

POTENSI GLISEROL DALAM PEMBUATAN TURUNAN GLISEROL MELALUI PROSES ESTERIFIKASI

Ari Eko Prasetyo, Anggra Widhi dan Widayat*

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro Jl Prof Sudarto SH Tembalang Semarang *) : Center of Biomass and Renewable Energy (CBIORE) Email : yayat_99@yahoo.com

ABSTRAK

Gliserol dapat diproduksi dalam proses produksi biodiesel sebagai hasil samping dari reaksi transesterifikasi. Gliserol berpotensi sebagai bahan baku dan dikonversi menjadi produk yang berpotensi lebih. Banyak penelitian yang telah dilakukan untuk memperoleh turunan gliserol. Di dalam proses ini digunakan reaksi esterifikasi, yang merupakan reaksi antara asam karboksilat dengan alcohol. Gliserol merupakan senyawa alcohol dengan gugus hidroksil berjumlah tiga gugus. Produk-produk yang dapat diproduksi meliputi gliserol trihepanoat, gliserol monostearat, lesithin, Tri Tetra Butil gliserol, Mono Gliserida oleat, gliserol triasetat / triasetin, gliserol tri bensoat / tribenzoit dan resin ester gliserol maleat. Secara umum produk-produk ini digunakan di industri kosmetik, makanan, kertas, tinta, plastic, aditif bahan bakar biodiesel dan banyak lagi.

Kata Kunci: produk samping biodiesel, turunan gliserol, ester gliserol, esterifikasi, konversi gliserol

ABSTRACT

Glycerol can be produced in biodiesel production as by product. Glycerol has potential as raw material and convert to potential value products. Various research that have been done to get glycerol derivatives. In this process used esterification reactio that reaction alcohol with carbocilic acid. Glycerol is a alcohol with three hydroxyl funtiona . The products have been produced from this process including Triheptanoate glycerol, glycerol monostearate, lecithin, glycerol Tri-Tetra Butyl, Mono Glyceride Oleic, Tri Acetyl glycerol / triacetin, Gryceril Tri Benzoic / Tribenzoin, Glycerol ester maleic resin. In general, these derivatives are used in the cosmetics industry, food, paper, ink, plastic, biodiesel additive materials and much more.

Keywords: by product of biodiesel, glycerol derivatives, glycerol ester, esterification, conversion of glycerol

PENDAHULUAN

Gliserol adalah produk samping produksi biodisel dari reaksi transesterifikasi dan merupakan senyawa alkohol dengan gugus hidroksil berjumlah tiga buah. Gliserol (1,2,3 propanetriol) merupakan cairan yang tidak berwarna, tidak berbau dan merupakan cairan kental yang memiliki rasa manis (Pagliaro dan Rossi., 2008). Gliserol dapat dimurnikan dengan proses destilasi agar dapat digunakan pada industri makanan, farmasi atau juga dapat digunakan untuk pengolahan air. Sebagai produk samping industri biodiesel, gliserol belum banyak diolah sehingga nilai jualnya masih rendah.

Penelitian tentang proses produksi turunan gliserol dalam satu dekade ini telah mulai banyak

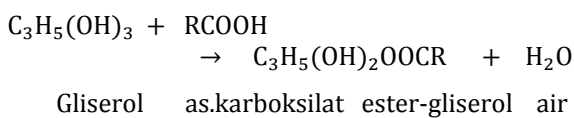
dilakukan. Industri turunan gliserin klasik, gliserol tri-nitrat yang digunakan sebagai bahan peledak, secara bertahap kehilangan dominasinya. Resin alkid berasal dari gliserin mewakili penggunaan tunggal terbesar dari gliserin dikombinasikan akhir-akhir ini. Dalam barang-barang toilet dan bidang makanan, ester dari gliserin, terutama ester parsial (mono-dan di-gliserida) telah menjadi komponen yang sangat khusus produk emulsi, memberikan kontribusi pengendalian atas kelembutan dari kecantikan, juga untuk margarin (Miner dan Dalton, 1953).

