STUDI KINETIKA KONVERSI DISTILAT ASAM LEMAK KELAPA MENJADI PENGEMULSI MENGGUNAKAN ENZIM LIPASE *Rhizomucor meihei* DALAM REAKTOR TANGKI KONTINYU [1)]

[Kinetic of Coconut Fatty Acid Distillate Conversion by Lipase from *Rhizomucor meihei* in Continuous Stirred Tank Reactor]

Nurcahyo [2)], Purwiyatno Hariyadi [3)], dan Slamet Budijanto [3)]

[1)] Makalah dipresentasikan pada Seminar Nasional PATPI, Semarang 9-10 Oktober 2001
[2)] Program Studi Ilmu Pangan, Program Pasca Sarjana Institut Pertanian Bogor
[3)] Jurusan Teknologi Pangan dan Gizi, Fateta-IPB

ABSTRACT

Coconut fatty acid ditillate (CFAD) was converted to emulsifier blends using a contious stirred tank reactor (CSTR). The reactor was operated at 55°C, with 3 : 1 glycerol-CFAD volume ratio. Lipase from Rhizomucor meihei was used as biocatalyst.

Relationship between power number and Reynold number at the reactor was expressed as : N_{po} = 2,8804.$N_{Re}^{-2.7521}$, and the optimum rotational speed of agitation was determined at 600 rpm. Maximum yield of monoacylglycerol was reached at reactor space time approaching 6 hours. The crystal of reactor effuent contained 75,6% monoacylglcerol, 18.7% diacylgycerol and 5,8% triacylgycerol based on the peak areas of chromatogram.

Key words : *Emulsifier, lipase, monoacylglycerol, kinetics, and CSTR*

PENDAHULUAN

Emulsi bahan pangan yang berupa campuran antara monoasil gliserol (MAG) dan diasil gliserol (DAG) menguasai pangsa pasar dunia sampai 75% (Garcia et al., 1996). Pemakaian yang umum untuk pengemulsi seperti ini misalnya dalam pembuatan es krim (Marshall & Arbuckle, 1996).

Usaha pembuatan pengemulsi monoasil gliserol dan diasil gliserol telah banyak dilakukan. Campuran MAG dan DAG dapat dibuat melalui proses gliserolisis dengan mereaksikan campuran minyak atau lemak dalam katalis alkalin. Proses ini diikuti dengan distilasi molekular untuk memurnikan hasilnya (Garcia et al., 1996).

Enzim lipase pada prinsipnya dapat mengkatalisis pembentukan monoasil gliserol melalui tiga cara (Garcia et al., 1996). Cara pertama berupa esterifikasi sederhana dari asam lemak dan gliserol. Cara kedua merupakan hidrolisis terbatas dari minyak dalam emulsi mikro, sedangkan cara ketiga berupa reaksi transfer asil antara ester asam lemak dan gliserol atau antara minyak dan gliserol menggunakan fasa organik atau dengan menggunakan substrat sebagai fasa kontinyu.

Perolehan (*yield*) MAG dari studi yang telah dilaksanakan berkisar antara 30 sampai 90 prosen. Studi lebih lanjut dilakukan oleh Hariyadi (1995), dengan menggunakan *butteroil* sebagai bahan dasar, melalui esterifikasi oleh gliserol yang dikatalisis oleh enzim lipase *Rhizomucor meihei*. Melalui reaksi seperti ini, setelah reaksi berjalan 4-10 jam didapat produk yang berkomposisi 41-44% MAG, 36-38% DAG, 3-7% TAG (triasil gliserol), dan 12-14% asam lemak bebas (FFA, *free fatty acid*).

Pengolahan *butter oil* juga dilakukan dalam reaktor kontinyu dilakukan pada suhu reaksi 55°C (Garcia et al., 1996). Dengan reaktor tersebut ternyata 70% substrat terkonversi menjadi produk yang mengandung 70% campuran diasil dan monoasil gliserol dengan rasio massa 2,1-2,2 berbanding 1. Perolehan MAG 50% pada *space time* 1 jam dan 70% pada *space time* 10 jam. Penurunan jumlah TAG dan kenaikan jumlah DAG serta MAG melambat setelah *space time* mencapai 4 jam.

