
APLIKASI TEKNIK DEMULSIFIKASI PEMBENTUKAN KRIM DALAM PEMURNIAN MDAG YANG DIPRODUKSI SECARA GLISEROLISIS

Mursalin¹⁾, Lavlinesia¹⁾ dan Yernisa¹⁾

¹⁾ Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Jambi, Jalan Raya Jambi-Muara Bulian Km.15 Mendalo Indah, Jambi 36122, Telp. 0741-580053
email: mursalin@unja.ac.id; esya60@yahoo.com; yernisa@yahoo.com

ABSTRAK

Teknik pemisahan residu gliserol dari MDAG yang diproduksi dengan cara gliserolisis paling efektif adalah dengan menggunakan Short Path Distillation (SPD) atau distilasi molekuler yang masih merupakan teknologi mahal dan canggih sehingga sulit untuk diaplikasikan secara luas. Ekstraksi dan fraksinasi menggunakan pelarut merupakan teknik pemisahan residu gliserol yang lain, teknik ini telah dikembangkan oleh beberapa peneliti, tetapi panjangnya prosedur pengerjaan dan adanya kemungkinan sisa pelarut dalam produk akhir menjadi kendala tersendiri. Penelitian ini mempelajari pemisahan residu gliserol dari MDAG hasil proses gliserolisis melalui proses demulsifikasi pembentukan krim dengan atau tanpa penambahan larutan pada berbagai suhu minyak sehingga terbentuk krim dan skim yang mudah dipisahkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pemisahan gliserol dari sistem emulsinya, dengan metode demulsifikasi pembentukan krim paling efektif jika dilakukan pada suhu tinggi (65°C) karena pada suhu tersebut minyak memiliki densitas yang paling rendah dan akan berada pada bagian atas dalam reaktor pemisah residu gliserol saat sistem emulsinya mengalami instabilitas (*creaming*) sehingga lebih mudah dipisahkan. Pemurnian MDAG dengan cara demulsifikasi pembentukan krim tanpa penambahan air hanya mampu menurunkan kandungan gliserol maksimal sebesar 37%; sisa gliserol yang masih berada dalam produk akhir sekitar 9.17% dirasakan masih terlalu tinggi untuk dapat dikatakan sebagai MDAG murni. Pemurnian dengan cara demulsifikasi pembentukan krim dengan penambahan air suling menghasilkan MDAG dengan kandungan gliserol berkisar antara 4.05—6.59%. Pemurnian dengan cara demulsifikasi pembentukan krim dengan penambahan larutan elektrolit menghasilkan MDAG dengan kandungan gliserol berkisar antara 1.94—1.95% (tanpa proses sentrifugasi) dan 0.02-0.05% (dengan sentrifugasi 2000 rpm selama 5 menit).

Kata Kunci: Demulsifikasi, Emulsifier, Gliserolisis, Minyak Sawit, Pemurnian MDAG

PENDAHULUAN

Gliserolisis merupakan reaksi kimia yang banyak digunakan untuk mensintesis MDAG dari minyak (triasilgliserol) dan gliserol pada kondisi suhu dan waktu reaksi tertentu dengan atau tanpa penambahan katalis. *Gliserolisis* tipe *conventional batch* menghasilkan produk akhir yang umumnya mengandung 35-50% MAG dan sebagian DAG, sebagian TAG yang tidak bereaksi, residu gliserol dan asam lemak bebas (Hui 1996). MDAG yang dihasilkan dari proses gliserolisis secara umum masih mengandung residu gliserol yang cukup tinggi, yaitu 4-8% (Cheng 2005); 7% (Damstrup 2006); dan 8% (Chetpattananondh dan Tongurai 2008). Untuk itu perlu dilakukan penghilangan residu gliserol (purifikasi) pada akhir proses. Purifikasi dilakukan untuk mendapatkan produk emulsifier dengan kandungan MDAG yang

lebih tinggi. Residu gliserol ini sangat sulit untuk dipisahkan dari sistem karena terikat sangat kuat pada salah satu sisi hidrofilik MDAG dalam bentuk emulsi.