Proses esterifikasi gliserol adalah salah satu metode yang banyak digunakan untuk memproduksi produk turunan gliserol. Dalam reaksi esterifikasi dihasilkan bermacam-macam

ester yang mempunyai banyak kegunaan dan bernilai lebih tinggi. Produk dari konversi gliserol ini bersifat ramah lingkungan dan terbarukan karena bukan merupakan turunan dari minyak bumi.

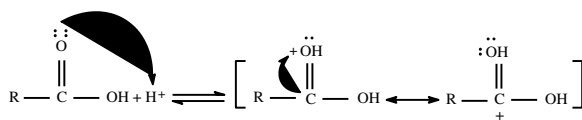
ESTERIFIKASI GLISEROL

Reaksi esterifikasi adalah reaksi antara asam karboksilat dengan senyawa alkohol yang membentuk ester. Ester asam karboksilat ialah suatu senyawa yang mengandung gugus $-CO_2 R'$ dan R dapat berupa alkil maupun aril. Esterifikasi dapat dilangsungkan dengan katalis asam dan bersifat reversible (Fessenden & Fessenden, 1982). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

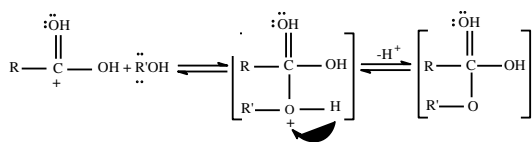


Mekanisme reaksi esterifikasi dapat dijelaskan melalui beberapa tahap reaksi berikut:

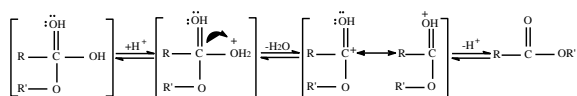
- a) Pembentukan senyawa proton pada asam karboksilat. Pada proses ini terjadi perpindahan proton dari katalis asam atom oksigen pada gugus karbonil.



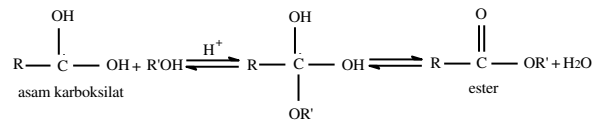
- b) Alkohol nukleofilik menyerang karbon positif, dimana atom karbon karbonil kemudian diserang oleh atom oksigen dari alkohol, yang bersifat nukleofilik sehingga terbentuk ion oksonium. Pada proses ini terjadi pelepasan proton atau deprotonasi dari gugus hidroksil milik alkohol, menghasilkan senyawa kompleks teraktivasi.



- c) Protonasi terhadap salah satu gugus hidroksil yang diikuti pelepasan molekul air menghasilkan ester



Mekanisme reaksi diatas (Fessenden & Fessenden, 1982) dapat dirangkum sebagai berikut :

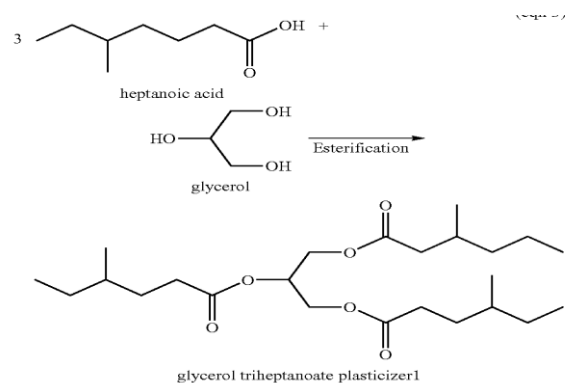


PRODUK TURUNAN GLISEROL

Untuk meningkatkan nilai ekonomi dan fungsi gliserol, dapat dilakukan dengan mengkonversi menjadi produk turunan yang mempunyai nilai lebih. Beberapa produk turunan gliserol telah banyak dilakukan penelitian, dalam makalah ini akan dirangkum potensinya.

