglycerol (MAG-DAG) can be made of glyceride compounds which almost found in oil materials or fat such as palm oil with glycerol by glycerolysis reaction. Tert-butanol is used as solvent in this research in order to improve the oil solubility in glyserol so that the reaction can be done at low temperature. This research aimed, to know the effect of temperature, glycerol/CPO ratio, and ammount of catalyst in glycerolysis; to determine the most affected variable; and to determine the optimum temperature, glycerol/CPO ratio, and ammount of catalyst in processing palm oil become to MAG-DAG. The experiment is designed by central composite design with 3 independent variable, such as reaction temperature, glycerol/CPO ratio, and ammount of catalyst (%w). While the dependent variable selected are the total weight of reaction mixture (300 gr), agitational speed (400 rpm), reaction time (240 minutes), and ammount of solvent (20 ml/10gr CPO). Surface respon method is used to optimize the process and it's data processing use Statistica 6. An empirical model is obtained from the research result $Y = 65,18345 + 0,54165 X_1 + 3,95895 X_2 - 0,89873 X_3 - 0,02858 X_1X_2 - 0,00508 X_1X_3 + 0,48875 X_2X_3 - 0,00252 X_1^2 - 0,25571 X_2^2 - 0,10014 X_3^2$ where X_1 is temperature, X_2 is gliserol / CPO ratio and X_3 is ammount of catalyst. Relation between conversion with the variable of ratio gliserol / CPO tend linear so that cannot be determined its optimum point. The optimum result is reachable if gliserol/ CPO ratio is between 4-6, temperature variable is between 70-90°C while the variable katalis reside in 1,5 - 5%w. MgO catalyst can improve the conversion until 97 %, and the use of tert-butanol as solvent can decrease the reaction temperature from 220-250°C to 70-90°C without decreasing the conversion.

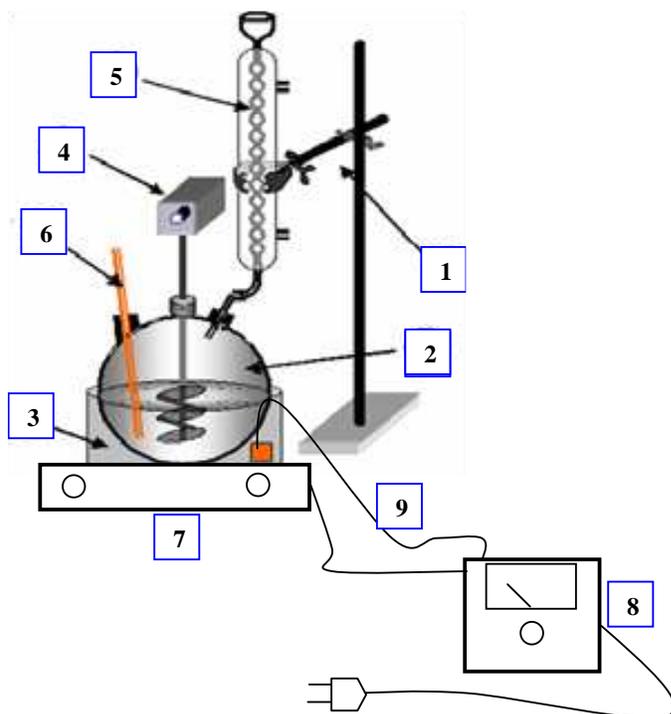
Key words : glycerolysis; low temperatur; MAG-DAG; MgO; tert-butanol

mono gliserid 4,46 %, kandungan di gliserid 3,88 %, dan kandungan tri gliserid 88,23 %. Gliserol yang digunakan adalah gliserol teknis dari C.V. Multi Kimia Raya, sedangkan pelarut yang digunakan adalah tert-butanol p.a dengan katalis MgO p.a dari Merck.

Peralatan yang dipakai terdiri dari reaktor gliserolisis, pengaduk, motor pengaduk, pemanas, termometer, termokontrol, termokopel, pendingin balik, dan pompa vakum.

Metode optimasi berdasarkan metode permukaan respon (RSM) melibatkan 3 langkah utama yaitu: rancangan percobaan yang menggunakan pendekatan statistik, estimasi koefisien model matematik dan prediksi respon dan terakhir pencocokan model. Model persamaan diuji dengan analisa varian (ANOVA) dengan derajat kepercayaan 99%. Keluaran RSM seperti grafik permukaan kontur dan 3 dimensi memberikan kondisi operasi optimum dan variabel yang paling berpengaruh.