Produksi campuran monoasil dan diasilgliserol dengan bahan dasar distilat asam lemak sawit (*palm fatty acid distillate*, PFAD) telah dihasilkan dalam penelitian yang dilakukan oleh Pujiastuti (1998). Reaksi dilangsungkan dengan bantuan lipase *Rhizomucor meihei*, dalam reaktor *batch* berskala laboratorium. Dalam penelitian tersebut disimpulkan bahwa setelah waktu reaksi 4 jam dengan suhu reaksi 60°C, didapat produk dengan kandungan MAG 58% (Pujiastuti, 1998).

Studi untuk melakukan sintesis monoasil dan diasilgliserol dari distilat asam lemak kelapa (*coconut fatty acid distillate*, CFAD) telah dilakukan oleh Kitu (2000), sedangkan upaya pemurnian serta karakterisasinya telah dilakukan oleh Lukita (2000). Dalam penelitian ini dinyatakan bahwa reaksi pada suhu reaksi terbaik adalah

50°C, dengan rasio berat gliserol : CFAD adalah 14 : 10 dan waktu reaksi 4 jam. Komposisi produk setelah fraksinasi adalah 79,88% MAG, 13,62% DAG, 6,05% FFA, dan 0,45% TAG.

Kelapa sangat baik untuk ditanam di berbagai daerah di Indonesia, demikian pula pabrik pengolahan minyak kelapa terdapat di beberapa daerah di Indonesia. Oleh karena itu alangkah baiknya jika penelitian tentang konversi CFAD menjadi pengemulsi dikembangkan lebih lanjut ke arah produksi yang berskala komersial. Proses dalam skala industri sebaiknya dilakukan secara kontinyu. Dengan cara ini maka waktu, tenaga kerja, serta dimensi alat dapat ditekan seminimal mungkin. Proses reaksi kimia secara kontinyu dapat dilakukan dalam dua jenis reaktor, yaitu reaktor aliran sumbat (*plug flow reactor,* PFR) dan reaktor tangki kontinyu (*continuous stirred tank reactor,* CSTR). Pada dasarnya prinsip CSTR lebih sederhana daripada PFR (Levenspiel, 1976).

Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kinetika reaksi konversi distilat asam lemak kelapa menjadi pengemulsi, dengan menerapkan kondisi optimal yang telah ditemukan oleh peneliti sebelumnya. Kondisi optimal yang diterapkan meliputi : (1) suhu reaksi, (2) rasio substrat, (3) kandungan enzim dalam sistem reaksi, (4) kondisi *microaqueous.*

Selanjutnya setelah penelitian ini selesai diharapkan agar proses konversi CFAD menjadi pengemulsi dapat lebih didekatkan kepada kondisi pengolahan yang aplikatif dan komersial.

METODOLOGI

Bahan dan Alat

Bahan utama yang dipakai sebagai substrat sistem reaksi adalah gliserol teknis buatan Cussons, CFAD dari PT. Barco - Jakarta, serta enzim lipase dengan nama dagang Lipozyme IM dari Novo Nordisk - Denmark. Lipase ini bekerja spesifik terhadap ikatan 1 dan 3 pada ikatan ester terhadap trigliserida.

Bahan kimia untuk analisis yang dipakai adalah : (1) sebagai pelarut produk reaksi digunakan heksan serta 2-propanol, (2) sebagai fasa mobil HPLC dipergunakan heksan, 2-propanol, etil asetat, serta asam formiat, (3) sebagai gas pendorong dalam HPLC dipergunakan Nitrogen. Sebagai penjejak dalam pengamatan tentang *residence time distribution* dipergunakan zat warna merah untuk makanan.

Peralatan utama yang dipakai adalah : (1) untuk konversi CFAD dipakai sistem pemroses kontinyu, (2) untuk analisis konsentrasi produk reaksi dipakai HPLC dengan *evaporative light-scattering detector* (ELSD), (3) untuk pengukuran konsentrasi penjejak dipakai spektrofotometer, (4) untuk pengukuran *Reynold number* dan *power number* dipakai *tachometer* serta multimeter beserta rangkaian listriknya.

Metode Penelitian

Perancangan dan *Comissioning* Sistem Pemroses

Perancangan reaktor didasarkan pada prinsip tangki pengaduk yang diberi pemanas berbentuk *jacket.* Volume kerja reaktor yang dikehendaki adalah 100 ml, dan peralatan pendukungnya disesuaikan dengan alat-alat yang tersedia. Peralatan pendukung yang dibutuhkan adalah : agitator, pompa peristaltik, serta *waterbath* dengan sirkulasi. Dimensi reaktor didasarkan pada proporsi geometrik standar yang berlaku untuk sistem agitasi (Geankoplis, 1983).

