
SINTESIS TRIGLISERIDA RANTAI MENENGAH MELALUI TRANSESTERIFIKASI GLISEROL DAN ASAM-ASAM LEMAKNYA

Tirto Prakoso, Sarastri Cintya Hapsari, Pilandari Lembono,
Tatang H. Soerawidjaja

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 LabTek X, Bandung 40132
E-mail: tirto@che.itb.ac.id

Abstrak

Medium Chain Triglyceride (MCT) adalah pengganti lemak yang merupakan ester asam lemak rantai menengah ($C_6 - C_{12}$) dari gliserol. MCT tidak tersedia secara alamiah di alam sehingga diperlukan sintesis MCT. Hartman dkk (1989) membuat MCT melalui esterifikasi tanpa katalis maupun dengan katalis Zn serta melakukan pemulusan terhadap produk MCT melalui distilasi vakum. Penelitian yang dilakukan meliputi penerapan metode Hartman untuk melangsungkan reaksi esterifikasi tanpa katalis dan dengan katalis. Reaksi esterifikasi tanpa katalis dilakukan pada temperatur 170°C , dalam kondisi vakum ($P = 40 \text{ kPa}$) maupun dalam pengaliran N_2 , dengan perbandingan asam lemak dan gliserol sebesar 3,6 : 1 selama 8 jam. Reaksi esterifikasi berkatalis dilakukan menggunakan katalis Zn dan H_2SO_4 pada temperatur 150°C , dalam kondisi vakum ($P = 40 \text{ kPa}$), dengan perbandingan asam lemak dan gliserol sebesar 3,3 : 1 dan variasi lama waktu reaksi antara 2 – 8 jam. Respon yang diamati dalam setiap variasi adalah konversi gliserol dan perolehan MCT. Konversi gliserol dan perolehan MCT yang terbaik dicapai pada reaksi esterifikasi tanpa katalis dalam kondisi vakum dan waktu reaksi 8 jam, yaitu berturut-turut sebesar 100% dan 97,80%. Pada reaksi berkatalis Zn, konversi gliserol tertinggi dicapai pada waktu reaksi 4 jam yaitu sebesar 99,26% dan perolehan MCT tertinggi dicapai pada waktu reaksi 8 jam yaitu sebesar 97,70%. Pada reaksi berkatalis H_2SO_4 , konversi gliserol tertinggi dicapai pada waktu reaksi 6 jam yaitu sebesar 99,74% dan perolehan MCT tertinggi dicapai pada waktu reaksi 2 jam yaitu sebesar 97,86%.

Kata kunci: Asam lemak, Esterifikasi, MCT (Medium Chain Triglyceride)

Abstract

Medium Chain Triglyceride (MCT) is a fat substitution which actually is an ester of medium ring fatty acid ($C_6 - C_{12}$) from glycerol. MCT is not naturally available, so that MCT synthesis is needed. Hartman et al (1989) made MCT through esterification with and without catalyst Zn and do the finishing of MCT product using vacuum distillation. This study consisted of the application of Hartman's method to bring the esterification reaction with and without catalyst. The esterification reaction without catalyst performed at 170°C , in vacuum condition ($P = 40 \text{ kPa}$) and in the flow of N_2 , with ratio of fatty acid to glycerol as much as 3,6 : 1 for 8 hours. The catalized esterification reaction performed using Zn and H_2SO_4 catalyst at 150°C , in vacuum condition ($P = 40 \text{ kPa}$), with ratio of fatty acid to glycerol as much as 3,3 : 1 and the reaction time was varied between 2 – 8 jam. The observed responds on every variation are glycerol conversion and MCT's yield. The highest glycerol conversion and MCT's yield has been obtained on the esterification reaction without catalyst in vacuum condition and in reaction time of 8 hours, gave value of 100% and 97,80% respectively. At the reaction that using Zn catalyst, the highest glycerol conversion is reached in 4 hours as much as 99,26% and the highest MCT's yield is obtained in 8 hours as much as 97,70%. At the reaction using H_2SO_4 catalyst, the highest glycerol conversion was reached in 6 hours as much as 99,74% and the highest MCT's yield was obtained in 2 hours as much as 97,86%.

Keywords: Esterification, Fatty Acids, MCT (Medium Chain Triglyceride)

1. Pendahuluan

Lemak merupakan sumber makanan kaya energi kedua bagi manusia. Konsumsi lemak dunia berkisar antara 10 – 45% dari total energi (Trugo & Torres, 2003). Trigliserida menjadi bahan lemak yang memiliki kemudahan dicerna paling tinggi dan mengandung energi yang tertinggi pula (9 kkal/gram). Lemak memiliki cita rasa yang dapat membangkitkan selera makan sehingga orang kesulitan mengontrol asupan lemak. Untuk mengatasi hal tersebut telah banyak dilakukan penelitian mengenai berbagai produk pengganti lemak yang lebih sehat dan rendah kalori namun memiliki cita rasa lemak. Salah satu produk pengganti lemak adalah *medium chain triglyceride* (MCT).

Meskipun minyak dan lemak tersedia dalam jumlah yang banyak pada hewan dan tumbuhan, MCT tidak tersedia secara alamiah dalam minyak dan lemak tersebut. Diketahui bahwa pabrik-pabrik minyak/lemak menghasilkan asam-asam lemak selain ester metil sebagai senyawa antara. Asam-asam lemak ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan MCT melalui reaksi esterifikasi. Melihat banyaknya kegunaan MCT dan melimpahnya produksi asam lemak yang belum dimanfaatkan, maka perlu diteliti reaksi esterifikasi asam lemak dan gliserol untuk menghasilkan produk MCT yang murni.

MCT dapat dibuat melalui reaksi transesterifikasi ester metil kaprat dan kaprilat dengan gliserol maupun reaksi esterifikasi asam kaprat dan kaprilat dengan gliserol. Reaksi transesterifikasi dan esterifikasi merupakan reaksi endotermal yang bersifat reversibel. Untuk memperoleh produk yang maksimum, kesetimbangan reaksi harus digeser ke arah reaksi pembentukan produk. Hal ini dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu dengan pemasokan energi ke dalam reaksi, pengumpulan reaktan dalam jumlah yang berlebih, dan pengambilan produk reaksi secara berkesinambungan selama reaksi. Untuk mempercepat terjadinya kesetimbangan dapat digunakan katalis yang spesifik dalam reaksi transesterifikasi dan esterifikasi (Fessenden, 1982).

Kontak antara minyak atau asam lemak dengan oksigen perlu dihindari, terlebih pada temperatur yang cukup tinggi. Hal ini disebabkan kehadiran oksigen dapat mengoksidasi minyak dan asam lemak membentuk senyawa peroksida (H_2O_2). Reaksi pembuatan MCT terjadi pada suhu yang cukup tinggi sehingga kerusakan asam lemak akibat kontak dengan oksigen harus dihindari. Hal ini dapat dilakukan dengan cara mengkondisikan

reaksi pada keadaan vakum maupun mengalirkan udara inert, misalnya N_2 atau CO_2 , selama reaksi berlangsung.

Peukert dkk. (1993) membuat MCT melalui reaksi transesterifikasi ester metil dengan gliserol menggunakan katalis basa kering, yakni natrium karbonat (Na_2CO_3). Reaksi dilangsungkan pada temperatur antara 150 - 250°C, tekanan vakum, dan keadaan anhidrat (tak ada air). Kristian dkk (2005) telah berhasil membuat MCT berdasarkan metode Peukert dkk. (1993). Hasil yang diperoleh menunjukkan konversi gliserol di atas 97% dan perolehan trigliserida di atas 90,7%. Kendala yang dihadapi dalam penelitian tersebut adalah sisa ester metil belum dapat dipisahkan untuk menghasilkan MCT murni, selain itu kecenderungan pembentukan senyawa sabun menyebabkan produk berasa sabun (Kristian dkk, 2005). Puspa (2006) telah meneliti pengaruh waktu reaksi terhadap konversi dan perolehan MCT, dan mengamati bahwa reaksi transesterifikasi selama waktu reaksi 6 jam dan jumlah katalis 0,5%-b pada temperatur 160C menghasilkan nilai konversi tertinggi sebesar 99,75% dan perolehan MCT sebesar 44,93%.

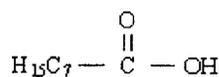
Hartman dkk (1989) melakukan esterifikasi tanpa katalis dan dengan katalis asam lemah yakni berupa serbuk Zn. Esterifikasi dengan katalis Zn dilakukan pada tekanan 6 - 40 kPa dan temperatur 150 - 180°C. Sedangkan esterifikasi tanpa katalis dilakukan pada tekanan 0,4 - 40 kPa dengan temperatur 160 - 230°C. Hartman juga telah berhasil melakukan pemulusan MCT melalui distilasi vakum.

Penelitian ini dilakukan untuk memperoleh prosedur yang memadai mengenai pembuatan MCT melalui reaksi esterifikasi berdasarkan metode Hartman dkk. (1989), mendapatkan informasi sebanyak-banyaknya mengenai keunggulan dan kelemahan pembuatan MCT melalui reaksi esterifikasi, memperoleh informasi mengenai pengaruh lama reaksi, keberadaan, dan jenis katalis terhadap konversi reaksi dan perolehan MCT, serta metode yang lebih baik untuk mengusir oksigen dari atmosfer reaksi.

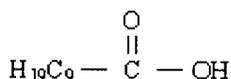
2. Fundamental

MCT atau trigliserida rantai menengah merupakan trigliserida dengan tiga buah gugus alkil dari asam lemak jenuh rantai menengah. Asam lemak jenuh rantai menengah yang dimaksud adalah asam lemak dengan rantai karbon enam sampai dengan dua belas. Asam lemak utama yang terkandung dalam MCT komersial adalah asam kaprilat (C_8) dan kaprat (C_{10}), sedangkan asam kaproat (C_6) dan asam

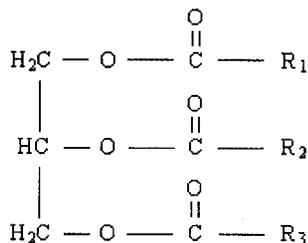
laurat (C₁₂) terdapat dalam jumlah sedikit. Perbandingan ester gliserol kaprilat (C₈) dan kaprat (C₁₀) pada MCT adalah sekitar 65 – 75% : 25 – 35%, sedangkan asam kaproat (C₆) dan asam laurat (C₁₂) secara akumulatif sebanyak 1 – 2%. Struktur asam kaprilat, asam kaprat, dan struktur umum MCT ditampilkan pada Gambar 1, 2, dan 3.



Gambar 1. Struktur asam kaprilat



Gambar 2. Struktur asam kaprat



Gambar 3. Struktur umum MCT

MCT memiliki sifat-sifat unik yang tidak dimiliki oleh lemak konvensional maupun pelarut lain dalam industri pangan, yang disebabkan oleh struktur kimianya. Pada temperatur ruang MCT berwujud cair dan memiliki viskositas yang rendah (25-31cP pada temperatur 20°C). Secara fisik, MCT tidak berwarna serta memiliki rasa dan bau yang tidak terlalu kuat. Hal yang paling menarik dari MCT adalah kestabilan terhadap oksidasi yang disebabkan kandungan asam lemak dalam MCT yang jenuh (Megremis, 1991).

MCT tetap stabil meskipun berada dalam lingkungan dengan temperatur yang ekstrim. MCT akan tetap encer setelah dipanaskan hingga temperatur tinggi sedangkan minyak sayur lain akan mengalami polimerisasi yang mengakibatkan minyak mengental. Pada temperatur 0°C, MCT juga tetap jernih dan encer sehingga tidak diperlukan pemanasan untuk dapat menggunakannya.

MCT memiliki beberapa keunggulan sehingga bisa digunakan sebagai bahan pengganti lemak. MCT sangat stabil terhadap oksidasi karena kandungan asam lemaknya telah jenuh sehingga tidak mudah terdegradasi. MCT dapat langsung diabsorpsi oleh usus halus (Merolli, 1997).

Hal ini berbeda dengan lemak konvensional yang harus dihidrolisis dahulu sebelum diserap usus halus. Energi yang dihasilkan dari pembakaran MCT (8,3 kkal/gram) hampir dua kali lipat lebih besar daripada energi pembakaran glukosa (4 kkal/gram) tetapi sedikit lebih rendah daripada energi pembakaran lemak konvensional (9 kkal/gram) sehingga MCT dapat menyuplai energi yang cukup besar secara cepat.