Percobaan dirancang dengan metode central composite design dengan 3 variabel bebas. Variabel yang dipilih sebagai variabel bebas adalah suhu reaksi (level bawah = 60 °C; level tengah =75 °C; dan level atas = 90 °C), rasio gliserol/CPO (level bawah = 3; level tengah = 4; dan level atas = 5), dan jumlah katalis %w (level bawah = 2; level tengah =3; dan level atas = 4). Sedangkan variabel tetap yang dipilih antara lain berat total campuran reaksi (300 gr), kecepatan pengadukan (400 rpm), waktu reaksi (240 menit), dan jumlah pelarut (20 ml/10gr CPO). Jumlah percobaan yang dilakukan sebanyak 16 run percobaan. Respon yang diamati adalah konversi tri asil gliserol menjadi mono dan di asil gliserol dimana pada setiap akhir percobaan dilakukan uji hasil terhadap kadar mono dan diglisericid yang dihasilkan dengan analisa menggunakan kromatografi kolom. Data-data yang diperoleh, selanjutnya diolah dengan perangkat lunak Statistica 6.



Gambar 1. Rangkaian Alat Utama : (1).Statif dan klem holder; (2).Labu leher tiga; (3).Water bath; (4).Motor pengaduk; (5).Pendingin balik; (6).Termometer; (7). Pemanas; (8).Termo kontrol; (9).Termokopel.

Prosedur kerja yang dilakukan yaitu karakterisasi bahan baku (minyak sawit) untuk mengetahui kadar asam lemak bebas awal minyak sawit. Karakterisasi dilakukan melalui analisa dengan kromatografi kolom hingga diperoleh kandungan monogliserida, diglisericida, triglisericida, dan kandungan asam lemak bebas awal dalam minyak sawit. Tahap reaksi gliserolisis dilakukan dengan memasukkan minyak sawit dan pelarut tert-butanol ke dalam labu leher 3 dalam jumlah tertentu, kemudian campuran minyak sawit dan pelarut dipanaskan sampai suhu operasi yang telah ditentukan. Gliserol dalam jumlah tertentu dipanaskan di tempat terpisah sampai suhu operasi yang ditentukan. Ketika suhu operasi tercapai, gliserol dan katalis MgO dimasukkan ke dalam campuran yang terdapat dalam labu leher 3, lalu pengaduk dan timer dijalankan. Pemanasan dan pengadukan dihentikan setelah waktu reaksi yang diinginkan tercapai. Campuran hasil reaksi yang diperoleh di filtrasi dengan pompa vacuum untuk dipisahkan katalisnya (padatan MgO). Produk dan gliserol sisa reaksi dipisahkan dengan corong pemisah. Produk yang diperoleh ditimbang beratnya dan diukur

volumenya. Kadar mono, di, dan tri asil gliserol setelah reaksi dianalisa dengan kromatografi kolom. Eluen yang digunakan yaitu campuran ether-benzene dengan silica sebagai fase diamnya.

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil analisa kadar mono dan di asil gliserol sampel hasil running percobaan ditampilkan dalam tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisa kadar mono dan digliserid sampel hasil running percobaan.

Run	% monogliserida	% trigliserid	% mono + digliserid	konversi reaksi (%)
1	67,47	6,23	92,36	92,94
2	65,14	6,12	92,81	93,06
3	72,80	2,60	96,97	97,05
4	78,97	3,11	95,20	96,48
5	71,43	3,22	96,20	96,35
6	72,78	5,72	93,34	93,52
7	78,67	3,44	95,75	96,10
8	80,79	1,88	97,41	97,87
9	72,72	6,23	91,95	92,94
10	68,92	4,82	94,62	94,54
11	70,88	6,12	92,54	93,06
12	81,23	3,37	96,31	96,18
13	80,68	5,02	94,14	94,31
14	79,47	3,70	95,69	95,81
15	82,33	3,13	95,73	96,45
16	78,46	3,87	95,71	95,61

Data-data yang diperoleh, selanjutnya diolah dengan perangkat lunak Statistica 6. Hasil proses gliserolisis minyak sawit dengan pelarut tert-butanol menurut rancangan eksperimen diberikan dalam tabel 2. Aplikasi metode respon permukaan menghasilkan persamaan model matematis yang merupakan hubungan empiris antara konversi dan variabel percobaan yang diberi kode (X_1 , X_2 dan X_3).