Pada saat rangkaian sistem pemroses telah terpasang pada tempatnya, dilakukan pengujian pengaliran fluida. Pada tahap ini dilakukan pula kalibrasi atas kerja perangkat penggerak fluida dan sistem pemanas.

Analisis Distribusi Waktu Tinggal

Untuk melakukan analisis terhadap distribusi waktu tinggal (*residence time distribution,* RTD) dipilih gliserol sebagai komponen kunci (*key component*) dengan penjejak (*tracer*) berupa zat warna pangan warna merah. Mula-mula reaktor diisi dengan gliserol hingga sesuai dengan volume kerjanya, dan tangki *homogenizer* diisi dengan gliserol secukupnya. Selanjutnya pengadukan di dalam reaktor dan *homogenizer* dijalankan sambil dilakukan pengaliran fluida sehingga membentuk *space time* 1 jam. Ke dalam reaktor disuntikkan dengan segera zat warna sebanyak 4 tetes. Dilakukan pengambilan sampel pada aliran keluar setiap 15 menit, kemudian konsentrasi zat warna dalam sampel dideteksi dengan spektrofotometer.

Analisis korelasi bilangan tak berdimensi

Analisis ini ditujukan untuk mencari korelasi antara *power number* terhadap *Reynold number* dalam reaktor. Mula-mula salah satu kabel catu daya dari pengaduk diberi hambatan sebesar 50 Ohm, dan di kedua kaki hambatan diukur perbedaan tegangannya dengan *millivoltmeter.*

Selanjutnya dilakukan variasi laju putaran pengaduk mulai dari skala 1 sampai 10 (maksimal). Setiap skala laju putaran diukur nilai rpm menggunakan *tachometer* serta dilihat tegangan yang terjadi di antara kedua kaki hambatan.

Analisis *High Performance Liquid Chromatography*

Analisis ini ditujukan untuk mengetahui komposisi produk yang dihasilkan oleh reaktor. Informasi yang diharapkan dari analisis ini adalah komposisi MAG, DAG, dan TAG yang tercampur dalam saluran keluaran reaktor. Sampel yang diambil dari aliran keluar reaktor dikocok keras, kemudian diambil sebanyak 2 ml dengan pipet ukur dan dimasukkan dalam tabung reaksi bertutup. Ke dalam tabung reaksi ditambahkan 2 ml pelarut yang merupakan campuran heksan dan isopropanol (90:10 v/v), selanjutnya ditutup dan dikocok keras. Campuran dibiarkan terpisah dan bagian atasnya diambil sebanyak 1 ml untuk dimasukkan dalam vial. Prosedur selanjutnya mengikuti Liu et al., (1993). Dengan menggunakan jenis dan komposisi pelarut yang sama dengan literatur tersebut, demikian juga jenis dan tekanan gas pembawa, suhu kolom, diharapkan langsung diperoleh komposisi MAG, DAG, TAG, serta asam lemak bebas.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Rancangan sistem pemroses

Secara keseluruhan sistem pemroses terdiri dari : tangki gliserol, tangki CFAD, homogenizer, pompa peristaltik, reaktor, *decanter*, tangki gliserol sisa, dan tangki produk. Sistem pemroses utama berupa reaktor kontinyu dengan spesifikasi seperti terlihat dalam Tabel 1. Skema rancangan reaktor beserta diagram alir proses secara keseluruhan dapat dilihat dalam Gambar 1.

Untuk selanjutnya reaktor dioperasikan sesuai dengan kondisi terbaik yang telah ditemukan (Pujiastuti, 1998 dan Kitu, 2000). Suhu reaksi diambil nilai tengah, yaitu antara 50 sampai 55°C. Perbandingan substrat dibuat berlebih, yaitu volume gliserol : CFAD adalah 3:1. Kelebihan perbandingan substrat ditujukan untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk MAG, serta untuk memperkecil pengaruh gliserol pada karakter kinetika.