Teknik pemisahan residu gliserol paling efektif menggunakan *Short Path Distillation* (SPD) atau distilasi molekuler yang keduanya masih merupakan teknologi mahal dan canggih sehingga sulit untuk diaplikasikan secara luas. Ekstraksi dan fraksinasi menggunakan pelarut telah pula dikembangkan oleh beberapa peneliti, tetapi panjangnya prosedur pengerjaan dan adanya kemungkinan sisa pelarut dalam produk menjadi kendala tersendiri.

Salah satu cara penghilangan residu gliserol yang dikembangkan oleh Chetpattanandh dan Tongurai (2008) adalah dengan menambahkan HCl 35% sebanyak 1 mL untuk 100 g produk gliserolisis yang telah dilelehkan. Penambahan HCl dilakukan pada suhu 80°C sambil terus diaduk. Setelah itu campuran dibiarkan hingga terbentuk 2 lapisan, lapisan bawah dibuang dan lapisan atas diambil untuk selanjutnya dicuci dengan air panas suhu 90°C. Campuran MDAG dan air panas ini dijaga suhunya agar tetap 80°C sambil terus diaduk. Kemudian campuran dibiarkan untuk beberapa saat hingga kembali terbentuk 2 lapisan fraksi, fraksi bawah di buang dan fraksi atas diambil sebagai produk MDAG yang bebas gliserol. Dengan cara ini mereka dapat menurunkan kandungan gliserol bebas dari 11.2% hingga menjadi 0.1% dengan tingkat kehilangan MAG sebesar 2.4%.

Chetpattanandh dan Tongurai (2008) juga telah melakukan purifikasi dengan cara kristalisasi dan fraksinasi MDAG menggunakan pelarut isooktan pada rasio MDAG:isooktan 80 g:400 mL dan suhu kristalisasi 35°C. Sebelum dikristalisasi, campuran MDAG dan isooktan dipanaskan terlebih dahulu hingga suhu 70°C sambil diaduk dengan kecepatan 200 rpm dan dipertahankan pada suhu tersebut selama 10 menit. Setelah itu campuran minyak dan pelarut didinginkan hingga suhu 35°C pada laju pendinginan 1°C/menit, suhu kristalisasi ini dipertahankan selama 90 menit baru kemudian dilakukan fraksinasi dengan filtrasi vakum. Dengan cara ini diperoleh MDAG dengan kadar MAG sebesar 95% dan DAG sebesar 5%.

Affandi (2007) menghilangkan residu gliserol dengan cara melarutkan MDAG yang terbentuk setelah proses gliserolisis dalam heksan lalu dilakukan sentrifuse pada kecepatan tinggi selama 5-10 menit. Fraksi bawah dan juga endapan yang terbentuk (yang merupakan fraksi gliserol, air dan sabun) dibuang, fraksi atas yang terlarut dalam heksan selanjutnya diambil dan dikristalisasi pada suhu refrigerator selama 16-18 jam. Setelah itu difraksinasi menggunakan filtrasi vakum sehingga dihasilkan fraksi padat yang kaya akan MDAG dan fraksi cair yang kaya akan TAG.

Soekopitojo (2011) melakukan pemisahan MDAG dari TAG produk transesterifikasi enzimatis menggunakan fraksinasi pelarut. Sebelumnya, produk transesterifikasi dilarutkan dalam heksana (1:5, b/b) kemudian dinetralisasi menggunakan NaOH 1 M dalam etanol 50%. Filtrat yang mengandung asilgliserol bebas asam lemak dipisahkan dari residu dengan penyaringan, kemudian dilakukan fraksinasi pada suhu sekitar 4°C selama 4 jam. Selanjutnya fraksi cair dipisahkan dengan penyaringan vakum dari residu padat yang terbentuk. MDAG akan terkonsentrasi pada fraksi padat sedangkan TAG akan terkonsentrasi pada fraksi cair.