Tabel 2. Hasil percobaan dengan rancangan komposisi tengah (central composite design) dan hasil prediksi dengan persamaan model matematis.

Run	X_1	X_2	X_3	Y_o teramati	Y_p prediksi	$(Y_o - Y_p)$
1	60,00	3,00	2,00	92,94	93,16792	-0,22792
2	60,00	3,00	4,00	93,06	92,49123	0,56877
3	60,00	5,00	2,00	97,05	95,51952	1,53048
4	60,00	5,00	4,00	96,48	96,79783	-0,31783
5	90,00	3,00	2,00	96,35	95,20317	1,14683
6	90,00	3,00	4,00	93,52	94,22148	-0,70148
7	90,00	5,00	2,00	96,10	95,83978	0,26022
8	90,00	5,00	4,00	97,87	96,81308	1,05692
9	49,77	4,00	3,00	92,94	93,46406	-0,52406
10	100,23	4,00	3,00	94,54	95,18832	-0,64832
11	75,00	2,32	3,00	93,06	93,12781	-0,06781
12	75,00	5,68	3,00	96,18	97,28455	-1,10455
13	75,00	4,00	1,32	94,31	95,52147	-1,21147
14	75,00	4,00	4,68	95,81	95,77089	0,03911
15	75,00	4,00	3,00	96,45	95,92944	0,52056
16	75,00	4,00	3,00	95,61	95,92944	-0,31944

Keterangan :

X_1 : Variabel Suhu ($^{\circ}C$)

X_2 : Variabel Rasio Gliserol/CPO

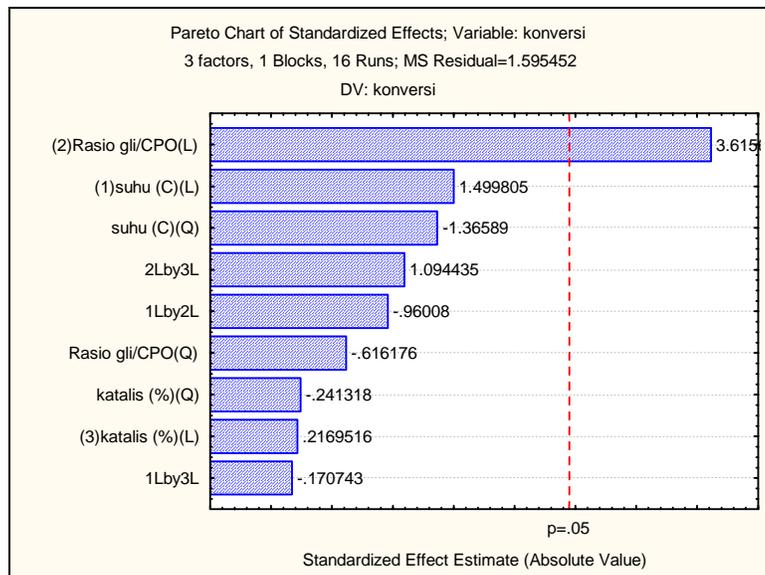
X_3 : Variabel Katalis (% w)

Y : konversi (%)

Hasil penelitian yang diperoleh seperti disajikan dalam tabel 2 merupakan perbandingan hasil percobaan dan hasil perhitungan dengan model. Model matematika yang diperoleh adalah sebagai berikut ;