Karakteristik Pengadukan dalam Reaktor

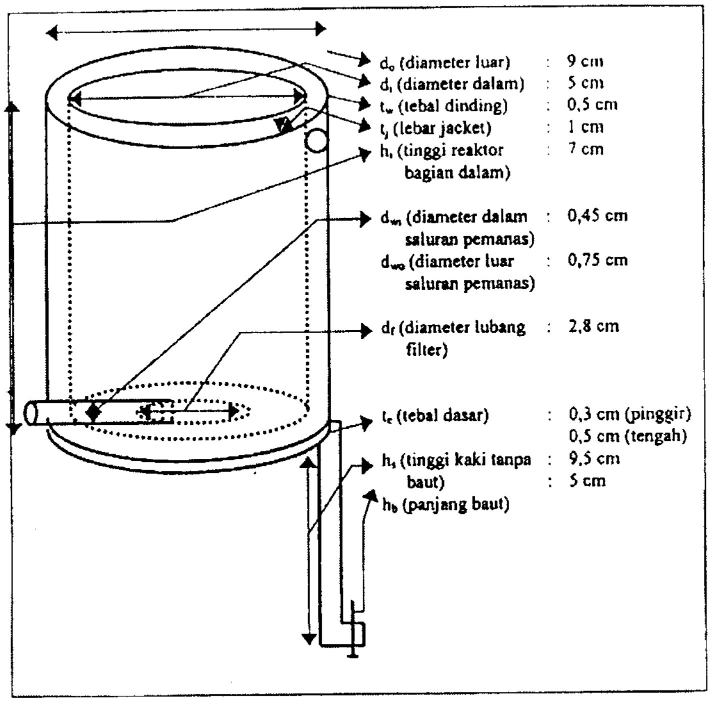
Pemilihan laju pengadukan didasarkan dua pertimbangan utama, yaitu pengamatan visual terhadap kondisi pencampuran dalam reaktor, serta perhitungan distribusi waktu tinggal materi penjejak (*tracer*). Secara visual teramati bahwa pada laju putaran pengaduk di atas 600 rpm (skala 6) terjadi pencampuran yang homogen antara fasa gliserol, fasa minyak dan partikel enzim.

Distribusi waktu tinggal diperoleh dari analisis lanjut terhadap pengaluran konsentrasi gliserol penjejak yang terdeteksi dalam keluaran reaktor sepanjang waktu. Karakter waktu tinggal suatu masukan materi ke dalam reaktor dapat digambarkan berdasarkan aluran konsentrasi relatif sepanjang waktu pengamatan. Konsentrasi relatif didefinisikan sebagai konsentrasi gliserol penjejak setelah beberapa saat terjadi pencampuran dalam reaktor dibagi dengan konsentrasi awal. Pengaluran kurva konsentrasi relatif *tracer* terhadap waktu sampling menghasilkan kurva karakteristik seperti terlihat pada Gambar 2.