MCT juga tidak ditransportasikan melalui sistem limfatik, melainkan melalui vena porta hepatic langsung menuju hati. Hal ini sangat menguntungkan karena MCT tidak menyebabkan kegemukan. Asam-asam lemak rantai menengah hasil hidrolisis MCT dapat melewati membran mitokondria (organel sel tempat oksidasi lemak menjadi energi) tanpa bantuan karnitin (Babayana, 1991). Hal ini sangat menguntungkan bagi penderita defisiensi karnitin untuk dapat memperoleh pasokan energi.

Tabel 1. Spesifikasi MCT

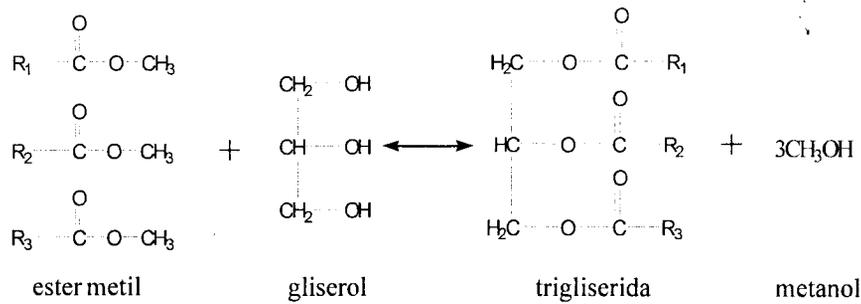
Parameter	Nilai
Angka asam (<i>Acid value</i>)	< 0,1
Angka penyabunan (<i>Saponification value</i>)	325-345
Angka iodium (<i>Iodine value</i>)	< 1
Angka peroksida (<i>Peroxide value</i>)	< 1 meq / kg
Kandungan air	< 0,2%
Viskositas (pada 20°C)	25-33 mPa.s
<i>Specific Gravity</i> (pada 20°C)	0,93-0,96

Sumber: Imperial Industrial Chemicals (1999)

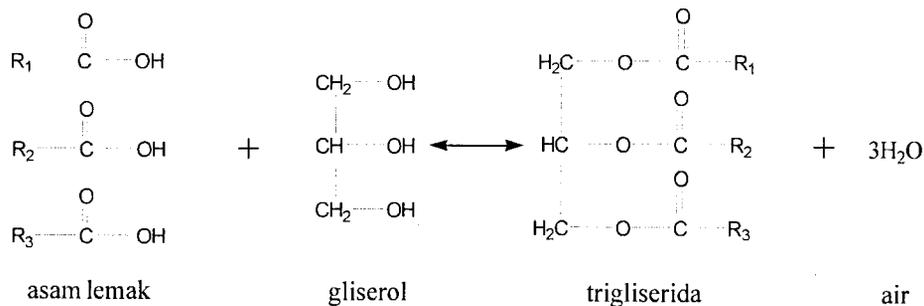
Keunggulan-keunggulan dan karakteristik unik MCT menyebabkan penggunaan MCT makin luas. MCT digunakan sebagai nutrisi khusus bagi balita dalam masa pertumbuhan dan penderita sindrom malabsorpsi, suplemen berenergi tinggi yang sangat direkomendasikan bagi pasien dalam masa penyembuhan dan bayi prematur, pelarut rasa dalam industri pangan, pelarut warna pada vitamin dan obat-obatan, dan pelapis bahan pangan.

MCT dapat diproduksi dari asam kaprilat dan kaprat atau ester metil kaprilat dan kaprat. Sumber bahan baku utama tersebut yang paling umum di industri MCT diperoleh dari hasil fraksinasi minyak sawit, minyak kelapa dan minyak inti sawit.

MCT dapat dibuat melalui dua rute, yaitu melalui transesterifikasi ester metil kaprat/kaprilat dengan gliserol dan esterifikasi asam lemak kaprat/kaprilat dengan gliserol. Transesterifikasi adalah pertukaran bagian alkohol dari suatu ester dalam larutan asam atau



Gambar 4. Transesterifikasi ester metil dengan gliserol



basa. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi reversibel dan beranalogi langsung dengan hidrolisis dalam asam atau basa. Persamaan umum reaksi transesterifikasi ester metil dengan gliserol ditunjukkan dengan Gambar 4.

Transesterifikasi ester metil dengan gliserol dilakukan dengan menggunakan katalis yang bersifat basa. Dalam paten Amerika Serikat nomor 5,254,722 Peukert dkk. (1993) mengemukakan bahwa untuk memproduksi trigliserida rantai sedang maupun rantai panjang dari ester metil, katalis yang digunakan adalah senyawa alkali karbonat kering (misalnya: natrium karbonat, litium karbonat, dan kalium karbonat). Cara pembuatan yang mereka patenkan adalah dengan melarutkan katalis natrium karbonat kering ke dalam gliserol, kemudian direaksikan dengan ester metil dari asam lemak rantai sedang (misalnya asam kaprat dan asam kaprilat) dengan perbandingan mol ester metil : gliserol yaitu 1 : 0,15 hingga 1 : 0,30. Reaksi dilangsungkan pada temperatur antara 150°C - 250°C, tekanan dibawah tekanan atmosfer, dan keadaan anhidrat (tak ada air). Hasil yang diperoleh adalah trigliserida rantai sedang dan metanol (yang telah menguap pada temperatur 150–250°C).

Esterifikasi asam lemak dengan gliserol dilakukan dengan menggunakan katalis yang bersifat asam. Persamaan umum reaksi esterifikasi asam lemak dengan gliserol ditunjukkan dengan Gambar 5.

Reaksi esterifikasi asam lemak dengan gliserol berlangsung melalui beberapa tahap, mula-mula satu gugus hidroksil pada gliserol akan diserang oleh satu gugus asam lemak sehingga akan membentuk monogliserida. Kemudian, tahap berikutnya dilanjutkan oleh penyerangan gugus-gugus hidroksil lain pada monogliserida secara berturut-turut sehingga terbentuk digliserida dan trigliserida. Dalam reaksi esterifikasi, ikatan yang terputus adalah ikatan C-O dari asam karboksilat dan ikatan O-H dari alkohol.

Reaksi esterifikasi bersifat reversibel. Untuk memperoleh rendemen tinggi dari ester, kesetimbangan harus digeser ke sisi pembentukan ester. Teknik untuk mencapai hal tersebut adalah menggunakan salah satu zat pereaksi secara berlebih, atau memisahkan produk dari dalam campuran reaksi secara sinambung selama reaksi.