Glycerol Triheptanoate

Percobaan pembuatan produk *glycerol triheptanoate* dilakukan dengan cara reaksi esterifikasi antara gliserol dengan asam heptanoat (Dakka dkk., 2010). Reaksi yang terjadi seperti digambarkan sebagai berikut :



Gambar 1. Reaksi pembentukan ester triheptanoat

Dalam pembuatan turunan gliserol ini asam heksanoat terlebih dahulu dibuat dari reaksi heksana dengan gas H_2 dan CO . Reaksi tersebut akan menghasilkan heksanal, yang kemudian akan dioksidasi menjadi asam heksanoat.

Kegunaan produk dari *glycerol triheptanoate* adalah plasticizer yang ramah lingkungan dengan kelebihan yaitu : bebas pthalat dan mudah dilelehkan, penguapan rendah dan merupakan transisi gelas (Sears & Darbey, 1982).

Glycerol Monostearat

Gliserol monostearat merupakan senyawa ester yang dihasilkan dari reaksi esterifikasi antara gliserol dengan asam stearat. Pembuatan gliserol stearat ini dilakukan dalam range temperature 140^0-190^0C dengan waktu yang digunakan untuk percobaan adalah 8 jam, kondisi optimal dihasilkan

pada temperature 180°C dengan waktu reaksi 8 jam yaitu diperoleh ester 94,58 %, katalis yang digunakan katalis asam (HCl) dan basa (KOH) dengan konsentrasi 0,75% (Hilyati dkk., 2001).

Reaksi esterifikasi ini dapat juga dilakukan dengan enzim dalam busa yang melibatkan udara / air permukaan menghasilkan produk dalam proporsi yang berbeda dibandingkan dengan yang dihasilkan oleh solusi misel terbalik dan pelarut bebas sistem.

Tidak adanya monogliserida dalam busa disebabkan karena orientasi yang disukai dari asam stearat dan tidak adanya surfaktan pada , konversi dari asam lemak ke dalam gliserida dalam misel terbalik adalah sekitar 70%, sedangkan yang dalam busa adalah sekitar 80%. (Oh dkk., 1992)

Reaksi dalam busa dapat digunakan untuk produksi skala besar di-dan trigliserida oleh enzim karena tegangan permukaan air besar di mana reaksi berlangsung tanpa menggunakan pelarut atau surfaktan.

Kegunaan produk GMS (gliserol monostearat) ini adalah untuk surfaktan non-ionik pada industry oleokimia, GMS ini digunakan dalam shampoo sebagai pearlizing agent, emulsifier dan lation , dan dalam industry makanan (ice cream, butter, dll) sebagai opacifier (Kirk-Othmer, 1994).

Lesitin

Percobaan pembuatan lesitin dilakukan dengan reaksi esterifikasi-enzimatis antara gliserol dan asam laurat dengan katalis lipase dari biji wijen (*Sesamum indicum L.*) yang menghasilkan dilaurin (Arbiyanti dkk., 2008). Setelah melalui reaksi esterifikasi-enzimatis ini, dilaurin kemudian disintesis lebih lanjut sehingga menghasilkan lesitin, dalam reaksi sintesis lesitin, reaksi esterifikasi-enzimatis memegang peranan yang sangat penting.

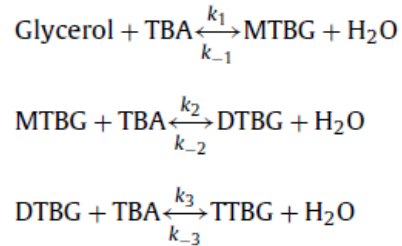
Hasil penelitian reaksi esterifikasi-enzimatis diperoleh kondisi operasi optimum yaitu pada perbandingan jumlah mol gliserol dan asam laurat 3:3, waktu reaksi esterifikasi-enzimatis 18 jam, dan persentase berat penambahan wijen terhadap substrat sebesar 90%(Arbiyanti dkk., 2008).