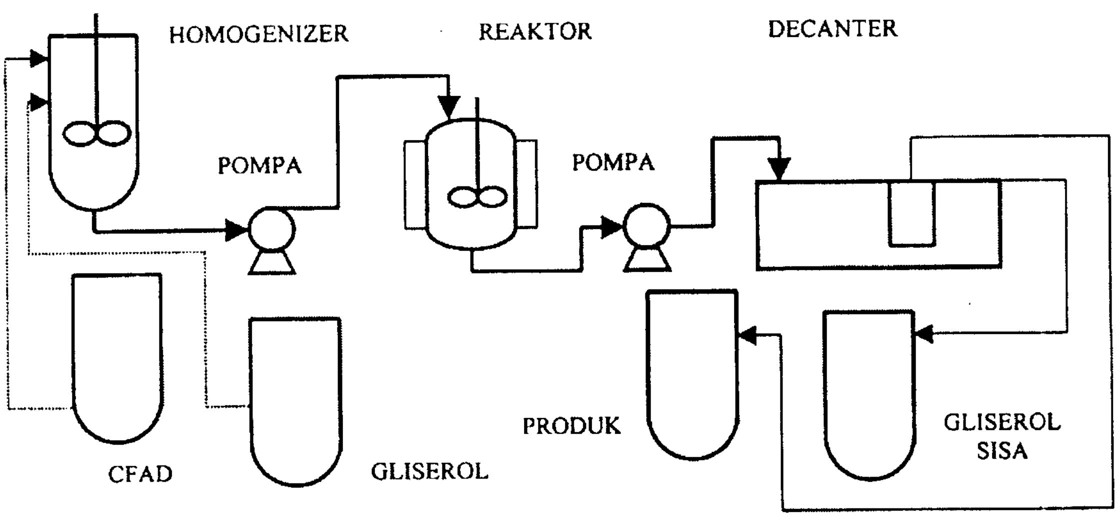
Tabel 1. Spesifikasi reaktor kontinyu

a. Jenis Reaktor : *continuous stirred tank reactor* (CSTR)
b. Bahan : resin akrilik, dalam istilah perdagangan biasa disebut resin super
c. Sistem pemanasan
(1)Perangkat penukar panas : jacket
(2) Medium pemanas : air
(3) Suhu operasi maksimum : 85°C
(4) Sumber panas : *water bath*
d. **Pengadukan**
(1) Jenis pengaduk : *propeller*
(2) Diameter pengaduk : 2,8 cm
(3) Lebar sudu pengaduk : 1,2 cm
(4) Putaran maksimum : 2000 rpm
(5) Baffle : tidak ada
e. Tutup atas dan bawah
(1) Tutup atas : berbentuk cembung, dapat dilepas, mempunyai 4 lubang
(2) Tutup bawah : berbentuk cembung, dilengkapi dengan filter

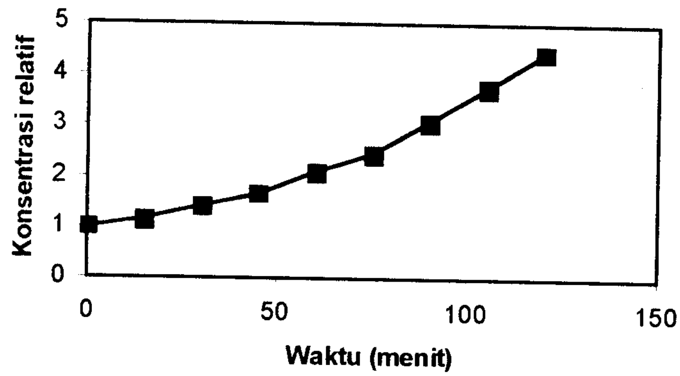
A. DIMENSI REAKTOR



B. RANGKAIAN SISTEM PEMROSES



Gambar 1. Rancangan reaktor dan diagram alir



Gambar 2. Karakteristik konsentrasi relatif penjejak untuk analisis distribusi waktu tinggal

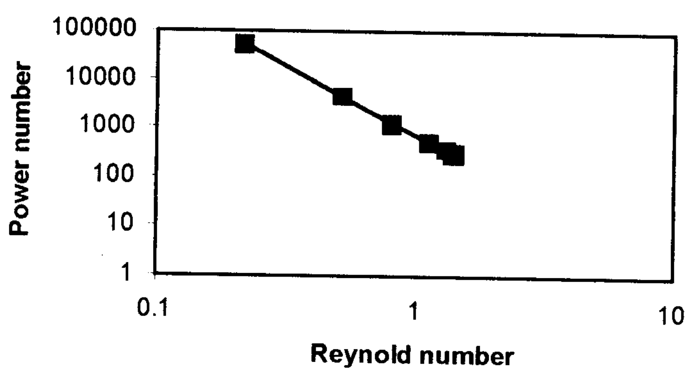
Bilangan Tak Berdimensi

Wujud reaktor pada dasarnya mengikuti tangki berpengaduk. Dalam merancang alat seperti ini faktor terpenting yang harus diketahui adalah tenaga yang dibutuhkan untuk menggerakkan pengaduk (Geankoplis, 1983). Besarnya tenaga yang diperlukan dalam suatu sistem pengadukan hanya dapat diprediksi secara empirik, dengan menggunakan hubungan antara dua bilangan tak berdimensi yaitu *Reynold number* (N_{Re}) dan *power number* (N_{po}). Hubungan tersebut terlihat dalam Gambar 3.

Sistem Reaksi dalam Kondisi *Unsteady State*

Pengamatan dalam kondisi *unsteady state* ini terutama ditujukan untuk menentukan waktu *sampling* yang tepat pada saat melakukan tahapan penelitian tentang kinetika reaksi. Sebagai *key component* dipakai produk reaksi yang diharapkan, yaitu monoasil gliserol. Perkembangan jumlah relatif MAG dalam efluen reaktor dapat dilihat dalam Gambar 4.