Hartman dkk (1989) melakukan esterifikasi melalui dua cara, yaitu esterifikasi dengan katalis serbuk Zn dan tanpa katalis. Esterifikasi dengan katalis dilakukan dengan mereaksikan 110 gram asam lemak rantai sedang dengan 20,25 gram gliserol dan 0,5 gram katalis serbuk Zn pada tekanan 40 kPa dan temperatur 150°C yang dipertahankan sampai jumlah air yang terkumpul pada separator setengah dari nilai teoritisnya. Setelah itu tekanan diturunkan sampai 6 kPa dan temperatur akan naik sampai 180°C. Setelah pendinginan sampai 50°C, dilakukan pencampuran dengan HCl yang dilanjutkan

pencucian dengan air panas untuk menghilangkan katalis.

Esterifikasi tanpa katalis dilakukan dalam tiga tahap. Pada tahap pertama, 120 gram asam lemak rantai sedang (berlebih sebesar 20%) direaksikan dengan 20,25 gram gliserol pada tekanan 40 kPa dan temperatur 160-180°C sampai jumlah air yang terkumpul di separator ± setengah nilai teoritis. Pada tahap kedua, temperatur dinaikkan secara bertahap sampai 220°C dan tekanan diturunkan sampai 6 kPa selama ± 3 jam sampai air yang terkumpul di separator sebanyak jumlah teoritis, yaitu 11,8 ml. Hal ini dapat ditentukan dengan angka asam produk esterifikasi yang turun sampai 58 (angka asam awal 318,2). Pada tahap terakhir, dilakukan distilasi asam lemak bebas dalam aliran nitrogen atau karbondioksida pada temperatur 230°C dan tekanan 0,4 kPa. Produk yang dihasilkan memiliki angka asam dan kandungan monogliserida yang rendah, angka hidrosil 1 – 1,8 yang menunjukkan jumlah digliserida tidak signifikan, selain itu warna produk tidak terlalu terang.

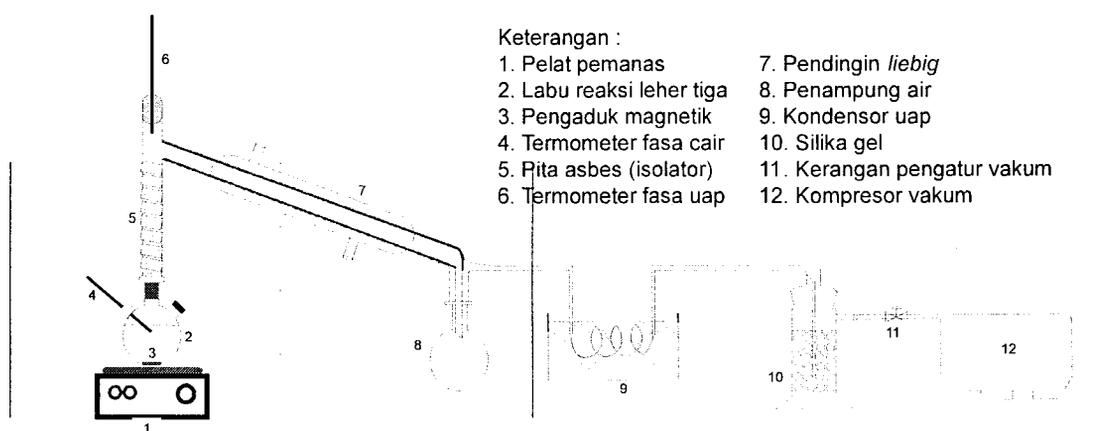
3. Metodologi

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Asam kaprat dan kaprilat (perbandingan asam kaprilat : asam kaprat = 73 : 27), gliserol, serbuk Zn, H₂SO₄ teknis, dan gas N₂ teknis (mutu industri).

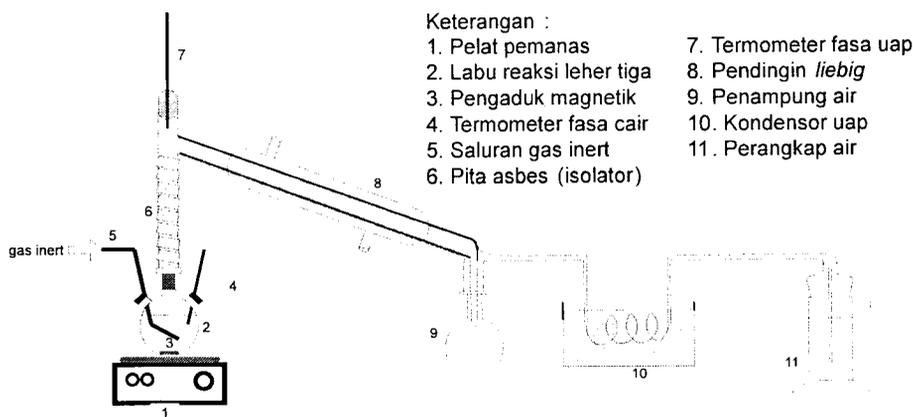
Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari 2 rangkaian, yaitu rangkaian alat untuk reaksi dengan kondisi vakum dan rangkaian alat untuk reaksi dengan aliran gas N₂. Skema kedua rangkaian alat ditunjukkan pada Gambar 6 dan 7.

Tahap-tahap yang dilakukan pada penelitian ini adalah reaksi esterifikasi tanpa katalis dalam kondisi vakum, reaksi esterifikasi tanpa katalis dengan aliran gas inert (N₂), dan reaksi esterifikasi dengan katalis Zn atau H₂SO₄ dengan variasi waktu 2 – 8 jam. Setelah itu dilakukan pemucatan warna seluruh campuran hasil reaksi dengan *bleaching earth* dan karbon aktif.

Percobaan ini dilakukan dengan langkah-langkah sebagai berikut. Seratus dua puluh gram



Gambar 6. Rangkaian alat pada tahap reaksi kondisi vakum



Gambar 7. Rangkaian alat pada tahap reaksi dengan aliran gas inert (N₂)

campuran asam kaprat dan kaprilat (campuran asam lemak berlebih 20%) dan 20,25 gram gliserol dimasukkan ke dalam labu berleher tiga, kemudian diaduk pada temperatur 170°C / 40 kPa selama 8 jam dalam kondisi vakum atau dalam aliran gas inert (N₂).

