

GLISEROLISIS ASAM LEMAK BEBAS DALAM MINYAK SAWIT MENTAH MENGGUNAKAN GLISEROL MENTAH: OPTIMASI PROSES DENGAN *CENTRAL COMPOSITE DESIGN* (CCD)

Nanda Suriaini¹, Normalina Arpi², Yanna Syamsuddin³, Muhammad Dani Supardan⁴

^{1,2}Universitas Syiah Kuala, Banda Aceh, Indonesia

Email: nanda_suriaini@usk.ac.id

Abstrak

Perkebunan kelapa sawit menghasilkan sumber minyak penting untuk produksi pangan dan energi di Indonesia. Investigasi saat ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh gliserolisis menggunakan gliserol mentah terhadap kandungan ALB CPO. Gliserol yang diperoleh sebagai produk sampingan dari transesterifikasi dapat digunakan secara langsung untuk menurunkan ALB melalui reaksi gliserolisis. Metode respon permukaan menggunakan *Central Composite Design* (CCD) diimplementasikan untuk merancang eksperimen dan menentukan kondisi optimal. Kondisi optimal gliserolisis yang menurunkan kandungan ALB CPO dari 6,15 menjadi 0,24% diperoleh dengan suhu reaksi 75,17 °C, kecepatan pengadukan 235,06 rpm, rasio molar gliserol terhadap ALB 3,57:1, dan katalis 0,98 % (b/b) selama 90 menit durasi reaksi. Modelnya signifikan, dengan nilai $p < 0,0001$ dan R^2 0,95. Temuan ini dikonfirmasi keandalan modelnya dengan menjalankan kondisi optimal secara eksperimental, dengan hasil kandungan ALB sebesar 0,27%.

Kata Kunci: Gliserolisis, CPO, ALB, Optimasi, Metode Respon Permukaan.

Abstract

Oil palm plantations produce an important source of oil for food and energy production in Indonesia. The current investigation was conducted to determine the effect of glycerolysis using crude glycerol on the FFA content of CPO. Glycerol obtained as a by-product of transesterification can be used directly to reduce FFA through glycerolysis reaction. The response surface method using Central Composite Design (CCD) was implemented to design experiments and determine optimal conditions. The optimal conditions for glycerolysis that reduced the FFA content of CPO from 6.15 to 0.24% were obtained with a reaction temperature of 75.17 °C, a stirring speed of 235.06 rpm, a molar ratio of glycerol to FFA of 3.57:1, and a catalyst of 0.98% (w/w) for 90 minutes of reaction duration. The model was significant, with a p value < 0.0001 and R² of 0.95. This finding confirmed the reliability of the model by running the optimal conditions experimentally, with the results of ALB content of 0.27%.

Keywords: *Glycerolysis, CPO, ALB, Optimization, Response Surface Method.*

A. PENDAHULUAN

Transportasi mengkonsumsi sejumlah besar bahan bakar fosil, dengan solar menyumbang lebih dari tiga perempat pengguna mobil. Biodiesel telah dieksplorasi secara ekstensif dan merupakan bidang penelitian prioritas tinggi untuk mengurangi ketergantungan kita pada bahan bakar fosil (Stančič dkk., 2020). Selain dapat diperbarui, lebih sedikit polusi, dan dapat terurai secara hayati, biodiesel secara kimiawi identik dengan diesel, memungkinkan integrasi yang mudah ke dalam mesin diesel (Karmakar & Halder, 2019). Mayoritas biodiesel diproduksi menggunakan minyak nabati seperti kelapa sawit, rapeseed, bunga matahari,

jatropha serta bahan baku murah dan tidak dapat dikonsumsi seperti limbah minyak goreng dan limbah minyak ikan (Berchmans dan Hirata, 2008; Fadhil dkk., 2018; Komintarachat dan Chuepeng, 2020; Ong dkk., 2012; Spinelli dkk., 2013). Produksi minyak sawit telah meningkat secara dramatis dalam beberapa tahun terakhir, karena merupakan tanaman yang paling banyak menghasilkan minyak dibandingkan dengan yang lain.

Transesterifikasi adalah proses yang paling sering digunakan untuk memproduksi biodiesel karena dianggap lebih efektif dan menghasilkan biodiesel murni dan menghasilkan rendemen tinggi. Metode ini melibatkan reaksi minyak nabati dengan alkohol sederhana (yaitu, metanol atau etanol) untuk menghasilkan alkil ester (biodiesel) dan gliserol sebagai produk sampingan dengan adanya katalis alkali. Namun, prosedur ini mengharuskan penggunaan kemurnian minyak yang tinggi sebagai bahan baku. Bahan baku untuk transesterifikasi harus memiliki kurang dari 0,5% asam lemak bebas (ALB) atau kurang dari 1 mg keasaman KOH/g (Kara dkk., 2018). ALB dalam minyak dapat menyebabkan reaksi samping yang tidak diinginkan selama produksi biodiesel yang dikatalisis alkali, mencegah produk ester dan gliserol dipisahkan. Akibatnya, kualitas dan kuantitas biodiesel yang dihasilkan akan menurun jika menggunakan prosedur produksi yang tidak efisien (Aparamarta dkk., 2019). Esterifikasi biasanya dilakukan sebelum transesterifikasi pada bahan sumber dengan tingkat ALB yang tinggi. Di sisi lain, esterifikasi membutuhkan suhu yang relatif tinggi, volume alkohol yang signifikan, dan katalis asam (Islam et al., 2016; Tu dkk., 2017). Proses gliserolisis telah diterapkan untuk mengatasi kelemahan prosedur esterifikasi.