Sebenarnya laju alir substrat dari homogenizer telah di-*set* untuk mencapai waktu tinggal 4 jam. Pada kenyataannya setelah dilakukan kalibrasi ulang laju alir masukan diperoleh waktu tinggal selama 4,96 jam.

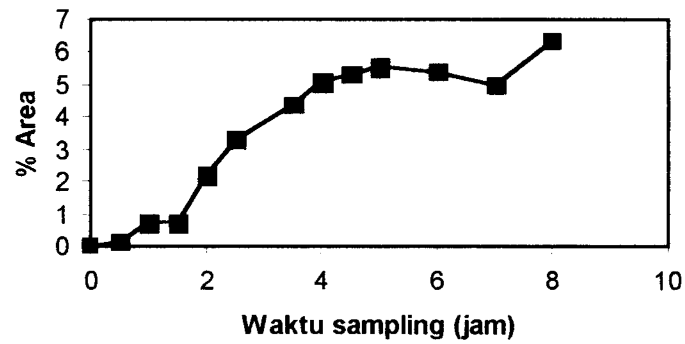


Gambar 3.Hubungan antara *power number* dan *Reynold number*

Dengan melakukan regresi terhadap kurva yang terbentuk, diperoleh hubungan yang berlaku khas untuk reaktor yang dipakai untuk penelitian ini, yaitu :

$$N_{po} = 2{,}8804.N_{Re}^{-2{,}7521}$$

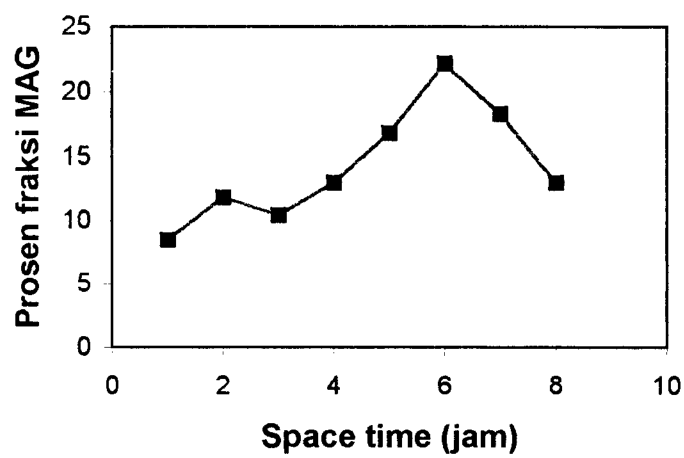
Kurva dalam Gambar 3 menunjukkan bahwa kondisi *steady state* benar-benar tercapai pada saat waktu sampling sama dengan *space time* yang ditentukan. Fenomena ini dipegang sebagai ketentuan dalam tahap penelitian selanjutnya.



Gambar 4. Perkembangan produksi monoasil gliserol dalam kondisi *unsteady state*

Kinetika Reaksi

Kinetika reaksi diturunkan dari data awal berupa perkembangan konsentrasi sepanjang waktu pengamatan. Dengan menggunakan MAG sebagai *key component* didapat karakteristik reaksi seperti terlihat dalam Gambar 5.



Gambar 5. Kurva karakteristik kinetika pembentukan monoasil gliserol dalam CSTR

Dalam Gambar 5 terlihat bahwa perolehan maksimal MAG dicapai pada *space time* 6 jam. Hasil reaksi yang meningkat kemudian menurun menunjukkan adanya reaksi lanjut setelah pembentukan MAG terjadi (Levenspiel, 1976). Enzim lipase dapat melakukan reaksi hidrolisis (Subarkah, 1995). Oleh karena hasil reaksi samping reaksi pembentukan MAG adalah H_2O, maka pada suatu kondisi jika konsentrasinya telah mencukupi akan dapat mendorong terjadinya hidrolisis. Bertambahnya air dalam campuran reaksi juga dapat menurunkan laju reaksi (Hariyadi, 1995). Monoasil gliserol dapat juga terkonversi menjadi diasil gliserol karena kemampuan lipase untuk menggabungkan asam lemak bebas pada posisi 3 dari gliserol (Pujiastuti, 1998).