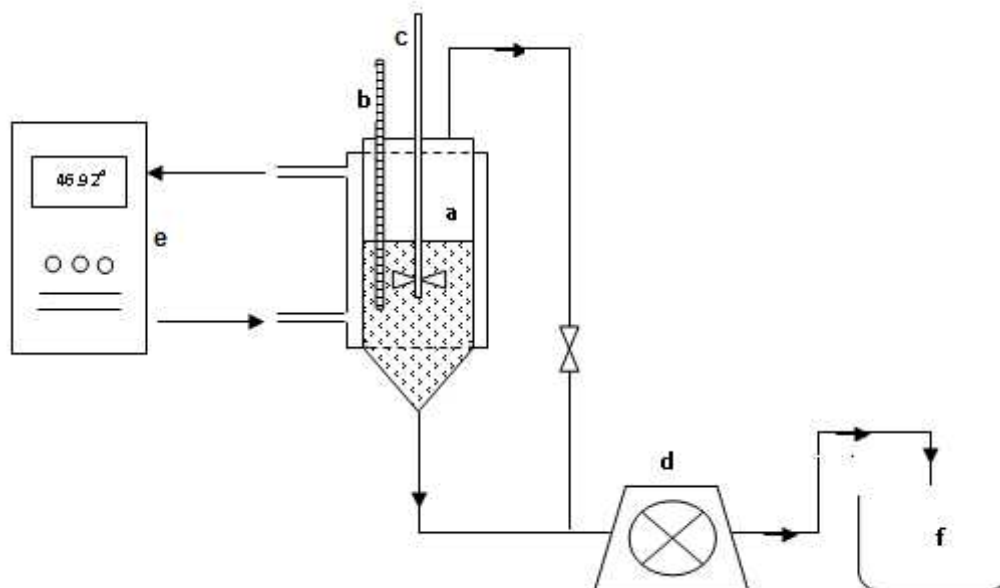
Sulitnya menghilangkan residu gliserol dari produk MDAG yang dihasilkan secara gliserolisis terutama disebabkan oleh kuatnya gliserol dan air terikat dalam sistem emulsi W/O yang dibentuk oleh adanya MDAG (emulsifier) dalam sistem. Pengrusakan sistem emulsi dengan cara pembentukan krim (*creaming demulsification*) diperkirakan dapat

memisahkan residu gliserol dari dalam sistem karena gliserol beserta air akan berada dalam fase skim sedangkan MDAG dan TAG akan berada dalam fase krim. Pengrusakan emulsi (demulsifikasi) dapat dilakukan secara fisika melalui pemanasan dan pengadukan intensif dan secara kimia melalui penambahan larutan elektrolit.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan air dan larutan elektrolit pada proses demulsifikasi pembentukan krim untuk memisahkan residu gliserol dari MDAG yang diproduksi secara gliserolisis.

METODE PENELITIAN

Reaktor yang digunakan untuk proses demulsifikasi pembentukan krim ini didisain dengan kapasitas sebesar 500 ml. Reaktor dibuat dari bahan gelas dan dibuat berjaket untuk sirkulasi air dari waterbath, sehingga suhu reaktor dapat dipertahankan. Reaktor juga dilengkapi dengan filter pada bagian atas dan bawah untuk memisahkan antara krim dan skim yang dihasilkan. Design reaktor pemisahan residu gliserol secara *demulsifikasi creaming* dari produk MDAG dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Design reaktor pemisahan residu gliserol secara demulsifikasi *creaming* dari produk MDAG (keterangan : a. tangki substrat, b. Termometer, c. agitator, d. pompa, e. water bath, f. Wadah penampung produk akhir

MDAG hasil gliserolisis ditempatkan dalam reaktor lalu dipanaskan hingga suhu 80°C atau semua kristal telah mencair, pada suhu ini minyak dipertahankan selama 10 menit. Setelah itu, 3 macam perlakuan (tanpa penambahan larutan, penambahan air suling dan penambahan larutan elektrolit sebanyak volume minyak) diterapkan. Selanjutnya, suhu minyak diturunkan secara perlahan dengan laju pendinginan $1^{\circ}\text{C}/\text{menit}$. Selama pendinginan ini, minyak diaduk secara intensif dengan kecepatan 500 rpm. Pada setiap suhu yang ditetapkan sebagai perlakuan (65°C , 55°C dan 45°C) suhu MDAG dipertahankan selama (20, 30 dan 40 menit). Pengadukan intensif ini akan menyebabkan fase minyak membentuk krim dan terpisah dari bagian cair lainnya (skim yang mengandung gliserol). Selanjutnya skim akan dipisahkan

dengan cara memompanya dari reaktor dan terhadap lemak (krim) yang tinggal dalam reaktor kembali diterapkan 3 macam perlakuan (tanpa penambahan larutan, penambahan air suling dan penambahan larutan elektrolit sebanyak volume minyak) lalu diaduk pada kecepatan 500 rpm selama 2 menit dan didiamkan selama 10 menit hingga skim dan krim kembali terpisah dan krim akan dikoleksi untuk dianalisis lebih lanjut kandungan gliserol bebasnya. Kandungan gliserol bebas dalam MDAG ditentukan bersama-sama dengan penentuan komposisi gliserida menggunakan kromatografi gas (Modifikasi AOAC Official Method 993.18, 1998).