Kandungan ALB dalam minyak dapat diubah kembali ke molekul gliserida masing-masing melalui gliserolisis (Supardan dkk., 2017). Gliserolisis dapat terjadi dengan ada atau tidak adanya katalis. Katalis berkontribusi pada percepatan proses dengan mengarahkan gugus -OH menuju pembentukan monoasilgliserol (MAG), diasilgliserol (DAG), dan triasilgliserol (TAG). Reaksi dapat dilakukan secara kimiawi (menggunakan katalis oksida asam, basa, atau logam) atau secara enzimatik (menggunakan katalis lipase) (Miao dan Lin, 2018; Wang dkk., 2018). Katalis dasar memiliki waktu reaksi yang lebih cepat, karakteristik non-korosif, dan hasil yang lebih tinggi (Buchori et al., 2020). Beberapa katalis basa telah digunakan untuk berbagai reaksi gliserolisis, seperti NaOH (Zhong dkk., 2013) KOH (Suriaini dkk., 2021), NaOCH₃ (Satriana dkk., 2016), CaO (Schulz dkk., 2011), dan MgO (Ferretti dkk., 2012). Sintesis enzimatik lebih rumit, memakan waktu, dan mahal, dan sulit untuk memisahkan enzim dari hasilnya (Miao dan Lin, 2018; Naik dkk., 2014). Di sisi lain, sintesis kimia memiliki waktu reaksi yang singkat (Siri-nguan dan Ngamcharussrivichai, 2016). Gliklerolisis dapat digunakan sebagai langkah pendahuluan untuk menetralkan keasaman. Keuntungan dari pendekatan ini adalah tidak diperlukan alkohol selama proses, dan air yang dihasilkan dapat segera dibuang dan diuapkan. Gliserolis dapat digunakan karena gliserol mentah dari transesterifikasi biodiesel dapat dimanfaatkan (Suriaini dkk., 2021).

Saat ini, beberapa peneliti telah mempelajari proses untuk mengurangi ALB dalam minyak melalui gliserolisis kimia dan enzimatik. Misalnya, Idris dkk. (2021) melaporkan pengaruh CaO katalis heterogen dari kulit telur ayam mentah dan CaO komersial untuk gliserol distilat asam lemak sawit (*Palm Fatty Acid Distillate*, PFAD). ALB menurun dari 81 menjadi 1,5% menggunakan CaO dari cangkang telur aktif, sedangkan CaO komersial hanya mampu mengurangi ALB hingga 3,7% dengan suhu 180 hingga 200 °C. Banyak penulis mengkonfirmasi bahwa gliserolisis dapat beroperasi dengan baik pada suhu rendah. Kombe dkk. (2013) mengevaluasi efek suhu rendah (30, 42, 60, 78, 90 °C) dalam minyak jatropha mentah. Level ALB menurun dari 4,54% menjadi 0,0654%. Penggunaan gliserol kasar dalam proses gliserolisis telah dilakukan oleh Binhayeeding dkk. (2017). Mereka menggunakan gliserol mentah dari biodiesel produk sampingan dan lipase komersial sebagai katalis untuk menghasilkan gliserida. Gliserida yang dihasilkan memiliki kemurnian tinggi, dengan tingkat

konversi 99% pada rasio molar gliserol ke asam lemak 6:1, massa lipase 100 mg pada 40 °C, dan waktu 24 jam.

Pemuatan katalis yang memadai, kecepatan agitasi yang sesuai, rasio molar gliserol terhadap minyak yang tepat, dan suhu sedang merupakan variabel penting untuk meminimalkan kandungan ALB dalam produk gliserolisis (Supardan dkk., 2017). Akibatnya, diperlukan studi optimasi yang memanfaatkan metodologi respons permukaan (Response Surface Method, RSM). RSM adalah metode statistik yang berharga untuk merancang, mengoptimalkan, dan menganalisis uji coba dalam proses apa pun. Penelitian ini bertujuan untuk memastikan kondisi optimal gliserolis antara gliserol kasar dan ALB pada CPO. Suhu reaksi, kecepatan pengadukan, rasio molar gliserol terhadap ALB, dan kuantitas katalis dioptimalkan menggunakan RSM.

B. BAHAN DAN METODE

1. Bahan

CPO diperoleh dari pabrik kelapa sawit di Kabupaten Nagan Raya, Aceh, Indonesia. Gliserol mentah digunakan sebagai produk sampingan dari reaksi transesterifikasi. Tabel 1 menyajikan sifat fisikokimia CPO, dan gliserol mentah yang digunakan. Asam fosfat kelas analitik 85% dan kalium hidroksida 99% dipasok dari Merck (Darmstadt, Jerman).

2. Desain Eksperimental Untuk Gliserolisis

Central Composite Design (CCD) dengan tiga tingkat-empat faktor menggunakan *software* Design Expert (versi 13.0 Stat-Ease Inc., Minneapolis) digunakan untuk proses gliserolisis. Sebanyak 30 percobaan acak dilakukan sesuai Persamaan (1) untuk mengukur kandungan ALB dengan menggunakan kisaran suhu reaksi (A) (65–85 °C), kecepatan pengadukan (B) (150–250 rpm), rasio molar gliserol terhadap ALB (C) (3:1–5,1), dan beban katalis (D) (0,5–1 wt.% minyak) untuk proses gliserolisis. Uji coba ini meliputi enam belas titik faktorial (2k), delapan titik aksial (2k) dan enam titik pusat replikasi (Cp). Tabel 2 merangkum desain eksperimental untuk proses gliserolisis ALB tinggi pada CPO.

$$N = 2^k + 2k + C_p \quad (1)$$

Di mana, N adalah jumlah total uji coba, k mewakili jumlah variabel independen, dan cp mewakili jumlah titik pusat (Redha, 2020).