Penelitian lain tentang gliserol monolaurat yaitu penggunaan zeolite Beta, Y dan zeolit Mordenit dengan berbagai rasio Si / Al sebagai katalis. Zeolit Beta menunjukkan hasil terbaik sebagai katalis untuk mendapatkan mono-derivatif, yaitu selektivitas yang lebih tinggi dari 60% (Machado dkk., 2000).

TTBG (Tri-Tetra Butyl Glycerol)

Penelitian mengenai pembuatan turunan gliserol ini menggunakan reaksi esterifikasi antara gliserol dengan tetra-butyl alcohol dimana akan dihasilkan tahapan reaksi MTBG, DTBG, TTBG.

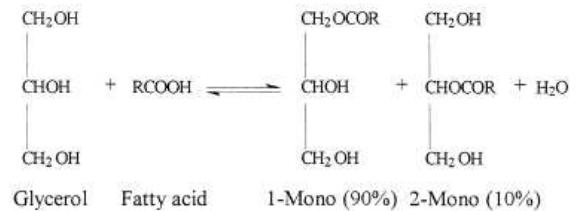
Mekanisme reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Kegunaan produk TTBG ini adalah dapat dijadikan bahan aditif untuk biodiesel sendiri agar jumlah gas CO dan partikel emisi dapat berkurang dengan terjadinya pembakaran yang lebih sempurna (Kiatkittipong dkk., 2010).

Mono Oleat Glyceride

Pembuatan Mono Oleat Glyceride dilakukan proses esterifikasi antara gliserol dengan asam lemak (oleic acid). Dengan mereaksikan 9 gr gliserol dengan 4,5 gr asam oleat, dilakukan dengan pemutaran stirrer 800 rpm dalam temperature 90°C (Pouilloux dan Abro, 1998). Reaksi digambarkan sebagai berikut :



TAG (Tri Acetyl Glycerol) / Triacetin

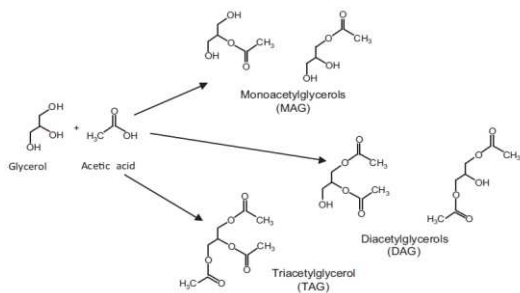
Dalam percobaan pembuatan TAG dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan asam asetat secara esterifikasi. Triacetin dapat diproduksi dari reaksi gliserol dan asam asetat menggunakan katalisator. Gelosa dkk, (2003) mempelajari reaksi gliserol dengan asam asetat memakai katalisator berupa resin amberlyst-15, konversi tertinggi diperoleh pada suhu 373°K, perbandingan pereaksi 3,9 gmol asam asetat/gmol gliserol yaitu sebesar 50%.

Nuryoto dkk, (2010) telah melakukan esterifikasi gliserol dan asam asetat dengan katalisator indion 225Na pada suhu 343°K, kecepatan pengadukan 1000 rpm, dengan memvariasikan perbandingan pereaksi 3-7 gmol

asam asetat/gmol gliserol, konsentrasi katalisator 1-9% berat terhadap asam asetat, dan ukuran diameter katalisator -16 dan +25mesh (lolos pada 16mesh dan tertahan di 25mesh), konversi tertinggi diperoleh pada perbandingan pereaksi 7 gmol asam asetat/gmol gliserol dan konsentrasi katalisator 3% berat asam asetat yaitu sebesar 40,7%.