Percobaan ini dilakukan dengan langkah-langkah sebagai berikut. Seratus sepuluh gram campuran asam kaprat dan kaprilat (campuran asam lemak berlebih 10%), 20,25 gram gliserol, dan 0,5 gram katalis Zn ($\pm 0,4\%$ dari berat total reaktan) atau 0,08 ml H₂SO₄ teknis dimasukkan ke dalam labu reaksi berleher tiga kemudian dipanaskan sambil diaduk pada temperatur 150°C / 40 kPa dengan variasi waktu reaksi antara 2 – 8 jam. Setelah pendinginan, campuran disaring untuk memisahkan campuran dari katalis serbuk Zn.

Pemucatan warna hasil esterifikasi dilakukan dengan menggunakan *bleaching earth* dan karbon aktif. Pada pemucatan dengan *bleaching earth* dilakukan dengan menambahkan 1%-berat *bleaching earth* ke dalam campuran produk reaksi pada temperatur 90°C dan diaduk selama 30 menit. Setelah itu campuran disaring untuk memisahkan *bleaching earth* dengan produk reaksi. Sementara pada pemucatan dengan karbon aktif dilakukan dengan menambahkan 1%-berat karbon aktif ke dalam campuran produk reaksi pada temperatur ruang ($\pm 28^\circ\text{C}$) dan dibiarkan selama 30 menit.

Untuk mengetahui kualitas produk (MCT) yang diperoleh dalam percobaan, maka perlu dilakukan beberapa analisis yang dapat mengindikasikan kualitas produk, antara lain : analisa angka asam, analisa angka penyabunan, analisa gliserol, analisa kadar -monogliserida, dan analisa angka hidrosil.

Angka asam (*acid value*) menunjukkan seberapa banyak senyawa antara (asam lemak bebas) yang terbentuk, makin kecil angka asam berarti trigliserida yang terbentuk makin banyak. Metode analisis yang digunakan berdasarkan standar FBI-A01-03. Sementara angka penyabunan (*saponification value*) menunjukkan banyaknya KOH (dalam miligram) yang dibutuhkan untuk menyabunkan satu gram minyak/lemak. Angka ini menunjukkan ukuran berat molekul rata-rata seluruh asam-asam lemak yang ada didalam minyak/lemak. Metode analisis yang digunakan berdasarkan standar FBI-A03-03.

Analisis gliserol dilakukan untuk mengetahui jumlah gliserol total, terikat maupun yang tidak terikat dengan gugus asam lemak. Metode analisis gliserol bebas dan gliserol total

dilakukan dengan menggunakan standar AOCS *Official Method* Ca 14-56. Pada analisis kadar α -monogliserida, kadar α -monogliserida pada sampel ditentukan dengan menggunakan metode AOCS *Official Method* Cd 11-57. Sementara angka hidrosil merupakan ukuran yang menunjukkan banyaknya gugus hidrosil dalam senyawa-senyawa yang terkandung dalam sampel yang ditunjukkan dalam satuan mg KOH. Angka ini dibantu dengan hasil analisis α -monogliserida dapat digunakan untuk mengetahui jumlah digliserida dalam sampel. Metode analisis mengikuti modifikasi yang dilakukan oleh Hartman (1986).

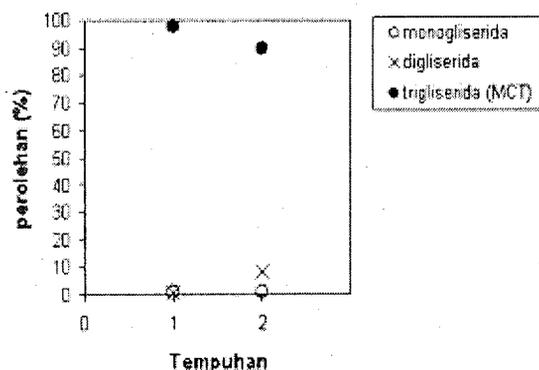
Variasi percobaan reaksi esterifikasi dilakukan dengan katalis dan tanpa katalis. Reaksi esterifikasi tanpa katalis dilangsungkan pada temperatur 170°C dengan kondisi vakum (P = 40kPa) dan dengan pengaliran N₂ selama 8 jam. Sementara untuk reaksi esterifikasi berkatalis Zn dan H₂SO₄ dilangsungkan pada temperatur 150°C dan tekanan 40kPa dengan variasi lama waktu reaksi antara 2, 4, 6 dan 8 jam.

4. Hasil dan Pembahasan

Pengusiran oksigen dalam reaksi esterifikasi dapat dilakukan dengan melangsungkan reaksi dalam kondisi vakum atau dengan mengalirkan gas inert (N₂) selama reaksi berlangsung. Untuk membandingkan keefektifan kedua cara tersebut, dilakukan reaksi esterifikasi tanpa katalis dengan perbandingan mol asam lemak/gliserol sebesar 3,6 : 1 selama 8 jam pada temperatur 170°C dan tekanan 40 kPa. Tempuhan pertama dilakukan dalam kondisi vakum, sedangkan tempuhan kedua dilakukan dengan aliran gas N₂.

Pelaksanaan reaksi dalam kondisi vakum membutuhkan peralatan yang lebih kompleks dan mahal, diantaranya pompa vakum, *blower*, perangkap air yang terdiri dari kumparan pendingin (*cooling coil*), dan gel silika dalam keadaan kering. Pelaksanaan reaksi dengan aliran N₂ memerlukan peralatan yang lebih sederhana seperti tabung gas N₂ dan rotameter. Cara ini lebih mudah dilaksanakan dan memiliki tingkat kebisingan yang lebih rendah dibandingkan kondisi vakum. Namun, pengaliran gas N₂ menyebabkan banyak asam lemak dalam labu reaksi yang ikut terbawa keluar bersama aliran N₂ meskipun dengan laju alir N₂ yang sangat rendah. Hal ini menyebabkan asam lemak yang bereaksi dengan gliserol lebih sedikit sehingga jumlah digliserida dan monogliserida masih tinggi.

Pada konversi gliserol yang sama (dalam kondisi vakum konversi gliserol 100%, sedangkan dalam pengaliran gas N_2 konversi gliserol 99,8%), perolehan MCT pada kondisi vakum lebih tinggi daripada reaksi dalam kondisi vakum (Gambar 8). Perolehan MCT pada kondisi vakum sebesar 97,8%, sedangkan perolehan MCT pada pengaliran gas N_2 sebesar 90,1%.



Gambar 8. Perolehan monogliserida, digliserida, dan trigliserida pada reaksi non katalis

Tempuhan dengan katalis H_2SO_4 memberikan konversi gliserol yang lebih tinggi dibandingkan tempuhan dengan katalis Zn. Tempuhan dengan katalis H_2SO_4 pada variasi waktu 2 jam sudah memberikan nilai konversi yang tinggi, yaitu sebesar 99,4%. Sedangkan tempuhan dengan katalis Zn pada variasi waktu 2 jam hanya menghasilkan konversi gliserol sebesar 94%. H_2SO_4 memiliki sifat asam yang lebih kuat daripada Zn oleh karena itu kemampuan katalisis H_2SO_4 pada reaksi esterifikasi pembentukan MCT pun lebih baik. Namun, di samping keunggulan dalam hal kemampuan katalisis, H_2SO_4 juga memiliki beberapa kelemahan, diantaranya adalah sifat H_2SO_4 yang dapat mengakibatkan reaksi pengkaramelan pada gliserol sehingga produk yang dihasilkan berwarna gelap dan membentuk kerak hitam pada dasar labu reaksi. Selain itu pemisahan antara produk dan H_2SO_4 masih sulit dilakukan karena sifat kelarutannya yang sangat tinggi.

Kedua tempuhan non katalis memberikan konversi gliserol yang lebih tinggi dibandingkan tempuhan dengan katalis Zn pada waktu reaksi yang sama, yaitu 8 jam. Hal ini disebabkan tempuhan non katalis dilakukan pada temperatur operasi yang lebih tinggi, yaitu $170^\circ C$ dan jumlah asam lemak yang lebih banyak untuk memicu reaksi antara gliserol dan asam lemak. Dengan perbedaan kondisi ini maka seperti yang

dikemukakan sebelumnya konversi reaksi menjadi lebih baik pada kenaikan temperatur dan jumlah reaktan karena sifat reaksi yang endotermis. Perbedaan perlakuan antara reaksi dengan katalis dan tanpa katalis ini dilakukan berdasarkan metode yang dikemukakan oleh Hartman (1989).

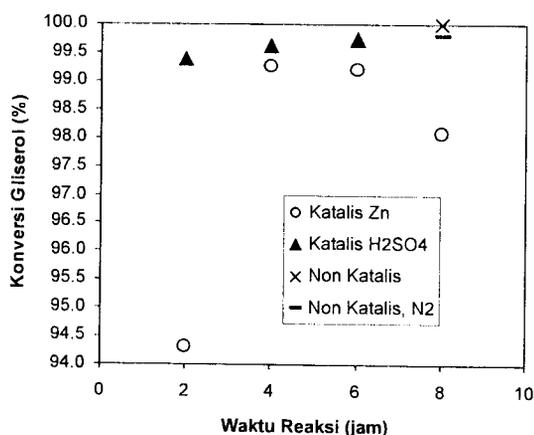
Secara umum, dengan kehadiran katalis maupun tanpa katalis, konversi gliserol yang diperoleh sudah tinggi, untuk waktu reaksi 4 – 8 jam, konversi lebih dari 98%, konversi gliserol yang kurang dari 98% hanya ditemui pada tempuhan dengan katalis Zn pada waktu reaksi 2 jam, yaitu sebesar 94%.

Ditinjau dari segi perolehan MCT, tempuhan dengan katalis H_2SO_4 memberikan perolehan MCT yang lebih tinggi daripada tempuhan dengan katalis Zn. Perolehan monogliserida dan digliserida pada tempuhan dengan katalis H_2SO_4 lebih rendah dibandingkan perolehan monogliserida dan digliserida pada tempuhan dengan katalis Zn untuk waktu reaksi yang sama. Hal ini disebabkan oleh sifat katalisis H_2SO_4 yang lebih kuat daripada Zn.

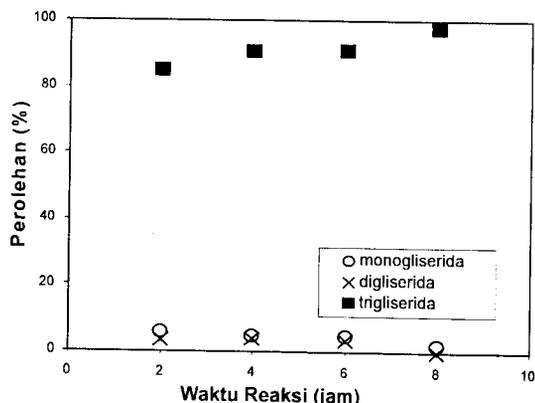
Tempuhan tanpa katalis dalam kondisi vakum juga memberikan perolehan MCT yang tinggi, yaitu sebesar 97,80% dengan perolehan monogliserida yang lebih rendah. Pada tempuhan non katalis dengan aliran N_2 , perolehan MCT lebih rendah, sebesar 90,05%. Hal ini diperkirakan disebabkan asam lemak maupun produk hasil reaksi terbawa aliran N_2 , sehingga jumlah asam lemak yang bereaksi dengan gliserol menjadi lebih sedikit, akibatnya trigliserida yang terbentuk menjadi lebih sedikit. Hal ini dapat dilihat dari perolehan digliserida yang lebih tinggi daripada tempuhan non katalis dalam kondisi vakum. Perolehan monogliserida dan digliserida pada tempuhan non katalis dalam kondisi vakum sebesar 1,27 % dan 0,97%, sedangkan perolehan monogliserida dan digliserida pada tempuhan non katalis dalam aliran N_2 sebesar 1,12% dan 8,63%.

Hasil-hasil yang ditampilkan pada Gambar 9. menunjukkan bahwa makin lama waktu reaksi, konversi gliserol makin tinggi. Pada tempuhan dengan katalis Zn, konversi gliserol meningkat seiring dengan kenaikan waktu reaksi dari 2 sampai 4 jam. Kenaikan tersebut cukup signifikan, yaitu sebesar 5% (dari 94,34% menjadi 99,26%). Tetapi pada saat waktu reaksi dinaikkan dari 4 jam sampai 8 jam, terjadi penurunan konversi, meskipun penurunan tersebut sangat kecil nilainya (dari 99,26% turun menjadi 99,19%, kemudian turun lagi menjadi 98,07%). Hal ini diperkirakan terjadi akibat adanya reaksi penyabunan antara Zn dengan asam lemak sehingga jumlah asam lemak yang bereaksi dengan gliserol menurun.

Pada tempuhan-tempuhan yang menggunakan katalis H_2SO_4 , konversi gliserol makin tinggi pada variasi waktu reaksi 2 sampai 6 jam. Konversi tertinggi diperoleh pada waktu reaksi 6 jam, sebesar 99,7%. Variasi dengan waktu reaksi yang lebih lama (8 jam) tidak dilakukan karena dengan waktu reaksi 6 jam, konversi yang diperoleh sudah tinggi (99,7%). Selain itu, pada waktu reaksi 6 jam, warna campuran hasil reaksi sudah makin gelap dan jauh dari warna produk yang diinginkan, yaitu bening.



Gambar 9. Konversi gliserol pada beberapa rentang waktu reaksi

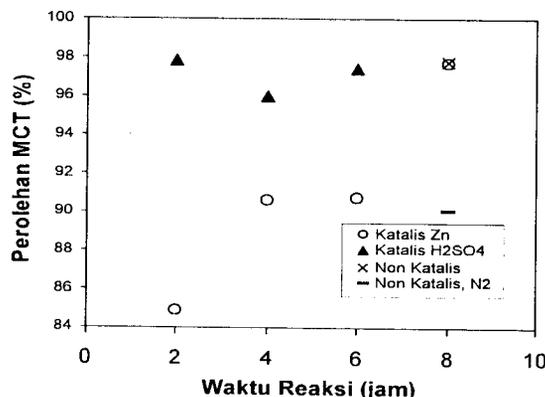


Gambar 10. Kurva perolehan monoglisierida, diglisierida, dan triglisierida pada pembuatan MCT dengan katalis Zn

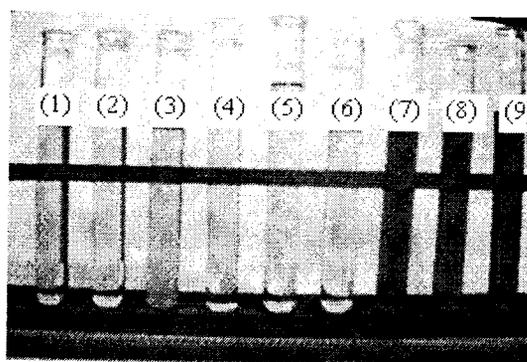
Pada Gambar 10 dan Gambar 11, terlihat jelas bahwa makin lama waktu reaksi, perolehan triglisierida makin tinggi sedangkan perolehan monoglisierida dan diglisierida makin rendah. Hal ini disebabkan makin banyak gliserol yang terkonversi menjadi monoglisierida, terkonversi lebih lanjut menjadi diglisierida, dan kemudian menjadi triglisierida (MCT). Pada waktu reaksi

yang lebih rendah, gliserol baru bereaksi dengan 1 gugus asam lemak sehingga terbentuk monoglisierida dalam jumlah yang banyak. Seiring waktu, jumlah asam lemak yang bereaksi makin banyak sehingga jumlah monoglisierida berkurang dan mulai terbentuk diglisierida dan triglisierida.

Warna produk reaksi esterifikasi asam lemak dengan gliserol (Gambar 12) sangat dipengaruhi oleh lama reaksi, keberadaan katalis dan jenis katalis yang digunakan dalam reaksi. Makin panjang waktu reaksi, makin pekat pula warna kuning produk yang dihasilkan. Warna produk reaksi terutama dipengaruhi oleh keberadaan asam lemak sisa. Pada waktu reaksi yang lebih panjang, kontak panas asam lemak lebih panjang, hal ini memicu perubahan warna produk menjadi kuning yang lebih pekat. Demikian pula keberadaan katalis menyebabkan produk yang dihasilkan berwarna lebih pekat dibandingkan reaksi tanpa katalis.



Gambar 11. Kurva perolehan triglisierida (MCT) pada beberapa rentang waktu reaksi



Gambar 12. Perbandingan warna produk reaksi esterifikasi. Keterangan: (1) dan (2) reaksi tanpa katalis, vakum dan aliran N_2 ; (3), (4), (5), dan (6) reaksi berkatalis Zn, waktu reaksi 8, 6, 4, dan 2 jam; (7), (8), dan (9) reaksi berkatalis H_2SO_4 , waktu reaksi 6, 4, dan 2 jam

Produk MCT yang diinginkan berupa cairan homogen dengan warna bening. Perlakuan yang dilakukan untuk menghilangkan warna produk reaksi adalah pemucatan menggunakan *bleaching earth* atau karbon aktif. Setelah kedua metode dilakukan, warna produk yang dihasilkan belum menjadi bening. Pemulusan warna produk masih menjadi kendala dalam percobaan produksi MCT melalui esterifikasi ini. Keberadaan asam lemak sisa menjadi penyebab warna kuning pada produk hasil reaksi. Oleh karena itu penelitian mengenai pemurnian produk reaksi dari asam lemak sisa, misalnya dengan distilasi vakum, perlu dilakukan.

Produksi MCT melalui esterifikasi memiliki keunggulan sehingga relatif lebih menguntungkan dibandingkan dengan produksi melalui transesterifikasi. Pengumpanan reaktan-reaktan reaksi esterifikasi dapat dilaksanakan pada waktu yang bersamaan sehingga mempersingkat waktu pengumpanan dan keseluruhan reaksi sedangkan pengumpanan reaksi transesterifikasi tidak. Reaksi esterifikasi juga bisa memberikan perolehan MCT yang sangat memuaskan, yaitu diatas nilai 84%, karena adanya sifat autokatalitik dari asam lemak. Menurut Kristian dkk (2005), transesterifikasi ester metil kaprilat dan kaprat dengan gliserol berkatalis Na_2CO_3 dengan perbandingan mol ester metil/ gliserol 4,2:1 dan jumlah katalis 0,5%-berat dari reaktan total selama waktu reaksi 8 jam pada temperatur 150C menghasilkan nilai perolehan MCT tertinggi, yaitu sebesar 92%. Sedangkan melalui esterifikasi berkatalis pada temperatur, jumlah katalis dan waktu reaksi yang sama nilai perolehan MCT dapat mencapai 97,80%, meskipun perbandingan reaktan lebih rendah yaitu 3,3 : 1. Selain itu, produk samping yang dihasilkan melalui esterifikasi adalah air sedangkan pada reaksi transesterifikasi adalah metanol. Reaksi esterifikasi dinilai lebih aman karena tidak menghasilkan metanol yang berbahaya bagi manusia.

Namun begitu ada beberapa kelemahan esterifikasi dibandingkan transesterifikasi di antaranya pada proses pemurnian produk dan sifat fisik dari metil ester. Pemurnian produk dari sisa reaktan ester metil lebih mudah dibandingkan dengan sisa reaktan asam lemak karena titik didih asam lemak lebih tinggi 40°C dibandingkan dengan ester metilnya. Untuk memurnikan produk esterifikasi dari sisa asam lemak perlu dilakukan distilasi vakum yang operasinya cukup sulit dan mahal. Sementara sifat ester metil tidak korosif, sehingga pada skala komersial, akan membutuhkan peralatan proses yang lebih murah dan operasi pengangkutan dan penanganan yang lebih mudah.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diperoleh bahwa metode pengusiran oksigen yang lebih baik adalah dengan cara pemvakuman sistem reaksi karena tidak menyebabkan reaktan terbawa keluar dari sistem reaksi.

Reaksi esterifikasi tanpa katalis, dengan pemvakuman sistem reaksi dan waktu reaksi 8 jam menghasilkan nilai konversi gliserol 100% dan perolehan MCT 97,80%. Reaksi esterifikasi tanpa katalis, dengan aliran N_2 dan waktu reaksi 8 jam menghasilkan nilai konversi gliserol 99,81% dan perolehan MCT 90,05%.

Reaksi esterifikasi dengan katalis H_2SO_4 dengan waktu reaksi 6 jam menghasilkan nilai konversi gliserol tertinggi sebesar 99,74%. Sedangkan perolehan MCT tertinggi dicapai pada waktu reaksi 2 jam yaitu sebesar 97,86%. Sementara reaksi esterifikasi dengan katalis Zn dengan waktu reaksi 4 jam menghasilkan nilai konversi gliserol tertinggi sebesar 99,26 %. Sedangkan perolehan MCT tertinggi dicapai pada waktu reaksi 8 jam yaitu sebesar 97,70%.

Katalis yang lebih baik dalam penyelenggaraan produksi MCT melalui esterifikasi adalah serbuk Zn ditinjau dari segi keamanan pangan dan kemudahan pemisahan pasca reaksi. Konversi gliserol dan perolehan MCT yang terbaik dicapai pada reaksi esterifikasi tanpa katalis dalam kondisi vakum dengan temperatur reaksi 170°C, perbandingan asam lemak dan gliserol sebesar 3,6 : 1 dan waktu reaksi 8 jam, yaitu berturut-turut sebesar 100% dan 97,8%. Warna produk yang gelap disebabkan oleh keberadaan sisa asam lemak pada produk reaksi, oleh karena itu perlu dilakukan pemurnian produk dari sisa asam lemak agar warna produk menjadi lebih baik.

Ucapan Terima Kasih

PT Ecogreen Oleochemicals yang telah memberikan bantuan bahan-bahan penelitian.

Daftar Notasi

m : massa [gram]
P : tekanan reaksi [kPa]
T : temperatur reaksi [°C]
t : waktu reaksi [jam]

Daftar Pustaka

- [1] Babayan, V.K., 1968, "Medium-Chain Triglycerides - Their Composition, Preparation, and Application", *JAOCS* 45(1), pp: 23-25.
- [2] Babayan, V.K., 1974, "Modification of Food to Control Fat Intake", *JAOCS* 51(6), pp : 260-264.

- [3] Babayan, V.K., 1981, "Medium Chain-length Fatty Acid Esters and Their Medical and Nutritional Applications", *JAOCS* 58(1), pp: 49A-51A.
- [4] Babayan, V.K., 1989, "Sense and Nonsense about Fats in the Diet", *Food Technology* 43(1), pp: 90,91,207.
- [5] Babayan, V.K., 1991, "Medium-Chain Triglyceride Cheese", *Food Technology* 36(2), pp: 111-114.
- [6] Megremis, C.J., 1991, "Medium-chain Triglycerides : A Nonconventional Fat", *Food Technology* 45(2), pp: 108,110,114.
- [7] Merolli, Alex, 1997, "Medium-chain lipids: new sources, uses", *INFORM (International News on Fats, Oils, and Related Materials)*, pp: 597-601.
- [8] Fessenden, Ralph, 1982, *Kimia Organik*, Jakarta: Erlangga.
- [9] Feuge, RO., EA. Kraemer, AE. Bailey, 1945, "Modification of Vegetable Oils. IV. Reesterification of Fatty Acids with Glycerol", *Oil & Soap*, pp: 202-207.
- [10] Hartman, L., Regina C.A. Lago, 1986, "Determination of Hydroxyl Value in Fats and Oils Using an Acid Catalyst", *Analyst*, pp: 145-147.
- [11] Hartman, L., Daniela Reimann, 1989, "Preparation of Medium Chain Triglyceride with the Use of Physical Refining", *Fat Science Technology*, pp: 324-327.
- [12] Kristian, Noel dan Eko Ariyanto Pandowo, 2005, TK 40Z2-Penelitian : "Pembuatan MCT (Medium Chain Triglyceride) dari Ester Metil Kaprilat dan Kaprat". Program Studi Teknik Kimia ITB, pp: 37-38.
- [13] Peukert, et al, 1993, USPTO No. 5,254,722 "Process for The Production of Triglycerides".
- [14] Puspa, Endar, 2006, "Pembuatan MCT (Medium Chain Triglyceride) dari Ester Metil Asam Lemak Rantai Menengah Minyak Kelapa". Program Studi Teknik Kimia ITB.
- [15] Soerawidjaja, Tatang H., 2002, "Modul 7, Bahan-bahan Mentah Alami untuk Industri Kimia : Lemak dan Minyak Lemak", Program Studi Teknik Kimia ITB.
- [16] Trugo, NMF. dan AG. Torres, 2003, "FATS/Requirements", *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition 2nd Edition*, Editor : Benjamin Caballero, Oxford : Academic Press. pp: 2279-2280.