Tabel 1 Sifat Fisikokimia CPO dan Gliserol Kasar yang Digunakan

Parameter	CPO	Gliserol Kasar
Penampilan visual	Kemerahan hingga kuning cerah	Kuning kecoklatan muda
Bau	Aroma samar, segar, dan sedikit hijau	Tidak berbau, aroma ringan yang menyenangkan
Kepadatan (g/mL)	0.906	0.948
Anggaran Dasar (%)	6.150	0.720
Total gliserol (%)	-	73.290

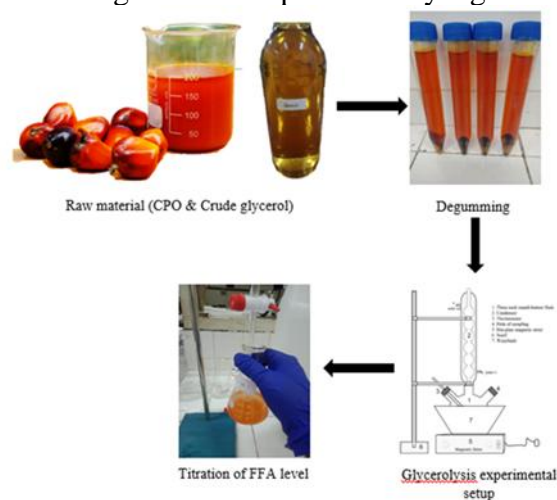
Tabel 2 Variabel Proses yang Digunakan

Parameter	Simbol	Tingkat		
		-1	0	1
Suhu (°C)	Sebuah	65	75	85
Kecepatan pengadukan (rpm)	B	150	200	250
Rasio molar gliserol terhadap ALB (-)	C	3	4	5
Pemuatan katalis (wt.%)	D	0.5	0.75	1

3. Proses Reaksi Gliserolisis

Pertama, CPO dilakukan proses *degumming* dengan larutan asam fosfat 1,5% (v/v) untuk memisahkan permen karet dari minyak mentah. Sementara itu, gliserol mentah berasal dari produk sampingan transesterifikasi biodiesel. Kemudian, proses gliserolisis dilakukan dalam labu bawah bulat tiga leher 500 mL yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik, kondensor, dan termometer kecepatan yang dapat disesuaikan.

Sebanyak 200 mL (181,2 g) CPO dipanaskan dan KOH sebagai katalis dan sejumlah tertentu gliserol mentah ditambahkan ke labu dalam jumlah variabel yang diperlukan dan diadukkan untuk menghasilkan larutan kalium gliserolik. Di atas kompor listrik, CPO dipanaskan. Larutan kemudian dikombinasikan dengan CPO dan disimpan pada suhu reaksi tertentu. Setelah proses 90 menit, 5 g sampel diambil dari labu untuk menentukan kandungan ALB. Gambar 1 menggambarkan gliserolis eksperimental yang dilakukan dalam penelitian ini.



Gambar 1 Proses Eksperimen Gliserolisis

a. Analisis Sampel

Reaksi gliserolisis dipantau melalui kadar ALB di berbagai variabel eksperimental. Pendekatan titrasi asam-basa dengan Persamaan (2) diterapkan untuk menghitung kandungan ALB produk gliserolisis.

$$ALB (\%) = [(m \times N \times Mr) / (V \times 1000)] \times 100 \quad (2)$$

Di mana m menunjukkan massa minyak (g), N adalah konsentrasi KOH sebagai titran (N), Mr adalah massa molekul relatif asam palmitat (256 g/mol) (Patterson, 2011), dan V adalah volume titran (mL).

b. Analisis Statistik

Desain eksperimental digunakan untuk mengembangkan persamaan polinomial untuk memprediksi tingkat ALB dalam CPO sebagai variabel dependen. Sedangkan empat parameter yang ditetapkan sebagai variabel independen adalah suhu, kecepatan pengadukan, rasio molar gliserol terhadap ALB, dan pemuatan katalis. Setelah itu, analisis varians (ANOVA) dilakukan pada data yang dihasilkan. Signifikansi model dan variabel independen ditentukan sesuai dengan itu. Data eksperimental dari prosedur gliserolisis dievaluasi menggunakan teknik regresi permukaan respons dengan persamaan polinomial orde kedua (Persamaan (3)).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

Di mana y menunjukkan respons yang diprediksi (ALB, %), β_0 menunjukkan konstanta, β_i , β_{ii} , β_{ij} menunjukkan koefisien regresi, X_i , X_j menyatakan variabel independen yang tidak dikodekan, dan n adalah jumlah variabel yang diperiksa dan dioptimalkan selama percobaan.

C. HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Optimalisasi Proses Gliserolisis

Desain eksperimental untuk analisis permukaan respons ini menghasilkan 30 eksekusi dalam urutan acak, masing-masing dengan hasil ALB gliserolisisnya (aktual dan prediksi), seperti yang ditunjukkan pada Tabel 3. Parameter optimasi disesuaikan antara rendah dan tinggi untuk mencapai nilai ALB serendah mungkin. Model kuadrat diusulkan karena polinomial orde tertingginya, dengan suku tambahan yang signifikan dan model non-alias. Persamaan (4) menyatakan model reaksi gliserolisis reduksi ALB berdasarkan nilai aktual.

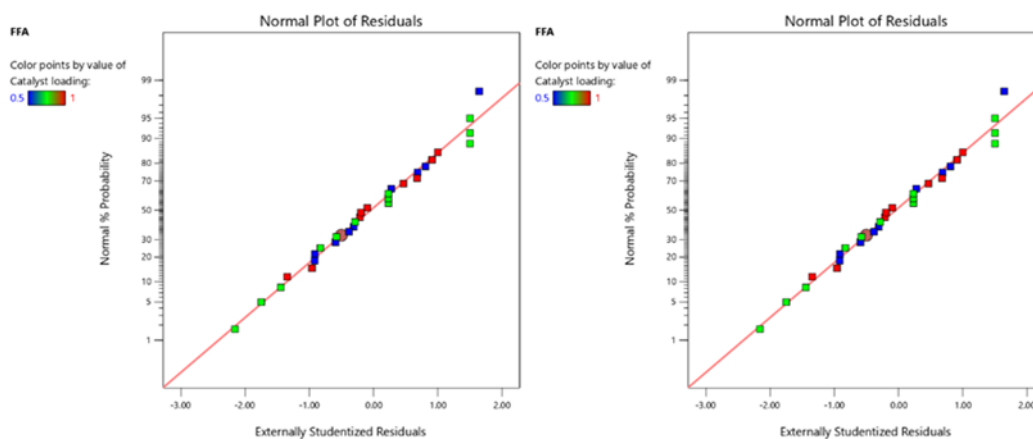
Tabel 3. Hasil Aktual dan Prediksi CCD Untuk Menurunkan Kadar ALB Melalui Gliserolisis