Ferreira dkk, (2009) telah melakukan esterifikasi gliserol dan asam asetat dengan katalisator NaUSY Zeolite diperoleh konversi sebesar 14 % dan selectivity triacetin 1 %.

Secara umum reaksi esterifikasi yang terjadi adalah :

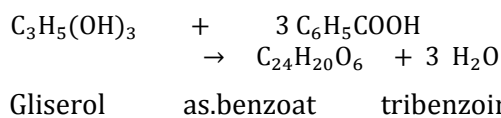


Kegunaan dari TAG ini adalah dapat dijadikan additive pada biodiesel sendiri dan dipakai dalam industry cosmetic.

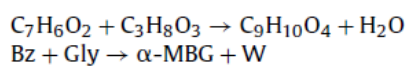
GTB (Glyceril Tri Benzoic) / Tribenzoin

Dalam berbagai percobaan yang membahas tentang GTB, proses pembuatannya yaitu dengan mereaksikan gliserol dengan gugus benzoat secara (trans) esterifikasi.

Secara umum reaksi esterifikasi yang terjadi adalah :



Tamayo dkk., (2011) memproduksi ester parsial dari Glyceril Tri Benzoic yaitu α-monobenzoate glycerol. Pada penelitian ini, gugus benzoat diperoleh dari senyawa metil benzoat. Reaksi yang terjadi digambarkan sebagai berikut :



Produk gliserol tribenzoat ini digunakan untuk aplikasi bahan plasticizer untuk industry polimer, bahan tambahan pada makanan, bahan anti air pada tinta printer, bahan pada pewarna kuku dan untuk tambahan citrus oil (Nowaks dkk., 1990; Bedoukian dkk., 1972; Dakka dkk., 2010)

Glycerol ester maleic rosin

Proses pembuatan ester gliserol gondorukem maleat ada tiga metode yang dapat digunakan secara umum antara lain metode pertama yaitu rosin, gliserol dan asam maleat direaksikan bersama; metode kedua yaitu rosin direaksikan pertama dengan asam maleat untuk memproduksi adduct kemudian diesterifikasikan dengan gliserol dan metode ketiga yaitu mereaksikan asam maleat dengan gliserol kemudian diikuti oleh penambahan rosin (Anonim 2010).

Pembuatan glycerol ester maleic rosin dilakukan dengan mereaksikan asam maleat (dari gondorukem) dengan gliserol dengan proses esterifikasi dan fortifikasi. (Rachmawati., 2011). Ester gliserol gondorukem maleat (glycerol ester of maleic rosin) merupakan salah satu produk derivat gondorukem yang paling penting. Penelitian lain dengan menggunakan etilen glikol dan asam maleat anhidrid menghasilkan senyawa glikol maleic acid resin. (Ellis dan Montclair, 1936)

Ester gliserol gondorukem maleat memiliki titik lunak yang tinggi dan bilangan asam yang rendah, derivat gondorukem ini dapat memperluas serta meningkatkan penggunaan produk modifikasi yaitu secara ekstensif dapat digunakan pada cat termoplastik untuk jalan, perekat tahan panas, cat dan formulasi tinta cetak (Wuzhou, 2005).

POTENSI PENGEMBANGAN GLISEROL DAN TURUNANNYA

Pengolahan gliserol lebih lanjut dapat meningkatkan nilai ekonominya. Seiring dengan peningkatan produktifitas biodiesel maka produktifitas gliserol juga meningkat. Gliserol adalah produk samping dari biodiesel dari proses transesterifikasi untuk memperoleh metil ester. Pada tahun 2010 diperkirakan diproduksi sekitar 1,2 juta ton gliserol yang lebih dari separuhnya berasal dari produksi biodiesel (Appleby, 2003).

Jadi pertambahan jumlah yang signifikan akan terjadi jika bermunculan industri-industri biodiesel yang akan didirikan berdasar pada pembuatan sumber energi alternatif.