HASIL DAN PEMBAHASAN

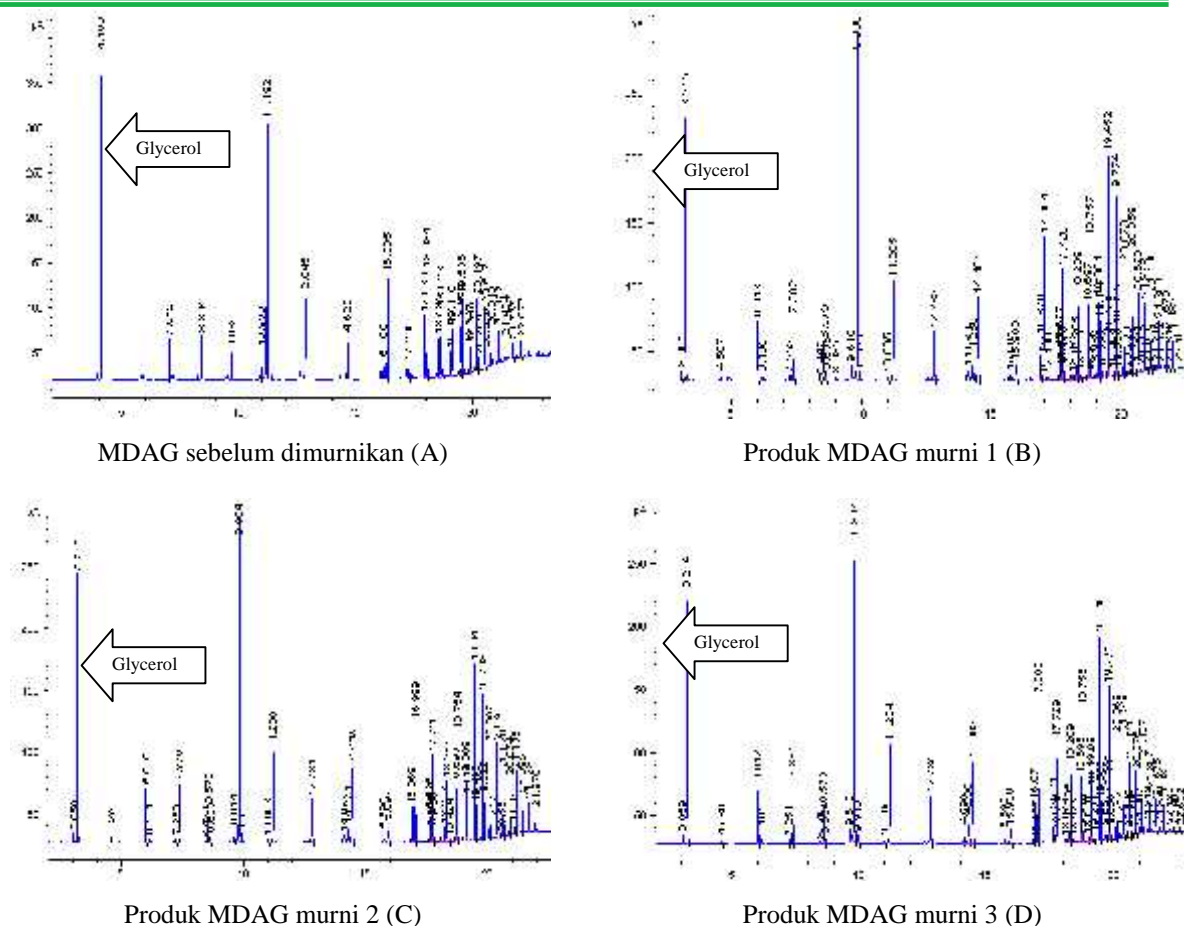
Demulsifikasi Pembentukan Krim tanpa Penambahan Larutan