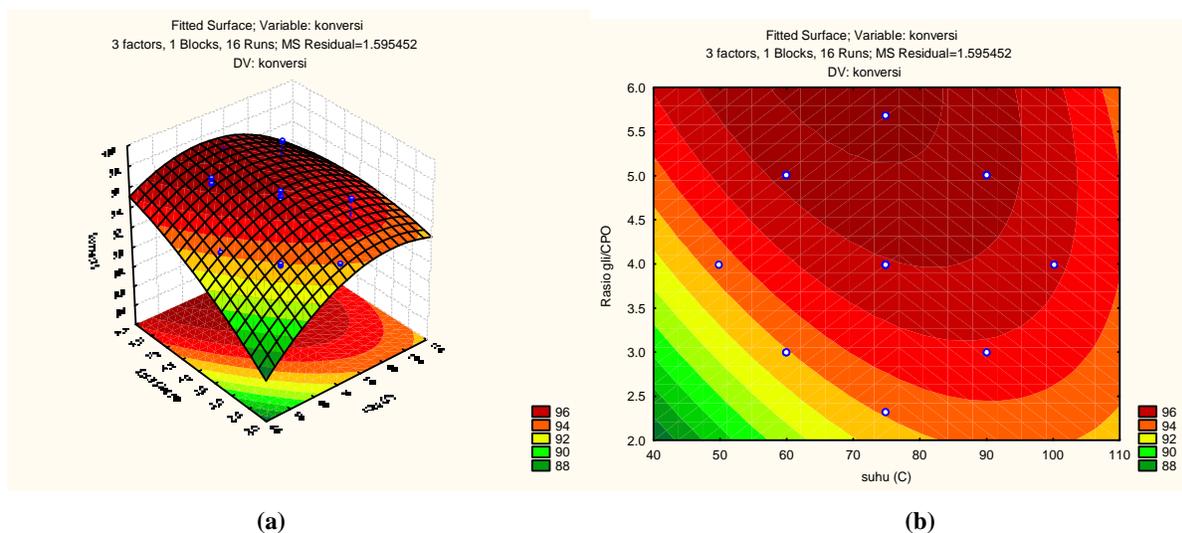
$$Y = 65,18345 + 0,54165 X_1 + 3,95895 X_2 - 0,89873 X_3 - 0,02858 X_1X_2 - 0,00508 X_1X_3 + 0,48875 X_2X_3 - 0,00252 X_1^2 - 0,25571 X_2^2 - 0,10014 X_3^2$$

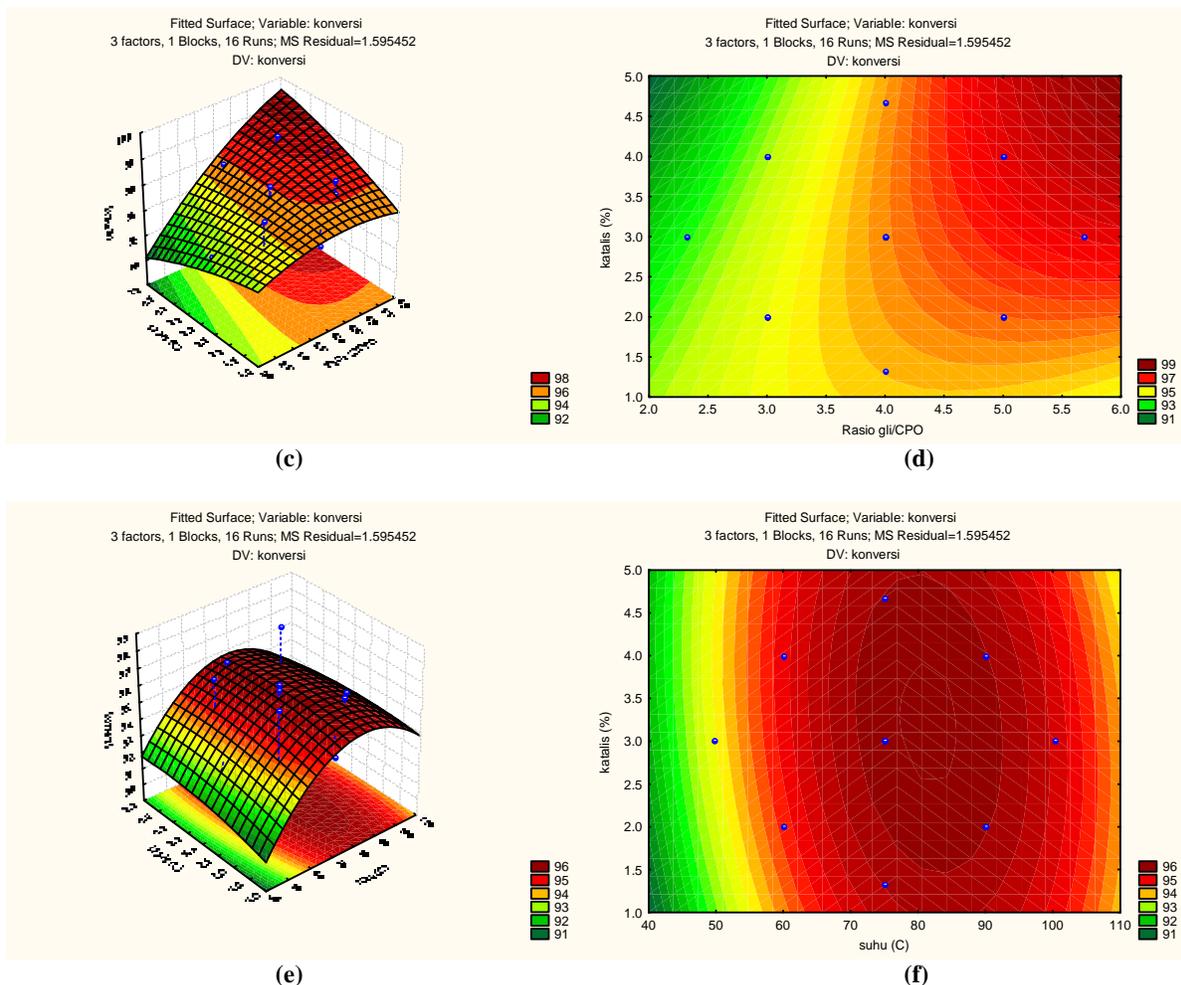
Pengaruh masing-masing variabel terhadap konversi dan penentuan kondisi optimum



Gambar 2. Grafik pareto efek terstandarisasi dari konversi

Dari gambar 2 (grafik pareto) terlihat bahwa harga efek variabel rasio gliserol/CPO melebihi garis $p=0,5$ sedangkan harga efek dari variabel lain tidak melewati garis $p=0,5$. Ini berarti bahwa variabel rasio gliserol/CPO merupakan variabel yang paling berpengaruh terhadap konversi, sedangkan pengaruh variabel yang lain terhadap konversi kurang signifikan. Kondisi operasi optimum dicari dengan melihat grafik optimasi 3 dimensi dan grafik kontur permukaan dari variabel rasio gliserol/CPO yang terdapat pada gambar 3.





Gambar 3. Grafik optimasi 3 dimensi dan kontur permukaan untuk variabel-variabel berikut ini:

- Grafik (a) dan (b) untuk variabel suhu ($^{\circ}\text{C}$) dan rasio gliserol/CPO.
- Grafik (c) dan (d) untuk variabel rasio gliserol/CPO dan katalis (%).
- Grafik (e) dan (f) untuk variabel suhu ($^{\circ}\text{C}$) dan katalis (%).

Dari grafik optimasi 3 dimensi dan kontur permukaan diperoleh bahwa konversi optimum/maksimal dapat dicapai jika rasio gliserol/CPO antara dari 5-7, harga variabel suhu pada kisaran 70-90 $^{\circ}\text{C}$ sedangkan harga variabel katalis berada pada kisaran 1,5% - 5 %.

Pengaruh Rasio gliserol/CPO

Dari grafik optimasi 3 dimensi dan kontur permukaan diperoleh bahwa konversi optimum dapat dicapai jika rasio gliserol/CPO antara 5-7. Reaksi gliserolisis ini merupakan reaksi *reversible*, dengan tahapan reaksi :



Jumlah gliserol yang berlebih (secara stoikiometri) dapat meningkatkan pembentukan mono dan digliserida. (H.Noureddin.i et al, 1997).

Semakin besar rasio gliserol/CPO, konversi tri gliserida menjadi mono dan di gliserida akan semakin besar, sampai pada batas nilai rasio tertentu. Rasio gliserol/CPO yang melebihi batas nilai maksimum tidak akan meningkatkan *yield*. (Corma. et al,1997)

Pengaruh rasio gliserol/CPO terhadap konversi reaksi gliserolisis ini dapat dilihat dari gambar 3a, 3b, 3c, dan 3d. Dari gambar tersebut terlihat bahwa kurva yang dihasilkan tidak berbentuk parabola sempurna, sehingga agak sulit untuk menentukan kondisi operasi optimumnya. Meskipun demikian, dari gambar kontur permukaan (3b dan 3d) dapat diperkirakan secara kasar rasio gliserol/CPO yang optimum dimana rasio gliserol/CPO optimum ini diperkirakan terjadi pada kisaran 5-7 pada kisaran suhu 70-90 $^{\circ}\text{C}$.

Pengaruh Temperatur

Gliserolisis berjalan baik pada suhu yang cukup tinggi. Hal ini karena suhu dapat meningkatkan homogenitas campuran reaksi. Semakin homogen campuran, semakin banyak molekul yang bertumbukan dan menghasilkan produk. Pada reaksi ini gliserol yang polar harus ditingkatkan kelarutannya pada minyak yang cenderung bersifat non polar, yaitu dengan menaikkan suhu reaksi. Pada kondisi kamar, kurang lebih hanya 4% gliserol saja yang bisa terlarut dalam minyak tanpa adanya pelarut. Temperatur yang cukup tinggi diperlukan untuk meningkatkan kelarutan gliserol dalam minyak (fase tri gliserid). Semakin banyak gliserol yang larut dan bereaksi dengan CPO, makin besar pula konversi yang diperoleh. (Corma. et al,1997). Pada penelitian ini kondisi optimum bisa dicapai jika harga variabel suhu pada kisaran 70-90 °C.

Pengaruh suhu terhadap konversi reaksi gliserolisis ini dapat dilihat dari gambar 3a, 3b, 3e, dan 3f, khususnya pada gambar 3e dan 3f dimana kurva pengaruh suhu terhadap konversi reaksi gliserolisis berbentuk parabola. Kondisi suhu optimum dicapai pada kisaran suhu 70-90°C. Pada suhu di bawah 70°C, kenaikan suhu akan meningkatkan konversi reaksi. Dengan meningkatnya suhu, molekul-molekul akan mendapatkan energi dan bebas bergerak sehingga akan menimbulkan terjadinya tumbukan yang menghasilkan reaksi. Tetapi setelah mencapai suhu 90°C, kenaikan suhu akan menyebabkan turunnya konversi reaksi. Hal ini terjadi karena kenaikan suhu sampai di atas 90°C akan menyebabkan pelarut tert-butanol yang mempunyai titik didih 82,4°C banyak berada dalam fase uap sehingga kelarutan CPO dalam gliserol akan menurun. Menurunnya kelarutan CPO dalam gliserol menyebabkan tumbukan antar molekul minyak dengan gliserol akan berkurang sehingga konversi reaksi akan menurun. Seperti yang telah dijelaskan dalam tinjauan pustaka bahwa kelarutan minyak dalam gliserol sangat rendah pada suhu yang rendah. Sehingga untuk meningkatkan kelarutan minyak dalam gliserol dapat dilakukan dengan menaikkan suhu reaksi atau dengan menggunakan pelarut.

Pengaruh Jumlah Katalis

Reaksi gliserolisis merupakan reaksi yang berjalan lambat tanpa adanya katalis. Katalis sangat berperan penting dalam meningkatkan laju reaksi. Pada penelitian ini digunakan katalis MgO. Pemilihan katalis MgO ini didasarkan pada kemampuan katalis MgO yang bisa memberikan konversi reaksi lebih dari 90% (Corma.et al., 1997). Kelebihan yang dimiliki katalis MgO adalah katalis MgO mudah dipisahkan dari produk hasil reaksi karena berbentuk padat. Tetapi proses reaksi gliserolisis dengan katalis MgO ini masih dilakukan pada suhu yang tinggi untuk meningkatkan kelarutan minyak dalam gliserol. Oleh karena itu diperlukan pelarut organik yang dapat meningkatkan kelarutan minyak dalam gliserol supaya reaksi gliserolisis dapat dilakukan pada suhu yang relatif rendah untuk menghindari terbentuknya warna coklat dan bau tidak sedap akibat terbakarnya bahan dan produk.

Berdasarkan grafik pareto efek terstandarisasi dari konversi diperoleh bahwa *jumlah katalis* tidak begitu berpengaruh terhadap konversi. Dari gambar 3e dan 3f diketahui pula bahwa katalis tidak terlalu berpengaruh terhadap konversi reaksi gliserolisis. Pada gambar 3c dan 3d diperlihatkan pengaruh katalis terhadap konversi reaksi, akan tetapi belum bisa digunakan menentukan jumlah katalis yang optimal. Meskipun demikian gambar 3c, 3d, 3e, dan 3f dapat digunakan untuk memperkirakan jumlah katalis optimum untuk menghasilkan konversi reaksi yang optimum. Berdasarkan grafik optimasi 3 dimensi dan kontur permukaan tersebut diperoleh bahwa harga optimum variabel katalis berada pada kisaran 1,5% - 5 %. Konversi yang diperoleh dapat mencapai 97,87 %.

Perbandingan Reaksi Gliserolisis Dengan Katalis MgO Serta Dengan dan Tanpa Pelarut tert-Butanol

Proses gliserolisis yang dilakukan pada temperatur tinggi (200-240°C) dengan menggunakan katalis MgO tanpa pelarut dapat mencapai konversi hingga 97% (Corma.et al., 1997). Sedangkan proses gliserolisis yang dilakukan dengan menggunakan pelarut (tert-butanol) dan katalis MgO dapat dilakukan pada suhu yang lebih rendah (60-90°C). Pada kondisi ini konversi dapat dicapai hingga 97,87%. Hal ini menunjukkan bahwa proses gliserolisis dengan menggunakan pelarut (ter-butanol) lebih efektif karena reaksi dapat dilakukan pada suhu rendah dan mencapai konversi yang relatif sama. Hal ini disebabkan karena pelarut (tert-butanol) dapat meningkatkan kelarutan minyak dalam gliserol.

4. Kesimpulan

- Variabel rasio gliserol/CPO merupakan variabel yang paling berpengaruh.
- Kondisi optimum bisa dicapai jika rasio gliserol/CPO antara 5 - 7 dan harga variabel suhu pada kisaran 70-90 °C sedangkan harga variabel katalis berada pada kisaran 1,5% - 5 %.
- Katalis MgO dapat meningkatkan konversi hingga 97 %.
- Penggunaan pelarut tert-butanol dapat menurunkan suhu reaksi dari 220-250°C menjadi 70-90°C tanpa menurunkan konversi reaksi.

Ucapan Terimakasih

Pada kesempatan ini Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Faleh Setia Budi, ST., MT. atas bimbingannya dalam pelaksanaan penelitian dan kepada Badan Penelitian dan Pengembangan Departemen Pertanian yang telah membiayai program penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Anonym, (2005), "*Blueprint Rencana Pengembangan CPO dan Produk Turunannya*", Balitbang-Deptan, Jakarta.
- Anonym, (2006), "*Laporan Perdagangan CPO dan Olein*", Jakarta Future Exchange, Jakarta.
- BPS, (2000-2005), "*Statistik Perdagangan Luar Negeri Indonesia*" vol 2 Jakarta.
- Budi, F.S, et al (2001), "*Pengembangan Proses Konversi Minyak Sawit (CPO) menjadi Polyurethane*", Thesis, Program Pascasarjana ITB, Bandung.
- Corma A. et.al (1997), "*Catalysts for the Production fine Chemicals-Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of fats Solid base Catalysts*", Journal of Catalysis vol 173, hal: 315-321
- Cornell J.A., et al. (1990), "*How to Apply Response Surface Methodology in USA*", American Society for Quality Control
- Deffense E. et al (1985), "*Fractionation of Palm Oil*" Journal American Oil Chemistry Society vol 62 hal : 376 - 385
- George et. al (1992), "*Lipid Profile of Process of Palm Oil*", Journal America Oil Chemistry Society: vol 69 , page : 283-287.
- Guo Z.et al, (2006), "*Lipase-Catalyzed Glycerolysis of Fat and Oils in Ionic Liquid*", Journal of Royal Society of Chemistry vol 8; hal 54 – 62
- Kaewthong W, et al, (2005), "*Continuous Production of Monoacylglycerols by Glycerolysis of Palm Olein with Immobilized Lipase*", Journal of Process Biochemistry, Elsevier, vol 40 hal 1525-1530.
- Kaewthong W, et al, (2004), "*Glycerolysis of Palm Olein by Immobilized Lipase PS in Organic Solvent*", Journal Enzim and Microbial Technology, Elsevier, vol 35 hal 218-222.
- Kristensen J.B., et al, (2005), "*Process Optimization Using Respon Surface Design and Pilot Plant Production of Dietary Diacylglycerols by Lipase-Catalyzed Glycerolysis*", Journal of Agricultural and Food Chemistry vol 53 hal. 7059-7066.
- Marianne L, et al, (2006), "*Evaluation of Binary Solvent Mixtures For Efficient Mono Acyl Glycerol Production By Continuous Enzymatic Glycerolysis*", Journal of Agricultural and Food Chemistry vol 54 Hal. 7113-7119
- Noureddini H. et. al, (1997), "*Glycerolysis of Fats and Methyl Esters*", Journal of Biomaterials, University of Nebraska, Lincoln.
- Noureddini H. et. al, (1992), "*Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils*" Journal American Oil Chemistry Society, vol 69.
- Noureddini H. et. al, (2004), "*A Continuous Process For The Glycerolysis of Soybean Oil*", Journal of American Oil Chemistry Society vol 81 no 2 Hal. 203-207