Sistem Pengelolaan Energi Nasional menargetkan produksi biodiesel sebesar 0,72 juta kiloliter pada tahun 2010 untuk menggantikan 2% konsumsi solar yang membutuhkan 200 ribu hektar kebun sawit dan 25 unit pengolahan berkapasitas 30 ribu ton per tahun (Blueprint Pengelolaan Energi Nasional, 2010).

Peraturan Presiden No. 5/ 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional menyebutkan kuota bahan bakar nabati (BBN) jenis biodiesel pada tahun 2011-2015 sebesar 3 persen dari konsumsi energi nasional atau setara dengan 1,5 juta kilo liter. Padahal kapasitas produksi biodiesel dalam negeri baru mencapai 680 ribu kilo liter. Target ketersediaan 1,5 juta kilo liter, produksi biodiesel di Indonesia masih kurang 820 ribu kilo liter. Melihat kondisi ini menjadikan peluang bisnis biodiesel masih sangat menjanjikan (Budiman, 2012).

Dengan perkiraan rata-rata konversi biodiesel 90%, maka gliserol yang dihasilkan adalah 10% dari produksi. Sehingga akan dihasilkan gliserol yang akan terus bertambah disetiap tahunnya.

Tabel 1. Perkiraan Produksi Gliserol dari By-produk Biodiesel (Satuan ribu kiloLiter)

	2007	2008	2009	2010	2015	2025
Biodiesel	262,5	415	567,5	720	1500	4700
Kenaikan	152,5	152,5	152,5	152,5	152,5	152,5
Gliserol	26,25	41,5	56,75	72	150	470

Jadi pertambahan gliserol akan berkali-kali lipat mulai target produksi biodiesel tahun 2015 dihasilkan gliserol 150 ribu kilo liter kemudian target tahun 2025 akan dihasilkan gliserol sebanyak tiga kali lipat dari tahun 2010 yaitu 470 ribu kilo liter.

KESIMPULAN

Proses pembuatan turunan gliserol atau konversi gliserol paling banyak menggunakan proses esterifikasi gliserol. Pembuatan turunan gliserol ini dimaksudkan agar produk mempunyai nilai ekonomi yang lebih tinggi, serta turunan gliserol ini akan banyak diaplikasikan pada berbagai arahan produk yang sangat beragam. Secara umum arahan penggunaan produk adalah di bidang kosmetik, makanan, kertas tissue, tinta, additive bahan bakar serta masih banyak lagi.

Penelitian lebih lanjut masih perlu dilakukan untuk mendapat turunan gliserol yang lain. Serta pembaharuan dalam proses yang lebih mudah dan lebih menekan biaya pengolahan mengingat begitu banyaknya kegunaan turunan dari gliserol.

DAFTAR PUSTAKA

- Appleby, D. 2003. The impact of biodiesel production on the glycerine market. Oral presentation of Procter & Gamble at American Oil Chemist Society, Champaign, Illinois.
- Arbianti,R., Utami,T.S., Hermansyah,H., 2008. Reaksi Esterifikasi-Enzimatis antara Gliserol dan Asam Laurat dengan Katalis Lipase dari Biji Wijen. Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses.
- Anonim. 2010. Manufacture of Maleic Ester Gum. National Science and Technology Entrepreneurship Development Board. www. Agricultural Equipments & Food Processing.
- Bedoukian, Paul Z., 1972, Citrus oils and others Oils having Enhanced specific gravity and use thereof, US Patent Application Publication.
- Budiman, A., 2012, Seminar Nasional "Perkembangan Riset dan Teknologi di Bidang Industri", UGM Cetak biru (blueprint) Pengelolaan Energi Nasional, 2010, Proyeksi Target Produksi biodiesel sampai tahun 2025, Jakarta.
- Corma, A., Huber,G.W., Sauvanaud,L., O'Connor,P., 2008. Biomass to Chemicals: Catalytic Conversion of Glycerol/Water Mixtures into Acroelin. Reaction Network. Elsevier Journal of Catalysis 257, 163-171.
- Dakka, J.M., Mozeleski., E.J., Baugh,L.S., 2010. Process for Making Triglyceride Plasticizer from Crude Glycerol. US Patent Application Publication.
- Ellis, C., Montclair, R.J., 1936, Glycol Maleic Acid Resin and Process of Making Same, US Patent Office
- Fessenden, R.J & J.S. Fessenden., 1982. Kimia Organik. Jilid 2 edisi ketiga. Erlangga.
- Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G., and Morbidelli, M., 2003. Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins. Ind. Eng. Chem. Res 42, 6536-6544.
- Guilbert, S. 2001. A Survey On Protein Absed Materials For Food, Agricultural And Biotechnological Uses. In Active Biopolymer