Komposisi Fraksi Kaya MAG

Informasi tentang komposisi fraksi kaya MAG merupakan hasil lanjutan dari penerapan metodologi penelitian yang utama. Dalam tahap pengamatan ini, keluaran reaktor ditambah pelarut heksana dengan perbandingan 1 : 1, didiamkan sampai terpisah, dan bagian atas dari campuran yang terpisah didinginkan sampai 24 jam dalam suhu -5°C. Kristal yang terbentuk dari pendinginan dipisahkan, kemudian diberi perlakuan sesuai dengan Liu et al., (1993).

Dengan metode HPLC, didapat gambaran komposisi komponen-komponen hasil reaksi yang telah dikristalkan. Dari analisis ini diamati bahwa MAG menempati 75,6% luas area, sementara DAG sebesar 18,7% dan TAG sebesar 5,7%. Komposisi ini merupakan gambaran komposisi hasil proses jika proses reaksi dilanjutkan sampai dengan pemisahan dengan keluaran yang telah bebas dari sisa asam lemak.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Konversi distilat asam lemak kelapa menjadi pengemulsi menggunakan enzim lipase dapat dilakukan dalam reaktor kontinyu berbentuk *continuous stirred tank reactor*. Kondisi operasi yang ditentukan adalah : (1) suhu reaksi 55°C, (2) pengadukan 600 rpm (3) perbandingan volum gliserol : CFAD adalah 3 : 1. Hasil maksimum dicapai pada *space time* 6 jam, sedangkan kondisi *steady state* dicapai jika waktu proses sama dengan *space time*.

Hubungan antara *power number* dan *Reynold number* dalam reaktor dinyatakan sebagai : $N_{po} = 2{,}8804.N_{Re}^{-2{,}7521}$. Setelah dilakukan kristalisasi, ternyata monoasil gliserol menempati luas area 75,6 % dari campuran kristal.

Saran

Penelitian ini dapat dilanjutkan dengan penelitian tentang operasi pemisahan hasil reaksi. Penelitian lebih lanjut dapat dilakukan pada tahap dekantasi, dan dilanjutkan dengan karakterisasi operasi kristalisasi. Sedapat mungkin dalam penelitian itu dihasilkan diagram fasa kristalisasi.

DAFTAR PUSTAKA

Garcia, H.S., B. Yang, & K.L. Parkin (1996). *Continuous Reactor for Enzymatic Glycerolysis of Butteroil in the Absense of Solvent* in *Food Research International*, Vol. 28, no. 6 : 605-609

Geankoplis, C. J. (1983). *Transport Processes and Unit Operations*. Allyn and Bacon Inc., Boston

Hariyadi, P. (1995). *Synthesis of Monoesters and Mono- and Di- acylglycerol from Butteroil by Lipase-Catalyzed Esterification in Micriaqueous Media*. Disertasi, University of Wisconsin, Madison

Kitu, N.E. (2000). *Sintesis Mono- dan Diasilgliserol dari Destilat Asam Lemak Minyak Kelapa Melalui Esterifikasi dengan Katalis Lipase Rhizomucor meihei*. Skripsi, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor.

Levenspiel, O. (1976). Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons, New York

Liu, J., T.Lee, E. Bobik, Jr., Guzman-Harty, & C. Hastilow (1993). Quantitative Determination of Monoglycerides and Diglycerides by High-Performance Liquid Chromatography and Evaporative Light-Scattering Detection. JAOCS, Vol. 70, no. 4

Lukita, W. (2000). Pemurnian, Karakterisasi dan Aplikasi Mono- dan Diasilgliserol yang Diproduksi dari Destilat Asam Lemak Minyak Kelapa Melalui Teknik Esterifikasi dengan Katalis Lipase *Rhizomucor meihei*. Skripsi, Fateta, IPB

Marshall,R.T. & Arbuckle,W.S.(1996). Ice Cream. Chapman & Hall, New York, hal.14

Pujiastuti, N. (1998). Mempelajari Produksi Emulsifaier Campuran Mono- dan Diasilgliserol dari Destilat Asam Lemak Sawit Menggunakan Lipase *Rhizomucor meihei*. Skripsi, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor

Subarkah, F. (1995). Kinetika Hidrolisis Minyak Inti Sawit Secara Enzimatis oleh Lipase Tanpa Penambahan Emulsifaier dan Bufer. Skripsi, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor.