



Optimization of Glycerolysis Temperature Process for the Synthesis of Monoglyceride-Diglyceride Surfactants Derived from oil of Silkworm Pupae

Ery Fatarina Purwaningtyas^{1*}, Mega Kasmiyatun¹⁾, MF.Sri Mulyaningsih¹⁾, dan Indah Wiji Negeri¹⁾

¹Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas 17 Agustus 1945 (UNTAG) Semarang
Jl. Pawiyatan Luhur Bendan Dhuwur

email: ery_fatarina@yahoo.co.id

Abstract

The value-added of silkworm pupae could still be increased through conversion of the pupae into surfactants. Such animal-based surfactants are believed to have similar characteristics as those of plant-based surfactants, i.e. biodegradable and environmentally friendly. One of the animal-based surfactants that can be synthesized from oil of silkworm pupae is monoglyceride, through a glycerolysis using MgO as catalyst. The current research examined the possibility of synthesizing monoglyceride (MG) and diglycerides (DG) using silkworm pupae as raw materials through glycerolysis. The experiments were done using MgO as catalyst and n-butanol as the solvent, with varying temperatures. It was found that the most dominant variable was temperature, with the highest conversion of 0.7094. The column chromatograph demonstrated the highest yield of MG-DG as 7.96 g for the following: glycerol – oil ratio = 3; reaction time = 4 h; temp = 90°C, agitation rate = 400 rpm, and catalyst conc. = 2%. Fourier Transformer Infra Red analysis showed the peak of 1041.56 cm⁻¹ which corresponds to the functional group of C-OH and peak of 3659.61 cm⁻¹ the functional group OH. The emulsion stability test proved that MG as surfactant had an emulsifying effect on a benzene-water system.

Keywords: monoglycerides, silk worm pupae, glycerolysis.

Pendahuluan

Bahan baku surfaktan jenis *emulsifier* berasal dari minyak nabati, yang bersifat mudah terurai secara biologi (*biodegradable*) sehingga tidak mencemari lingkungan (http://stipap.ac.id/artikel_detail, 2015). Minyak-minyak nabati seperti *soy bean*, minyak matahari, *rapeseed*, dan lainnya juga bisa dibuat surfaktan. Tapi karena produktivitas mereka rendah sehingga harganya lebih mahal, tidak begitu efisien seperti halnya minyak sawit (<http://majalahtropis.com>, 2015).

Impor surfaktan dari tahun 2003 sampai tahun 2007 cenderung mengalami kenaikan jika di rata-rata pertumbuhannya sebesar 4,518% per tahun. (www.digilib.its.ac.id, 2015). Data dari *demand surfactant* yang dikutip dari *Global Surfactant Market* Juni 2013, mencapai 26,8 juta dollar Amerika dan akan bertambah hingga 3,8% pertahun sehingga akan mencapai 31,2 juta dollar pada 2016 dan 36,1 juta dollar pada 2020. (www.eted.ugm.ac.id, 2015).

Ulat sutera selain menghasilkan benang sutera, ternyata masih ada manfaat lain yang belum dikenal masyarakat, antara lain pengolahan pupa sutera sebagai bahan pembuatan kerupuk (<http://dimassudiyanto.blogspot.com>, 2015); susu bubuk berprotein tinggi (Shawar Khan, 2011). Pupa sutera yang sudah mati karena proses pengeringan, selama ini merupakan limbah yang belum tertangani dengan maksimal. Sejauh ini sebagian masyarakat memanfaatkannya sebagai makanan ternak, disamping ada sebagian orang yang mengkonsumsinya, hal ini dikarenakan pupa mengandung banyak vitamin. (Guntoro, 2004). Pupa adalah bagian isi dari kokon yang merupakan produk sampingan dari industri pembudidayaan ulat sutera, apabila tidak ditangani dengan baik akan mencemari lingkungan karena bau busuk yang menyengat, mengundang lalat dan belatung, serta dapat mencemari sumber air minum.

Bahan baku pembuatan surfaktan yang berbasis minyak hewani dari hasil penelusuran pustaka ternyata belum pernah diteliti dan dikaji. Selain mengoptimalkan limbah ulat sutera yang belum tertangani dengan baik juga dapat menaikkan nilai ekonomis dari limbah tersebut. Pupa ulat sutera merupakan komoditas kaya protein yang belum dimanfaatkan secara maksimal untuk mendukung konsep *zero waste industry*, sehingga dibutuhkan alternatif pemanfaatannya (www.sains.kompas.com). Oleh karena itu diperlukan inovasi aplikatif untuk memanfaatkan pupa ulat sutera yang memiliki karakteristik yang sangat khas. Komposisi pupa ulat sutera segar dapat dilihat di Tabel 1.



Tabel 1. Komposisi pupa ulat sutera segar (Miyatani,2008)

Pupa Segar	Air (%)	Abu (%)	Lemak (%)	Protein (%)	KH (%)
Berat basah	73.73	1.17	1.84	15.48	7.78
Berat kering	280.66	4.45	7.00	58.93	29.62

Pemanfaatan pupa yang telah dilakukan adalah sebagai pupuk, senyawa anti bakteri untuk melawan sel leukimia, senyawa anti fungal, dan sebagai sumber lesitin yang dapat dimanfaatkan untuk antioksidan pada minyak sayur dan minyak ikan. Pupa juga dimanfaatkan sebagai makanan komersil dan makanan diet bagi penderita diabetes dan gangguan jantung. Pupa juga banyak dimanfaatkan dalam bentuk *powder*. Hal ini disebabkan oleh komposisi *pupae powder* yang banyak mengandung protein dan lemak. *Pupae powder* mengandung 7.18% air, 29.57% lemak, 48.98% protein, 4.65% glikogen, 3.37% kitin, 2.19% abu, dan zat-zat lain seperti vitamin dan mineral. Pemanfaatan *pupae powder* adalah untuk fortifikasi protein untuk produk sup dan saus, bahan tambahan dalam pembuatan roti dan kue, dan fortifikasi diet untuk penderita diabetes dan gangguan jantung (Miyatani,2008). Minyak pupa banyak dimanfaatkan dalam produk *hair tonic* dan sabun. Selain itu minyak pupa juga dapat dihidrogenasi dan dimanfaatkan untuk pembuatan *high grade soap* dan lilin (Yang,X et al,2004).

Trigliserida banyak diubah menjadi monogliserida dan digliserida, karena keduanya sangat luas penggunaannya sebagai emulsifier pada industri makanan, metoda yang populer untuk memproduksi monogliserid adalah proses gliserolis lemak / minyak dengan menggunakan katalis. (Negi ,2007) Monoasilgliserol /monogliserida dan diasilgliserol/digliserida merupakan senyawa oleo kimia yang digunakan dalam banyak aplikasi sebagai surfaktan, terutama sebagai pengemulsi dalam makanan,kosmetik dan faramasi. Secara keseluruhan, kelompok surfaktan ini sangat penting terutama digunakan dalam industri makanan dengan konsumsi 75% dari total prouksi pengemulsi. Monogliserida mempunyai nilai ekonomi yang baik. Saat ini kebutuhan monogliserida dalam negeri masih banyak diperoleh dari impor, dipredeksi pada era global dunia berkisar 132.000 ton/tahun. (Tirta P,dkk 2007) .Untuk memperoleh senyawa monogliserida tersebut telah banyak diupayakan melalui reaksi gliserolisis terhadap lemak maupun metil ester asam lemak dari minyak sawit, baik menggunakan katalis secara reaksi kimia maupun katalis enzim lipase secara bioteknologi. Beberapa peneliti terdahulu yang berhasil membuat senyawa monogliserida yaitu melalui gliserolisis tehadap campuran minyak inti sawit dan stearin untuk pembuatan *shortening* yang mengandung C12 dan C18 (Sihotang H,2006). Gliserolisis adalah reaksi antara gliserol dengan minyak atau lemak untuk menghasilkan mono dan di-acyl gliserol (MAG dan DAG).

Reaksi gliserolisis akan berjalan lambat jika dilakukan tanpa katalis. Kegunaan katalis selain untuk mendapatkan waktu reaksi yang relatif singkat juga untuk mengarahkan gugus OH ke arah pembentukan MAG dan DAG. Reaksi dengan katalis basa (NaOH) biasanya berjalan lebih cepat . Berdasarkan penelitian Anggoro dkk,2008 katalis lain yang bisa digunakan adalah MgO dimana katalis ini bisa memberikan konversi sampai 97%. Kelebihan katalis MgO adalah mudah dipisahkan dari hasil reaksi karena berbentuk padat. Sedangkan untuk meningkatkan kelarutan minyak dalam gliserol ; reaksi gliserolisis dapat berlangsung pada suhu rendah ; menghindari terbentuknya warna coklat dan bau yang tidak diinginkan, maka perlu ditambahkan pelarut n - butanol. Hasil penelitian dengan bahan baku minyak sawit menunjukkan bahwa kondisi operasi optimum dicapai pada suhu 70-100⁰C, rasio gliserol/CPO sekitar 3,5 – 4,5 serta katalis pada kisaran 2,5 – 4%, dengan konversi yang diperoleh sekitar 93-98%.

Hasil penelitian ini diharapkan bisa memberikan informasi di bidang proses pembuatan surfaktan berbasis minyak hewani, sejauh ini produksi surfaktan banyak berasal dari minyak sawit. Sehingga akan menjadi hal baru yang menarik untuk dikaji.

Metodologi

Penelitian dilakukan menggunakan metode eksperimental yang dilakukan di laboratorium. Pengolahan data menggunakan analisis diskriptif. Bahan baku utama pupa ulat sutera kering dan dihancurkan ; solvent benzene untuk mengekstraksi minyak pupa dengan menggunakan ekstraktor soxhlet. Bahan yang digunakan pada proses gliserolisis terdiri dari gliserol , n-butanol, dan katalis MgO (PA). Peralatan yang digunakan adalah unit ekstraktor soxhlet (labu alas bulat, soxhlet,pendingin balik,kompom pemanas) dan unit prose gliserolisis (labu leher tiga, pendingin balik, thermokontrol, pengaduk motor, kompor pemanas). Rancangan percobaan ditunjukkan pada Tabel 2 dan rangkaian alat gliserolisis ditunjukkan pada gambar 1.

Rancangan Percobaan.

Tabel 2. Rancangan percobaan

R U N	VARIABEL			RESPON		
	Suhu (⁰ Celcius)	Rasio Gliserol	Volume solvent (ml)/10 gram minyak	Konversi	MG,DG, TG	Viscositas, densitas
1	70	3	30	√	√	√
2	75	3	30	√	√	√
3	80	3	30	√	√	√
4	85	3	30	√	√	√
5	90	3	30	√	√	√
6	95	3	30	√	√	√

Dengan kondisi operasi yang tetap:

- Berat minyak sawit : 30 gram
- Kecepatan pengadukan : 400 rpm
- Waktu reksi : 4 jam
- Berat katalis : 3% x M.total
- Waktu pengendapan : 24 jam

Pelaksanaan Percobaan.

Pada run1 (tabel 2) sebanyak 30 gr minyak pupa sutera, 42 gr gliserol, 114 ml n-butanol direaksikan dalam labu leher tiga pemanasan dilakukan sampai suhu 70⁰C , dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Setelah suhu operasi tercapai selanjutnya ditambahkan 1.4 g katalis MgO (PA), proses gliserolisis dilakukan selama 4 jam, selanjutnya didiamkan selama 24 jam agar katalis dapat mengendap sempurna. Pemisahan katalis dari hasil gliserolisis dilakukan dengan cara dekantasi, sisa solvent dipisahkan dengan cara distilasi menggunakan *rotary vacuum evaporator*. Hasil akhir diuji MG,DG,TG dengan kolom khromatografi.Uji adanya senyawa monogliserida dan digliserida menggunakan *Fourieer Transformer Infra Red* (FTIR). Cara yang sama dilakukan berturut turut untuk run 2 sampai 6.

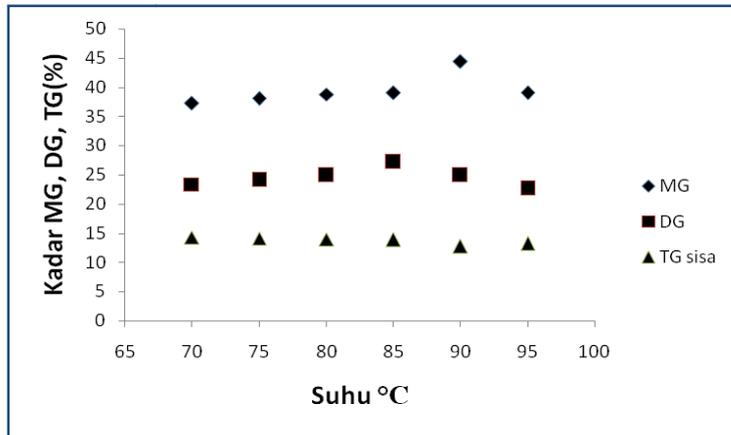


Gambar 1. Rangkaian Alat gliserolisis (Dok.Penelitian,2014)

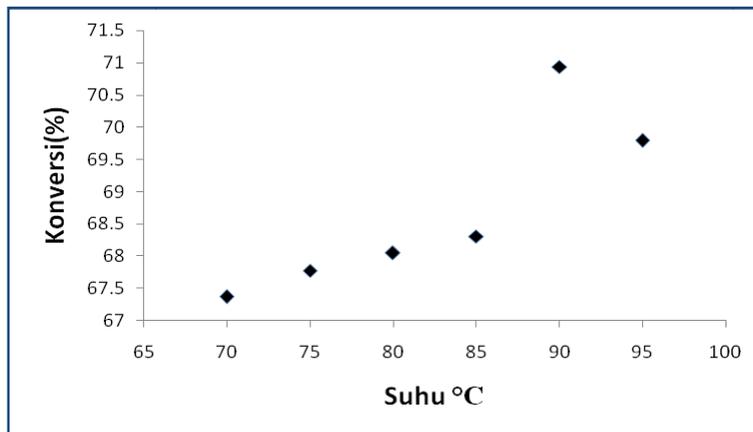
Hasil dan Pembahasan

Hasil optimasi terhadap suhu ditunjukkan pada gambar 2 dan 3, pengaruh suhu terhadap kadar mono-digliserida sebagai produk (surfaktan) adalah semakin tinggi suhu maka kadar mono-digliserida semakin besar. Meningkatnya suhu akan menyebabkan molekul-molekul pereaktan mendapat energi dan bergerak lebih aktif sehingga terjadi tumbukan yang menyebabkan reaksi. Tapi pada suhu diatas 90⁰C kenaikan suhu akan menurunkan konversi disebabkan oleh menurunnya kemampuan pelarut n-butanol untuk melarutkan minyak pupa dalam gliserol. Suhu

diatas 90 °C telah mendekati titik didih n-Butanol (117,73 °C), produk yang dihasilkan menurun hal ini dimungkinkan karena pada suhu 90°C reaksi sudah mencapai kesetimbangan dan setelah kondisi ini terlewati maka ada sebagian produk berubah kembali menjadi reaktan, mengingat reaksinya adalah reversible.



Gambar 2. Grafik hubungan antara suhu terhadap MG+DG (Produk) ,TG sisa.

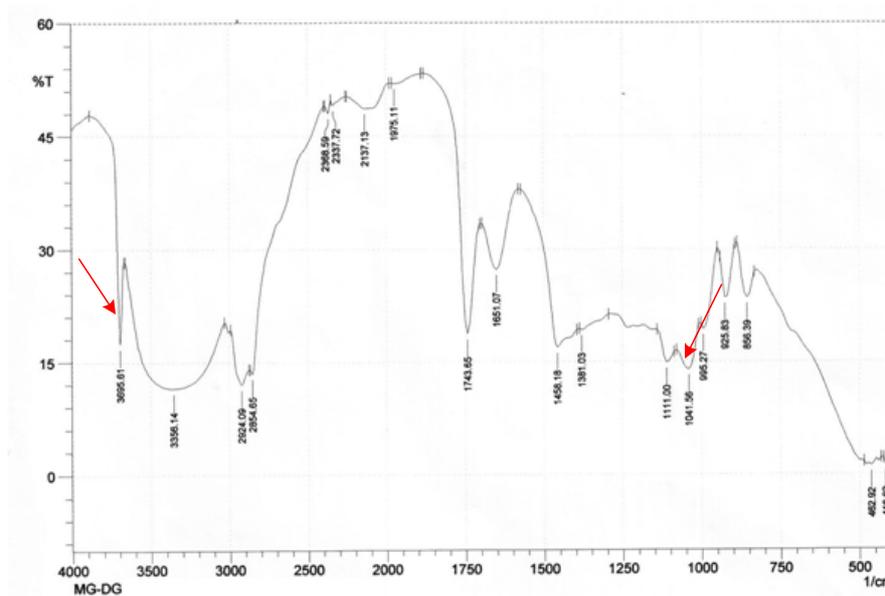


Gambar 3. Grafik hubungan antara suhu terhadap konversi TG

Pengaruh suhu terhadap konversi TG menjadi DG dan MG ditunjukkan pada gambar 3, semakin tinggi suhu maka konversi semakin besar. Hal ini disebabkan reaksi gliserolisis belum mencapai suhu optimalnya. Pada suhu 90°C dicapai konversi maksimal yaitu 70.94%, dan konversi mengalami penurunan pada saat mencapai suhu 95°C. Tabel 3 menunjukkan sifat fisika-kimia dan karakteristik produk hasil optimasi.

Tabel 3. Hasil analisa sifat fisika-kimia , yield dan konversi produk pada berbagai temperatur.

Suhu (°C)	Yield (gr)	ρ (gr/ml)	μ (cp)	FFA (%w)	MG (%w)	DG (%w)	TG (%w)	Konversi
70	6,68	1,119	31,35	1.56	37.28	23.34	14.26	67.37
75	6,94	1,023	32,28	1.40	38.04	24.1	12.2	67.78
80	6,46	1,175	35,43	1.36	38.81	24.9	12.85	68.05
85	7,08	1,182	40,64	1.30	39.05	27.2	13.85	68.31
90	7,96	1,190	43,63	1.22	44.34	24.93	12.70	70.94
95	7,58	1,188	43,01	1.28	44.93	27.9	13.2	69.79



Gambar 4. Spektra FTIR produk mono-digliserida berbasis minyak pupa sutera.

Gambar 4 menunjukkan hasil analisa spectra FTIR hasil degradasi Mono-digliserid menunjukkan puncak-puncak khas yang muncul pada bilangan gelombang $1041,56\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C-OH dan $3659,61\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus OH (Hamid SBE,dkk,2004)

Kesimpulan

Pembuatan monogliserida dari minyak pupa sutera menggunakan proses gliserolisis dapat dilakukan, dengan kondisi operasi optimum suhu $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan konversi 70,94 % dan MG+DG dihasilkan 7,96 gram. Uji FTIR menunjukkan adanya gugus C-OH ester pada bilangan gelombang $1041,56\text{ cm}^{-1}$ dan bilangan gelombang $3659,61\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus OH yang merupakan gugus fungsi dari mono-digliserida. Uji kesetabilan emulsi menunjukkan bahwa MG+DG yang dihasilkan memberikan efek surfaktan terhadap preparasi emulsi sistem benzene-air.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terima kasih disampaikan ke DITJEN DIKTI yang telah mendanai penelitian ini, untuk tahun anggaran 2014, sesuai Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah Penelitian Nomor: 003/K6/KL/SP/PENELITIAN/2014, Tanggal : 8 Mei 2014.

Daftar Pustaka

Anggoro ,D.D; Budi, F.S; Noviana, S.M dan Hapsari, Y.S. , 2008, *Proses Gliserolisis Minyak Kelapa Sawit menjadi Mono-diacylglycerol dengan Pelarut n-butanol dan Katalis MgO*, Prosiding Seminar Nasional Reayasa Kimia dan Proses, Teknik Kimia UNDIP, Semarang.

Anonim, 2013, *Protein Tinggi Dari Serangga*, www.sains.kompas.com , 25 Januari 2015.

Dimas Sudiyanto, 2013, *Inovasi Baru Pengembangan Kerupuk Pupa Ulat Sutera (Bombyx mori) dengan Menggunakan Teknik Deep Frying dan Microwave*, dimassudiyanto.blogspot.com/pupa-ulat-sutra.html , 25 Januari 2015.

Guntoro,S,(2004), *Budidaya Ulat Sutera*,edisi 6, Kanisius, Yogyakarta.

Herlince Sihotang dan Mimpin Ginting, 2006, "*Pembuatan Monogliserida Melalui Gliserolisis Minyak Inti Sawit Menggunakan Katalis Natrium Metoksida*", Jurnal Sains Kimia,Vol. 10, No.2, 2006: 51–57.



Hamid,SBE., Abdullah FS.,Aryanchira S.,Mifsud M.,Ibbora S., and Corma A,2004, *Polyoxyethelene Esters of Fatty Acids: an Alternative Synthetic Route for High selectivity of Monoester*, Journal of Hetetogenous And Bio catalyst In Commodity And Fine Chemichal Sinthetys, Volume 97,271-276.

Miyatani,Andrea, 2014, *Karakterisasi Profil Sensori Bubuk Pupa Ulat Sutera (Bombyx Mori) dan Aplikasi Bubuk Pupa pada Pembuatan Kerupuk*, <http://repository.ipb.ac.id/handle/123456789/13895> , 25 Januari 2015.

Negi, D.S ; Sobotka, F ; Kimmel, T; Wozny, G and Schomacker, R, 2007, *Glycerolysis of Fatty Acid Methyl Esters : 1. Investigations in a Batch Reactor* , Journal of American Oil Chemist's Society, Volume 84, Page 83 – 90. (www.springerlink.com)

Shawar Khan, 2011, *Memfaatkan Protein dari Pupa Ulat Sutra Bombyx Mori sebagai Bahan Fortifikasi pada Susu Bubuk*, PKM , IPB ,www.ciputraentrepreneurship.com , 25 Januari 2015..

Tirto Prakoso dan Maria Mahardini Sakanti, 2007, “ *Pembuatan Monogliserida*”, Jurnal Teknik Kimia Indonesia, Volume 6 No. 3, halaman 689-697.

Yang,X ; Huang L;Hu J; dan Li T, 2004, *Effects of Silk Worm pupa oil On serum Lipids Anp Platelet Function in Rats*, Article in Chinese, Departement of Nutrition And Hygieneis ,Tongji Medical College of Hungzhong University of Science And Technology,Wuhan,China.

_____, 2015, http://stipap.ac.id/artikel_detail

_____, 2015,<http://majalahtropis.com>,

_____, 2015, www.digilib.its.ac.id

_____, 2015, www.etsd.ugm.ac.id,





Lembar Tanya Jawab
Moderator : IGS Budi Aman (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Putri Restu Dewati (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : IGS Budi Aman (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Asam pada pupa pada C berapa?
Jawaban : Asam pada pupa berdasarkan hasil uji GEMS adalah sama dengan asam pada minyak sawit, yaitu ada asam stearat, palmitat, dan oleat.
2. Penanya : Hendriyana (UNJANI)
Pertanyaan : Mengapa disimpulkan bahwa suhu optimumnya adalah 90°C?
Jawaban : Pada suhu 75°C, kadar monogliserida naik, mulai suhu 95°C monogliserida turun. Pada suhu 100°C kadar monogliserida seperti pada suhu 90°C.
3. Penanya : Didi Dwi Anggoro (Universitas Diponegoro, Semarang)
Pertanyaan : Dari data analisa hanya didapatkan gugus saja, bagaimana menyimpulkan gugus dengan surfaktan yang diperoleh?
Jawaban : Monogliserida mempunyai gugus C-OH, sehingga berdasarkan analisa FTIR dapat disimpulkan bahwa gugus C-OH adalah monogliserida.