- Films And Coating For Food And Biotechnological Uses. Park,H.J., R.F.Testin, M.S.Chinnan and J.W.Park Ed). Materials of Pre-Congress Short Course of IUFOST, Korea University-Seoul, Korea.
- Groggins, P.H., 1958, "Unit Processes in Organic Synthesis", pp.699, McGraw Hill, Inc., New York.
- Hilyati, Wuryaningsih, Anah,L., 2001. Pembuatan Gliserol Monostearat dari Gliserol dan Asam Stearat Minyak Sawit. Prosiding Seminar Nasional X "Kimia dalam Industri dan Lingkungan"
- Kato,Y., Fujiwara,I., Asano,Y., 1999. Synthesis of optically active α -monobenzoyl glycerol by asymmetric transesterification of glycerol. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 9 000. 193-200
- Kiatkittipong, W., Parinya, I. 2010, Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert -butyl alcohol in reactive distillation, Computers and Chemical Engineering, Elsevier Ltd. SciVerse ScienceDirect
- Machado, M da S., J. Pérez-Pariente, 2000, Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves, Elsevier Science B.V.
- Miner & Dalton., 1953. Chemical properties and Derivatives of Glycerol. Reinhold Publishing Corp. New York
- Nowaks, M.T., Gadner, Mass, 1990, Benzoate Ink, US Patent Application Publication.
- Nuryoto, Sulisty, H., Rahayu S.S., Sutijan., 2010. Uji Performa Katalisator Resin Penukar Ion Untuk Pengolahan Hasil Samping Pembuatan Biodiesel Menjadi Triacetin. Seminar Rekayasa Kimia Dan Proses 2010.
- Oh, S.G., C.P. Singh, 1992, Esterification of Stearic Acid with Glycerol by Lipase in Foam, Langmuir.
- Othmer, Kirk., 1990. Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition. Volume 1: A to Alkaloids. John Wiley & Sons Inc.
- Pagliari, Mario., Rossi, Michele., 2008. The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material. RSC Green Chemistry Book Series.
- Pathak, K.K., Reddy ,M.N.N., Dalai,B.A.K.,2010. Catalytic Conversion of Glycerol to Value Added Liquid Products. Elsevier Applied Catalysis A: General 372, 224-238.
- Pouilloux, Y., S. Abro, C. Vanhove, J. Barrault, 1998, Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins Preparation of monoglycerides, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 149 1999 243-254
- Wuzhou. 2005. Ester of Maleic Rosin. Sun Shine Forestry & Chemicals. China, Guangxi.
- Tamayo,J.J., Ladero,M., Santos,V.E., 2011. Esterification Of Benzoic Acid And Glycerol To α -Monobenzoate Glycerol In Solventless Media Using An Industrial Free Candida Antarctica Lipase B. Process Biochemistry, Elsevier Ltd. SciVerse ScienceDirect.
- Rachmawati, M., 2011, Esterifikasi Gondorukem Maleat Dengan Gliserol, IPB, Bogor
- Sears, J., J. Darbey, 1982, The Technology of Plasticizer, New York.