Pemurnian MDAG yang diproduksi dengan cara gliserolisis menggunakan reaktor demulsifikasi pembentukan krim yang dilakukan tanpa penambahan larutan pada semua variasi suhu dan lama proses yang diusulkan ternyata tidak menghasilkan pemisahan gliserol yang signifikan. Kenyataan yang ditemukan setelah MDAG dipanaskan hingga suhu 80°C selama 10 menit, MDAG akan mencair sempurna lalu ketika dilakukan proses pendinginan lambat hingga dicapai suhu pendinginan sesuai taraf perlakuan yang ditetapkan (65, 55 dan 45°C) dan dilakukan *holding* proses masing-masing selama (20, 30 dan 40 menit), ternyata tidak satu pun kombinasi perlakuan yang menghasilkan pemisahan gliserol secara signifikan. Gliserol masih tetap tercampur dan terikat kuat dalam sistem emulsi pada MDAG. Penerapan perlakuan dengan 3 kali ulangan ternyata tidak menghasilkan produk yang berbeda. Hasil analisis GC untuk 3 produk pemurnian terbaik dengan metode ini disajikan pada Gambar 2 analisis kandungan gliserol bebasnya ditampilkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Hasil kuantifikasi kandungan gliserol (%) dalam MDAG dan produk murninya

Komponen	Produk Demulsifikasi				Produk sebelum didemulsifikasi
	I	II	III	Rata-rata	
Gliserol	10.04	8.65	8.83	9.17	14.66
ALB	6.74	5.97	6.15	6.29	6.16
MAG	31.96	30.88	30.89	31.24	37.48
DAG	19.76	20.85	20.99	20.53	20.97
TAG	31.50	33.65	33.14	32.76	20.73

Gambar 2 menunjukkan bahwa secara visual memang telah terjadi penurunan kandungan gliserol produk MDAG (peak dengan retensi time kurang dari 5 menit) yang dimurnikan dengan cara demulsifikasi pembentukan krim tanpa penambahan larutan, tetapi secara kuantitatif penurunan kandungan gliserol tersebut belum terlalu signifikan dan belum memuaskan (Tabel 1). Tingkat penurunan gliserol sebesar 37% memang telah dapat dicapai, tetapi kandungan gliserol dalam produk akhir (9.17%) masih terlalu tinggi untuk dapat dikatakan sebagai MDAG murni.



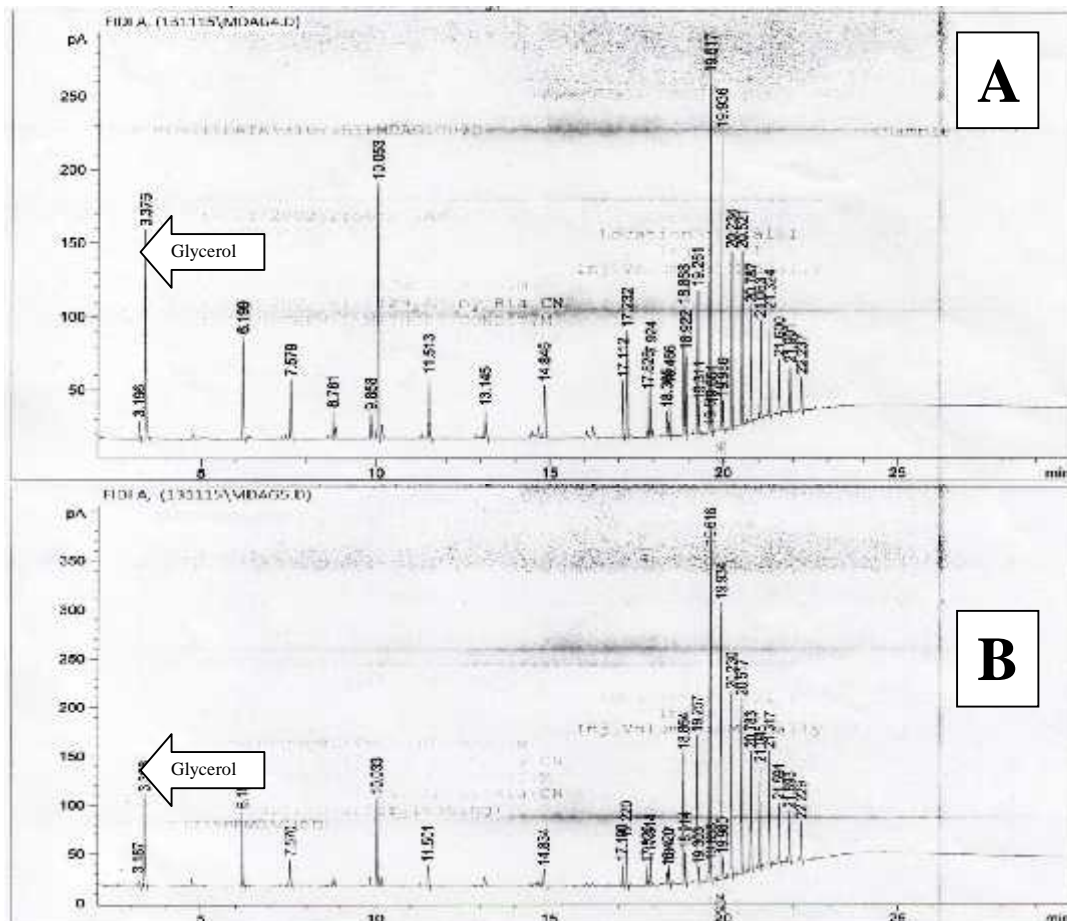
Gambar 2. Kromatogram tiga produk pemurnian MDAG (B, C, dan D) dengan metode demulsifikasi pembentukan krim tanpa penambahan air; A = MDAG sebelum dimurnikan

Ketiga produk pemurnian yang disajikan pada Gambar 2 dan Tabel 1 adalah produk yang dihasilkan dari proses demulsifikasi pembentukan krim yang pendinginannya setelah rejuvenasi dilakukan pada suhu tertinggi dan lama proses terlama (65°C dan 40 menit). Hal ini mengindikasikan bahwa pemisahan gliserol dari sistem emulsinya, paling efektif jika dilakukan pada suhu tinggi karena pada suhu tersebut minyak memiliki densitas yang paling rendah dan akan berada pada fraksi di bagian atas saat sistem emulsinya mengalami instabilitas sehingga lebih mudah dipisahkan. Hal lainnya yang dapat dipelajari dari proses ini adalah bahwa untuk memisahkan fraksi polar dari sistem emulsinya dengan cara demulsifikasi pembentukan krim akan lebih efektif jika sistem emulsi tersebut dalam bentuk O/W dan bukan W/O. Oleh karena itu untuk memisahkan fase polar (gliserol) dari sistem emulsinya (produk MDAG) yang kandungan gliserolnya jauh lebih sedikit dari fase non polarnya (sistem emulsi W/O), perlu ditambahkan air atau larutan elektrolit untuk meningkatkan efektivitas pemisahannya.

Demulsifikasi Pembentukan Krim dengan Penambahan Air

Penambahan air dengan jumlah yang sama dengan volume minyak saat melakukan demulsifikasi pembentukan krim dalam reaktor pemisah residu gliserol pada suhu 65°C dan

lama proses 40 menit ternyata berpengaruh nyata terhadap tingkat pemisahan gliserol dari MDAG yang dimurnikan. Aplikasi demulsifikasi pembentukan krim dengan penambahan air suling sebanyak 3 kali ulangan, menunjukkan nilai konsistensi yang cukup baik. Parameter yang dianalisis pada tahap verifikasi adalah komposisi MAG dan residu gliserol. Kromatogram GC hasil pemurnian MDAG dengan cara demulsifikasi pembentukan krim dengan menambahkan air dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil penghilangan sisa gliserol produk MDAG dengan cara demulsifikasi pembentukan krim dengan penambahan air pada suhu 65°C selama 40 menit, A dan B menunjukkan ulangan untuk substrat yang berbeda