Std.	Suhu (°C)	Kecepatan pengadukan (rpm)	Rasio molar gliserol terhadap ALB	Pemuatan katalis (wt.%)	Rendemen (%)	
					Hasil aktual	Hasil yang diprediksi
1	65	150	3	0.50	2.42	2.45
2	85	150	3	0.50	1.40	1.44
3	65	250	3	0.50	1.65	1.71
4	85	250	3	0.50	1.29	1.12
5	65	150	5	0.50	0.79	0.76
6	85	150	5	0.50	0.59	0.50
7	65	250	5	0.50	0.52	0.45
8	85	250	5	0.50	0.51	0.61
9	65	150	3	1.00	2.05	1.94
10	85	150	3	1.00	0.70	0.71
11	65	250	3	1.00	1.34	1.36
12	85	250	3	1.00	0.53	0.55
13	65	150	5	1.00	0.81	0.91
14	85	150	5	1.00	0.51	0.44
15	65	250	5	1.00	0.81	0.76
16	85	250	5	1.00	0.80	0.70
17	65	200	4	0.75	2.58	2.62
18	85	200	4	0.75	1.83	2.08
19	75	150	4	0.75	0.59	0.70
20	75	250	4	0.75	0.28	0.46
21	75	200	3	0.75	1.29	1.37
22	75	200	5	0.75	0.38	0.60
23	75	200	4	0.50	0.54	0.66
24	75	200	4	1.00	0.28	0.45
25	75	200	4	0.75	1.19	1.15
26	75	200	4	0.75	1.40	1.15
27	75	200	4	0.75	1.40	1.15
28	75	200	4	0.75	1.40	1.15
29	75	200	4	0.75	1.19	1.15
30	75	200	4	0.75	1.19	1.15

$$\begin{aligned}
 ALB (\%) = & 1.15 - 0.27 \times A - 0.12 \times B - 0.39 \times C - 0.10 \times D + 0.11 \times A \times B \\
 & + 0.19 \times A \times C - 0.06 \times A \times D + 0.11 \times B \times C + 0.04 \times B \times D \\
 & + 0.17 \times C \times D + 1.20 \times A^2 - 0.57 \times B^2 - 0.17 \times C^2 - 0.59 \times D^2 \quad (4)
 \end{aligned}$$

Kesimpulan ANOVA dan kecocokannya dengan model kuadrat dirangkum dalam Tabel 4, bersama dengan efek masing-masing variabel dan interaksinya pada respons yang dipilih. Dengan menggunakan sejumlah parameter, kesesuaian dan signifikansi model permukaan respons yang digunakan dalam penelitian ini dinilai. Nilai F yang tinggi (21,75) dan nilai-p yang rendah ($p < 0,0001$) untuk model saat ANOVA dilakukan menunjukkan bahwa model yang dipasang sangat signifikan. Dengan menganalisis koefisien penentuan yang dimodifikasi, kecocokan model dievaluasi. Koefisien variasi yang rendah ($CV = 17,05\%$) dan nilai R^2 yang tinggi menunjukkan bahwa model yang dipasang akurat. Tabel 4 menampilkan

rasio F dan nilai-p yang menyertainya, yang dihitung untuk menentukan signifikansi statistik dari parameter model yang digunakan. Semakin kecil nilai-p parameter, semakin besar signifikansi dan kepentingannya. Nilai-p juga digunakan untuk memeriksa interaksi antara produk silang dari berbagai faktor. Nilai-p kecil untuk suhu dan rasio molar menunjukkan signifikansi kontribusi faktor-faktor ini. Seperti yang ditunjukkan oleh nilai-p-nya ($p < 0,0001$), interaksi antara suhu dan rasio molar adalah yang paling signifikan dari semua interaksi orde pertama (nilai-p = 0,0009). Selain itu, normalitas data dievaluasi menggunakan plot normalitas sisa (Gbr. 2a). Ini menyerupai garis lurus, menunjukkan bahwa hasil ANOVA adalah sah dan datanya normal. Plot nilai prediksi vs nilai aktual (Gambar. 2b) juga digunakan untuk menilai akurasi model.



Gambar 2 Grafik Diagnostik Untuk Validasi Model. (a) Plot Normal Residu, dan (b) Nilai yang Diprediksi Versus Nilai Aktual

Tabel 4. ANOVA dan Perkiraan Koefisien Model Kuadrat Yang Dipasang

Faktor	Jumlah Kuadrat	df	Rata-rata Kuadrat	ALB Setelah Gliserolisis (%)			
				Perkiraan Coef.	Nilai F	Nilai-p	
Intersep	10.23	14	0.7308	1.15	21.75	< 0,0001	Penting
A-Suhu	1.29	1	1.29	-0.27	38.26	< 0,0001	
B-Kecepatan pengadukan	0.2521	1	0.2521	-0.12	7.50	0.0152	
C- Rasio molar Gliserol terhadap ALB	2.68	1	2.68	-0.39	79.87	< 0,0001	
D-katalis	0.1964	1	0.1964	-0.10	5.84	0.0288	
AB	0.1764	1	0.1764	0.11	5.25	0.0368	
AC	0.57	1	0.57	0.19	16.97	0.0009	
AD	0.0484	1	0.0484	-0.06	1.44	0.2486	
BC	0.1806	1	0.1806	0.11	5.38	0.0349	
BD	0.0256	1	0.0256	0.04	0.76	0.3965	
CD	0.4422	1	0.4422	0.17	13.16	0.0025	
A ²	3.75	1	3.75	1.20	111.67	< 0,0001	
B ²	0.832	1	0.832	-0.57	24.76	0.0002	
C ²	0.072	1	0.072	-0.17	2.14	0.1639	
D ²	0.907	1	0.907	-0.59	27.00	0.0001	
Residual	0.5039	15	0.0336				
Lack of Fit	0.4378	10	0.0438		3.31	0.0994	Tidak signifikan

Koefisien regresi (R^2) yang diperoleh adalah 0,9531 (Tabel 5), menunjukkan bahwa model tersebut baik. R^2 yang diprediksi tinggi yaitu =0,8244, dimana hal ini menunjukkan bahwa model yang dipasang adalah tepat. Semakin dekat R^2 dengan 1 (satu), semakin akurat model mencerminkan data dari percobaan di laboratorium. Koefisien determinasi yang disesuaikan kuat (Adj. R^2 = 0,9092), menunjukkan bahwa model tersebut signifikan. Nilai Adj. R^2 cukup dekat dengan R^2 yang diharapkan sebesar 0,8244. Nilai koefisien variasi (CV) juga rendah, menunjukkan bahwa dapat disimpulkan model yang dipasang dapat diandalkan.

Tabel 5. Analisis Koefisien Regresi untuk Proses Gliserolis

Statistik Kecocokan	Nilai
R ²	0.9531
Adj. R ²	0.9092
Prediksi R ²	0.8244
Adeq. Presisi	16.843
Koefisien varians	17.05%

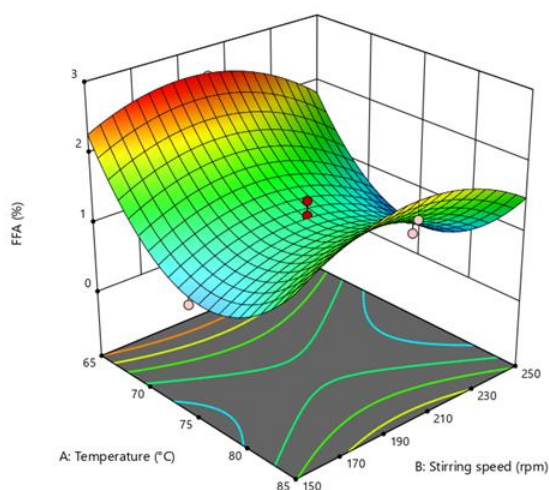
2. Pengaruh Parameter Proses pada Pengurangan ALB

Representasi grafis dari persamaan regresi dalam grafik kontur 3D digunakan untuk memeriksa pengaruh gabungan parameter pada penipisan ALB (Gbr. 3-5). Dampak interaksi suhu dan kecepatan pengadukan pada penurunan ALB dari CPO diilustrasikan pada Gambar 3a, dengan rasio molar gliserol terhadap ALB 4:1 dan pemuatan katalis 0,75 (wt.%). Tingkat ALB adalah 2,28 % (nilai prediksi) pada suhu terendah dan kecepatan pengadukan masing-masing 65 °C dan 150 rpm. Namun, dengan meningkatkan kecepatan pengadukan menjadi 200 rpm pada 65 °C, ALB CPO ditingkatkan menjadi 2,58% (nilai aktual). ALB CPO diturunkan menjadi 1,83% dengan meningkatkan kecepatan pengadukan menjadi 250 rpm (nilai prediksi). Karena homogenisasi belum memiliki dampak yang signifikan, tingkat ALB pada CPO pada 150 rpm sedikit lebih rendah dari perkiraan dibandingkan dengan 200 rpm, seperti yang terjadi pada penelitian sebelumnya (Suriaini dkk., 2021). Kecepatan pengadukan 250 rpm menghasilkan persentase ALB 1,83, menunjukkan bahwa kontak yang lebih baik antara reaktan telah secara signifikan mengurangi konsentrasi ALB. Dimungkinkan untuk mencapai tingkat ALB yang lebih rendah dengan meningkatkan kecepatan putaran di luar 250 rpm. Namun, karena keterbatasan peralatan eksperimental, tidak ada dampak lebih lanjut dari kecepatan pengadukan bisa diperhatikan.

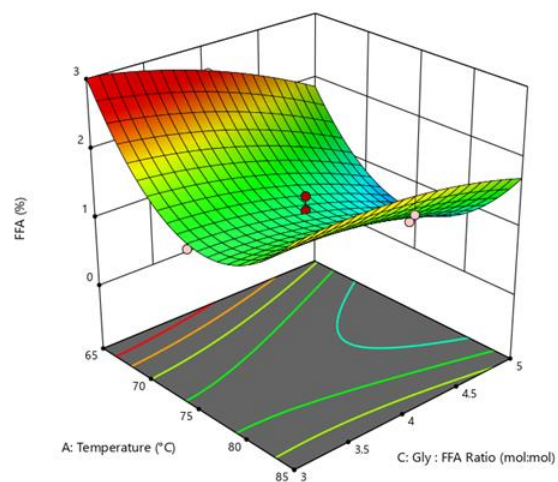
Pada kecepatan pengadukan 200 rpm dengan pemuatan katalis 0,75% (w/w), dampak gabungan suhu dan gliserol terhadap rasio molar ALB pada kandungan ALB CPO diilustrasikan pada Gambar 3b. Peningkatan rasio molar gliserol terhadap ALB dari 3:1 menjadi 5:1 pada 65°C menurunkan kandungan ALB dari 3,02 menjadi 1,88%. Karena interaksi gliserolis antara ALB dan gliserol bersifat reversibel, kelebihan gliserol dalam rasio 5:1 terhadap ALB dalam CPO diperlukan untuk mengalihkan keseimbangan menuju generasi mono-, di-, dan trigliserida (Tu dkk., 2017). ALB kemudian dikurangi menjadi 0,38% dengan menaikkan suhu menjadi 75°C. Peningkatan suhu tidak meningkatkan ALB karena perkiraan nilai untuk 85°C adalah 1,70%. Secara umum, meningkatkan suhu meningkatkan perpindahan massa dan meningkatkan kelarutan gliserol dalam minyak. Akibatnya, suhu gliserolis harus cukup tinggi. Namun, menerapkan suhu tinggi dapat menyebabkan perubahan rasa dan warna yang tidak menyenangkan (Suriaini dkk., 2021). Akibatnya, minimal 0,38% ALB dicapai pada rasio molar gliserol terhadap ALB dan suhu masing-masing 5:1 dan 75 °C.

Gambar 3c mengilustrasikan pengaruh kolaborasi suhu dengan pemuatan katalis pada ALB CPO pada kecepatan pengadukan 200 rpm dan rasio molar gliserol terhadap ALB 4:1. Pada suhu rendah 65 °C, ALB menurun praktis dapat diabaikan dari 2,08 menjadi 1,98% ketika pemuatan katalis ditingkatkan dari 0,5 menjadi 1% (b/w). Selain itu, peningkatan suhu menjadi 75 °C (pada pemuatan katalis 1%) menghasilkan penurunan ALB yang cukup besar menjadi 0,45%. Di sisi lain, suhu yang lebih tinggi hingga 85 °C mengakibatkan penurunan nilai ALB. Temuan ini menunjukkan bahwa suhu secara signifikan memengaruhi konversi ALB dari CPO karena efek gabungan dari pemuatan katalis dan suhu mengarah pada distribusi ionik katalis dalam cairan dan minyak yang lebih seragam, yang meningkatkan aktivitas katalis (Reddy dkk., 2014).

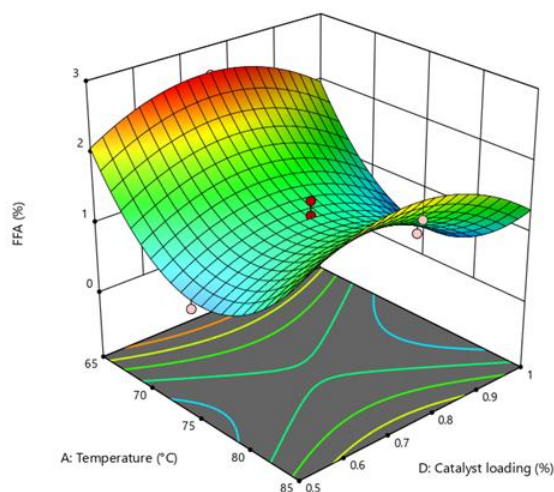
a.



b.



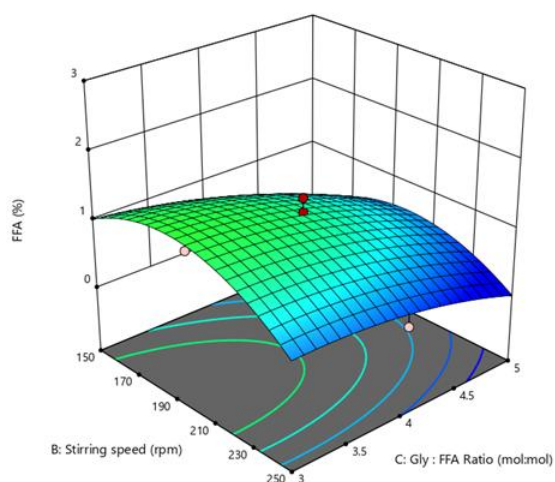
c.



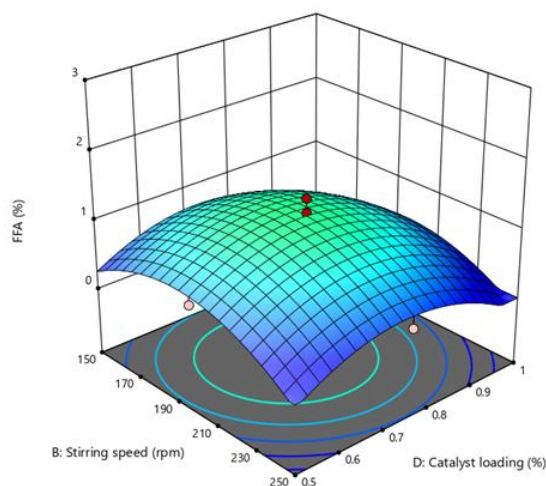
Gambar 3 Korelasi Suhu Dengan Variabel Lain pada ALB CPO (a) Dengan Kecepatan Pengadukan, (b) Dengan Rasio Molar Gliserol Terhadap ALB, dan (c) Dengan Jumlah Katalis

Gambar 4a mengilustrasikan pengaruh gabungan kecepatan pengadukan dengan gliserol terhadap rasio molar ALB pada kandungan ALB. Gambar tersebut menunjukkan bahwa ALB dalam CPO berkurang menjadi 0,38% ketika rasio molar gliserol terhadap ALB meningkat menjadi 5:1 pada kecepatan pengadukan 250 rpm. Hasilnya menetapkan sifat kritis kelebihan gliserol, yang harus dioptimalkan. Penurunan kandungan ALB CPO adalah kecil karena rasio molar gliserol terhadap ALB meningkat dari 3:1 menjadi 5:1 pada semua laju pengadukan. Ini karena intensitas pencampuran berdampak positif pada tingkat reaktan pada kecepatan pengadukan yang tepat (Pradhan dkk., 2012). Gambar 4b menggambarkan dampak pemuatan katalis dan kecepatan pengadukan pada kandungan ALB CPO pada rasio molar gliserol terhadap ALB yang ditetapkan 4:1 dan suhu 75 °C. CPO memiliki 0,28% ALB ketika kecepatan pengadukan 250 rpm, dan pemuatan katalis 0,75 (wt.%) dipenuhi.

a.

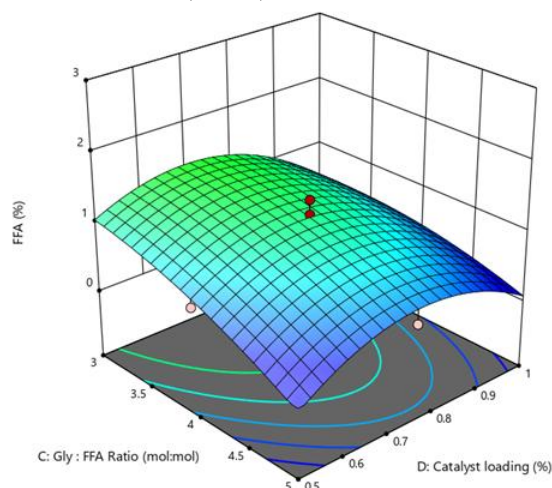


b.



Gambar 4 Korelasi Kecepatan Pengadukan Dengan Variabel Lain Terhadap ALB CPO (a) Dengan Rasio Molar Gliserol, (b) Dengan Pemuatan Katalis

Gambar 5 mengilustrasikan dampak gabungan gliserol terhadap rasio molar ALB dan pemuatan katalis pada kandungan ALB CPO pada suhu $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan kecepatan pengadukan 250 rpm. Menurut hasilnya, kandungan ALB terendah dalam CPO dihasilkan pada rasio molar gliserol terhadap ALB sebesar 5:1 dan pemuatan katalis sebesar 1 wt.%. Peningkatan gliserol terhadap rasio molar ALB masih dapat mengakibatkan penurunan kadar ALB, seperti yang diprediksi. Selain itu, angka tersebut menunjukkan bahwa meningkatkan beban katalis dari 0,5 menjadi 1% dapat menurunkan ALB secara positif sambil mempertahankan kecepatan pengadukan yang sama. Level ALB sebenarnya adalah 0,54% pada beban katalis 0,5 (wt.%), sedangkan 0,28% pada beban katalis 1 (wt.%).



Gambar 5 Korelasi Rasio Molar Gliserol Terhadap ALB dengan Pemuatan Katalis pada ALB.

3. Validasi Model

Variabel optimal dan prediksi respons harus dievaluasi secara eksperimental untuk memvalidasi model persamaan yang diperoleh. Kondisi optimal berikut adalah suhu $75,17^{\circ}\text{C}$, kecepatan pengadukan 235,06 rpm, rasio molar gliserol terhadap ALB 3,57:1, dan pemuatan katalis 0,98 (wt.% minyak) diperoleh sebagai prediksi variabel optimal untuk proses gliserolisis dengan kandungan ALB minimal 0,24%. Konfirmasi dilakukan di laboratorium pada suhu $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, 235 rpm, rasio molar gliserol terhadap ALB 3,5:1, dan pemuatan katalis 0,98 (wt.% minyak) dan memberikan tingkat ALB 0,27%, yaitu 0,03% lebih rendah dari nilai yang

diprediksi. Hasil ini menegaskan bahwa model yang diusulkan sangat cocok dengan data dari percobaan laboratorium.

D. KESIMPULAN

Pengaruh dari empat parameter, yaitu rasio molar gliserol terhadap ALB 4:1 dengan 0,75 (wt.%) KOH pada 75°C dan 250 rpm, berhasil menurunkan kandungan ALB yang tinggi (6,15%) CPO menjadi 0,28%. Variabel yang dipertimbangkan untuk reaksi gliserolisis secara signifikan mempengaruhi pengurangan ALB. Model ini dapat diterapkan untuk menurunkan ALB CPO untuk berbagai sektor pengolahan minyak nabati untuk berbagai keperluan. Kondisi optimal adalah suhu 75,17°C, kecepatan pengadukan 235,06 rpm, rasio molar gliserol terhadap ALB 3,57:1, dan 0,98% wt.% pemuatan katalis untuk reaksi gliserolisis 90 menit untuk menurunkan ALB CPO menjadi 0,24%. Berdasarkan saran tersebut, kondisi optimal divalidasi dengan percobaan laboratorium dan mencapai kandungan ALB sebesar 0,27%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Para penulis mengucapkan terima kasih atas dukungan finansial dari Universitas Syiah Kuala dan Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia melalui Hibah Penelitian PRUU-PD (No. 332/UN11/SPK/PNBP/2021).

DAFTAR PUSTAKA

- Aparamarta, H. W., Gunawan, S., Azhar, B., Aditya, H. T., Widjaja, A., & Ju, Y. H. (2019). Comparative study of batchwise solvent extraction and the microwave assisted extraction method for the purification of triglyceride for biodiesel feedstock from crude *Calophyllum inophyllum* oil (ccio). *Int. J. Technol*, 10(4), 551-560. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v10i3.2920>
- Berchmans, HJ, Hirata, S., 2008. Produksi biodiesel dari minyak biji *Jatropha curcas* L. mentah dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi. *Bioresour. Teknik*. 99, 1716–1721. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.051>
- Binhayeeding, N., Klomklao, S., Sangkharak, K., 2017. Pemanfaatan Limbah Gliserol dari Proses Biodiesel sebagai Substrat untuk Produksi Mono-, Di-, dan Triacylglycerol. *Procedia Energi* 138, 895–900. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.130>
- Buchori, L., Djaeni, M., Ratnawati, R., Retnowati, DS, Hadiyanto, H., Anggoro, DD, 2020. Gliserolisis menggunakan katalis KF/CaO-MgO: Optimasi dan kinetika reaksi. *J. Teknol*. 82, 109–116. <https://doi.org/10.11113/jt.v82.14585>
- Fadhil, AB, Aziz, AM, Altamer, MH, 2018. Optimalisasi produksi metil ester dari minyak non-nabati menggunakan kalium hidroksida yang didukung karbon aktif sebagai katalis basa padat. *Arab J. Aplikasi Dasar Ilmu Pengetahuan* 25, 56–65. <https://doi.org/10.1080/25765299.2018.1449414>
- Ferretti, CA, Fuente, S., Ferullo, R., Castellani, N., Apesteguía, CR, Di Cosimo, JI, 2012. Sintesis monogliserida dengan gliserolisis metil oleat pada MgO: Studi katalitik dan DFT dari situs aktif. *Aplikasi Catal. A Kejadian* 413–414, 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.025>
- Idris, NA, Lau, HLN, Wafti, NSA, Mustaffa, NK, Loh, SK, 2021. Gliserolisis sulingan asam lemak sawit (PFAD) sebagai bahan baku biodiesel menggunakan katalis heterogen. *Valorisasi Limbah dan Biomassa* 12, 735–744. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-00995-6>
- Islam, A., Masoumi, HRF, Teo, SH, Abdollahi, Y., Janaun, J., Taufiq-Yap, YH, 2016. Gliserolisis distilat asam lemak sawit untuk bahan baku biodiesel dalam kondisi reaktor yang berbeda. *Bahan bakar* 174, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.088>

- Kara, K., Ouanji, F., Lotfi, EM, Mahi, M. El, Kacimi, M., Ziyad, M., 2018. Produksi biodiesel dari limbah minyak ikan dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi dari industri pengolahan ikan Maroko. *Mesir. J. Petrus* 27, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.010>
- Karmakar, B., Halder, G., 2019. Kemajuan dan masa depan sintesis biodiesel: Kemajuan dalam teknologi ekstraksi dan konversi minyak. *Percakapan Energi. Manag.* 182, 307–339. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.066>
- Kombe, G.G., Temu, A.K., Rajabu, H.M., Mrema, G.D., Lee, K.T., 2013. Glikrolisis Suhu Rendah sebagai metode pra-perawatan FFA tinggi untuk produksi biodiesel. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 03, 248–254. <https://doi.org/10.4236/aces.2013.34032>
- Komintarachat, C., Chuepeng, S., 2020. Peningkatan katalitik kalsium oksida dari cangkang kerang hijau dengan impregnasi kalium klorida untuk produksi biodiesel berbasis limbah minyak goreng. *Bioresour. Laporan* 12, 100589. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100589>
- Miao, S., Lin, D., 2018. Monogliserida: Kategori, struktur, sifat, sediaan, dan aplikasi dalam industri makanan, *Ensiklopedia Kimia Pangan.* Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21595-3>
- Naik, MK, Naik, SN, Mohanty, S., 2014. Glikrolisis enzimatis untuk konversi minyak bunga matahari menjadi pengemulsi berbasis makanan. *Catal. Hari ini* 237, 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.005>
- Ong, HC, Mahlia, TMI, Masjuki, HH, Honnery, D., 2012. Analisis biaya siklus hidup dan sensitivitas produksi biodiesel sawit. *Bahan bakar* 98, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.031>
- Patterson, HBW, 2011. *Kualitas dan Kontrol, Hidrogenasi Lemak dan Minyak: Teori dan Praktek: Edisi Kedua.* AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-93-6.50018-X>
- Pradhan, S., Madankar, CS, Mohanty, P., Naik, SN, 2012. Optimalisasi ekstraksi reaktif benih jarak untuk menghasilkan biodiesel menggunakan metodologi permukaan respons. *Bahan bakar* 97, 848–855. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.052>
- Reddy, ER, Sharma, M., Chaudhary, JP, Bosamiya, H., Meena, R., 2014. Sintesis biodiesel satu panci dari asam lemak tinggi minyak *Jatropha curcas* menggunakan cairan ionik basa berbasis bio sebagai katalis. *Curr. Ilmu Pengetahuan* 106, 1394–1400. <https://doi.org/10.18520/cs/v106/i10/1394-1400>
- Redha, ZM, 2020. Optimalisasi multi-respons dari proses koagulasi air limbah tekstil asli menggunakan koagulan alami. *Arab J. Aplikasi Dasar Ilmu Pengetahuan* 27, 406–422. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1833509>
- Satriana, Arpi, NA, Lubis, YM, Adisalamun, Supardan, MD, Mustapha, WAW, 2016. Produksi minyak yang diperkaya diacylglycerol menggunakan gliserolisis kimia. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 118, 1–11. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500489>
- Schulz, GAS, da Silveira, KC, Libardi, DB, Peralba, M. do CR, Samios, D., 2011. Sintesis dan karakterisasi mono-asilgliserol melalui gliserolisis metil ester yang diperoleh dari minyak biji rami. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113, 1533–1540. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100079>
- Siri-nguan, N., Ngamcharussrivichai, C., 2016. Mg-Al interkalasi alkoksida berlapis hidroksida ganda sebagai katalis selektif untuk sintesis monogliserida. *Bereaksi. Kinet. Mekanik Catal.* 119, 273–289. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1018-5>
- Spinelli, D., Jez, S., Pogni, R., Basosi, R., 2013. Analisis lingkungan dan siklus hidup lini produksi biodiesel dari bunga matahari di Provinsi Siena (Italia). *Kebijakan Energi* 59, 492–506. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.04.009>
- Stančín, H., Mikulčić, H., Wang, X., Duić, N., 2020. Tinjauan tentang bahan bakar alternatif

- dalam sistem energi masa depan. Memperbaharui. Mempertahankan. *Energi Rev.* 128. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109927>
- Supardan, MD, Adisalamun, Lubis, YM, Annisa, Y., Satriana, Mustapha, WAW, 2017. Pengaruh penambahan ko-pelarut pada gliserolisis limbah minyak goreng. *Pertanika J. Sci. Teknologi.* 25, 1203–1210.
- Suriaini, N., Raaf, A., Arpi, N., Syamsuddin, Y., Supardan, MD, 2021. Pemodelan Gliserolisis Kinetik Asam Lemak Bebas dalam Minyak Sawit Mentah. *IOP Conf. Ser. Mater. Ilmu Pengetahuan Eng.* 1053, 012110. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1053/1/012110>
- Tu, Q., Lu, M., Knothe, G., 2017. Gliseroli dengan gliserin mentah sebagai pretreatment alternatif untuk produksi biodiesel dari limbah perangkap minyak: Studi parametrik dan analisis energi. *J. Bersih. Prod.* 162, 504–511. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.064>
- Wang, Xiaosan, Wang, Xiaohan, Wang, W., Jin, Q., Wang, Xingguo, 2018. Sintesis diasilgliserol yang diperkaya asam docosapentaenoic dengan gliserolisis enzimatis *Schizochytrium* sp. minyak. *Bioresour. Teknologi.* 262, 278–283. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.061>
- Zhong, N., Li, L., Xu, X., Cheong, LZ, Xu, Z., Li, B., 2013. Hasil produksi monoasilgliserol yang tinggi melalui gliserolisis kimia dan enzimatis suhu rendah. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115, 684–690. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200377>