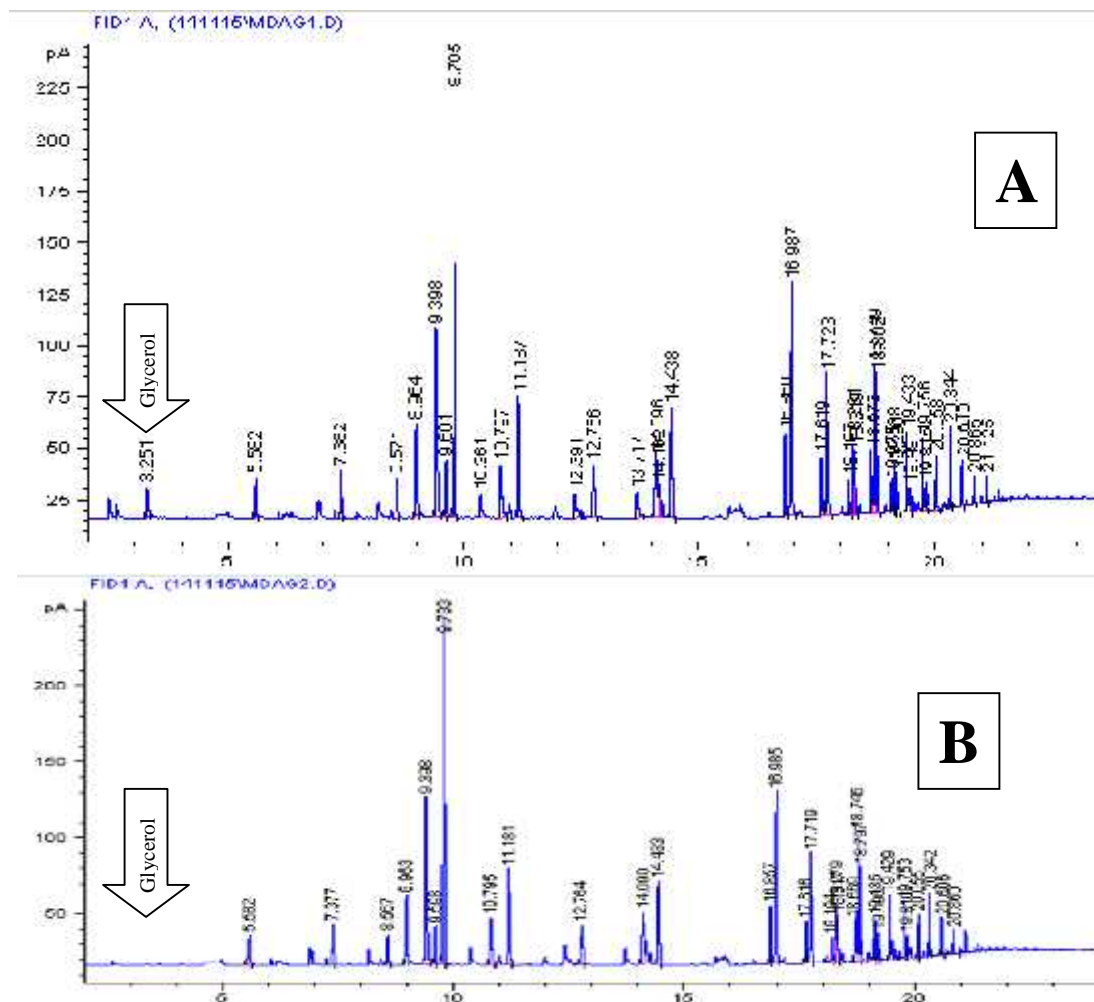
Pada Gambar 3 terlihat bahwa jumlah gliserol yang dapat dihilangkan dari produk sudah sangat tinggi, ditandai dengan tinggi peak pada waktu retensi kurang dari 5 menit sudah sangat rendah (kurang dari 200 pA pada Gambar 3a dan bahkan kurang dari 150 pA pada Gambar 3b). Hasil identifikasi kuantitatif menunjukkan bahwa dengan metode ini kandungan gliserol dalam produk tinggal 6.59% untuk substrat A dan bahkan tinggal 4.05% untuk substrat B.

Demulsifikasi Pembentukan Krim dengan Penambahan Larutan Elektrolit

Penambahan larutan elektrolit dengan jumlah yang sama dengan volume minyak saat melakukan demulsifikasi pembentukan krim dalam rangka memurnikan MDAG dari

campuran gliserol bebasnya ternyata berpengaruh sangat nyata terhadap tingkat kemurnian MDAG yang dihasilkan. Aplikasi demulsifikasi pembentukan krim dengan penambahan larutan elektrolit sebanyak 3 kali ulangan, menunjukkan nilai konsistensi yang cukup baik. Parameter yang dianalisis pada tahap verifikasi adalah komposisi MAG dan residu gliserol. Kromatogram GC hasil pemurnian MDAG dengan cara demulsifikasi pembentukan krim dengan menambahkan larutan elektrolit dapat dilihat pada Gambar 4.

Pada Gambar 4 terlihat bahwa peak pada waktu retensi kurang dari 5 menit sudah sangat rendah, kurang dari 30 pA untuk substrat pada Gambar 4A dan sudah tidak lagi terdeteksi pada Gambar 4B. Artinya, jumlah gliserol yang dapat dihilangkan dengan metode ini sudah maksimal. Hasil identifikasi kuantitatif menunjukkan bahwa kandungan gliserol MDAG untuk Gambar 4A dan B masing-masing adalah sebesar 1.94% dan 0.02%. Gambar 4A merupakan deskripsi hasil pemurnian MDAG tanpa menambahkan proses sentrifugasi di akhir proses pemisahan krim dan skim sedangkan 4B ditambahkan proses sentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 5 menit.



Gambar 4. Hasil penghilangan sisa gliserol produk MDAG dengan cara demulsifikasi pembentukan krim dengan penambahan larutan elektrolit pada suhu 65°C selama 40 menit, A tanpa dilakukan proses sentrifugasi sedangkan B dilakukan sentrifugasi pada kecepatan 2000 rpm selama 5 menit.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengamatan selama pelaksanaan penelitian, dapat disimpulkan beberapa poin sebagai berikut:

1. Pemisahan gliserol dari sistem emulsinya, dengan metode demulsifikasi pembentukan krim paling efektif jika dilakukan pada suhu tinggi (65°C) karena pada suhu tersebut minyak memiliki densitas yang paling rendah dan akan berada pada fraksi di bagian atas saat sistem emulsinya mengalami instabilitas (*creaming*) sehingga lebih mudah dipisahkan
2. Pemurnian MDAG dengan cara demulsifikasi pembentukan krim tanpa penambahan air hanya mampu menurunkan kandungan gliserol maksimal sebesar 37%; sisa gliserol yang masih berada dalam produk akhir sekitar 9.17% dirasakan masih terlalu tinggi untuk dapat dikatakan sebagai MDAG murni.
3. Pemurnian MDAG dengan cara demulsifikasi pembentukan krim dengan penambahan air suling menghasilkan produk MDAG dengan kandungan gliserol berkisar antara 4.05—6.59%.
4. Pemurnian MDAG dengan cara demulsifikasi pembentukan krim dengan penambahan larutan elektrolit menghasilkan produk MDAG dengan kandungan gliserol sebesar 1.94—1.95% (tanpa proses sentrifugasi) dan 0.02—0.05% (dengan sentrifugasi 2000 rpm selama 5 menit).

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada DP2M DIKTI atas bantuan dana penelitian program Hibah Fundamental tahun 2015 dan SEAFASST CENTER IPB yang telah memberikan fasilitas penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Affandi, Arief R. 2007. Sintesis Mono dan Diasilgliserol Dari Minyak Inti Sawit Dengan Metode Gliserolisis. Skripsi. FATETA IPB Bogor.
- Affandi AR. 2011. Studi Sintesis Mono-Diasilgliserol (MDAG) dengan Metode Gliserolisis Skala Pilot Plant. [Tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Cheng SF, Choo YM, Ma AH, Chuah CH. 2005. Rapid synthesis of palm-based monoacylglycerols. *AM J Oils Chem Soc.* 82(11): 791-795.
- Chetpattananondh P, Tongurai C. 2008. Synthesis of High Purity Monoglycerides from Crude Glycerol and Palm Stearin. *Songklanakar J. Sci. Technol.* 30(4): 515-521.
- Damstrup ML, T Jensen, FV Sparso, SZ Kiil, AD Jensen, dan X Xu. 2006. Production of Heat-Sensitive Monoacylglycerols by Enzymatic Glycerolysis in tert-Pentanol: Process Optimization by Response Surface Methodology. *JAOCS*,83: 27-33.
- Hui YH. 1996. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 5th Edition, Volume 4, Edible Oil and Fat Products: Processing Technology.* New York (US): J Wiley.
- Soekopitojo 2011. Interesterifikasi Enzimatis Bahan Baku Berbasis Minyak Sawit untuk Produksi *Cocoa Butter Equivalents*. [Disertasi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.