

Optimalisasi Pemurnian Gliserol Dari Unit Biodiesel Teaching Factory Untuk Sediaan Farmasi

Eka Kurniasih^{1*}, Adriana², Halim Zaini³, Siti Masriani Rambe⁴, Edwin Harianto Sipahutar⁵

^{1,2,3} Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Lhokseumawe

^{4,5} Balai Riset dan Standarisasi Industri, Medan

Jln. B.Aceh Medan Km.280 Buketrata 24301 INDONESIA

^{1*}ekakurniasih@pnl.ac.id (penulis korespondensi)

Abstrak— Laboratorium Teaching Factory di Politeknik Negeri Lhokseumawe merupakan salah satu laboratorium pembelajaran yang dapat dikategorikan sebagai produsen biodiesel pada skala mini plant, yang dalam sekali produksi skala batch dapat menghasilkan 49 liter biodiesel dan 11 liter gliserol. Gliserol sebagai produk samping produksi biodiesel memiliki kadar kemurnian yang rendah sekitar 12,4%. Dalam penelitian dilakukan optimasi kondisi proses untuk meningkatkan kadar gliserol dari unit teaching factory. Penelitian ini melibatkan 4 tahapan, yaitu pretreatment, asidifikasi, netralisasi, dan separasi dengan teknik sentrifugasi. Variabel bebas yang digunakan adalah yaitu rasio gliserol:asam fosfat, temperatur reaksi netralisasi, dan waktu reaksi netralisasi. Gliserol dianalisa sebelum dan sesudah proses yang meliputi analisa kadar gliserol, densitas, kadar abu, kadar air, dan warna. Gliserol yang dihasilkan telah memenuhi standar BS 2621 : 1979. Dari hasil penelitian diketahui kadar gliserol tertinggi adalah 81,20%.

Kata kunci— Asidifikasi, Biodiesel, Gliserol, Netralisasi, Optimasi

Abstract— The Lhokseumawe State of Polytechnic at Teaching Factory Laboratory was one of the learning laboratories that can be categorized as a biodiesel producer with mini plant scale, which in one batch scale production can produced 49 liters of biodiesel and 11 liters of glycerol. Glycerol as a by product of biodiesel production had a low purity content of around 12.4%. In this research, optimization research was conducted to increase the glycerol content of the teaching factory unit. This study involved 4 stages, pretreatment, acidification, neutralization, and separation with centrifugation techniques. The independent variables used were the ratio of glycerol: phosphoric acid, neutralization reaction temperature, and neutralization reaction time. Glycerol was analyzed before and after the process which includes analysis of glycerol content, density, ash content, moisture content, and color. The glycerol produced has met standard of BS 2621: 1979 standards. The result showed that highest glycerol content was 81.20%.

Kata Kunci— Acidification, Biodiesel, Glycerol, Neutralization, Optimize

I. PENDAHULUAN

Menipisnya cadangan minyak bumi membuat produksi biodiesel semakin meningkat dari tahun ke tahun di seluruh dunia. Ekspansi produksi biodiesel menyebabkan gliserol sebagai hasil samping turut mengalami peningkatan kuantitas hingga terjadinya surplus gliserol tak dapat terelakkan. Peningkatan gliserol telah terjadi dari tahun 2008 hingga 2012 dan meningkat sebesar 9,3% setiap tahun. Hingga tahun 2025 nantinya ditargetkan 120 miliar liter biodiesel diproduksi dengan gliserol sebesar 12 miliar liter [1,2].

Belum lagi banyaknya peneliti maupun lembaga pendidikan yang memproduksi biodiesel pada skala mini plant guna kepentingan akademis yang akhirnya turut menyumbang akumulasi gliserol dilingkungan, seperti institusi Politeknik Negeri Lhokseumawe, yang memproduksi biodiesel sebagai bentuk pembelajaran dual system dalam praktikum mahasiswa pada Laboratorium Teaching Factory skala mini plant. Dalam sekali produksi mini plant tersebut dapat menghasilkan sekitar 11 liter gliserol sebagai produk sampingnya. Rutinnya kegiatan pembelajaran ini dilakukan tentunya akan meningkatkan kuantitas gliserol yang dihasilkan. Akan sangat disayangkan, apabila gliserol sebagai hasil samping yang bernilai ekonomi tinggi ini

hanya berakhir sebagai limbah karena tidak adanya tahap pemurnian.

Gliserol murni berperan tinggi terhadap produksi berbagai macam produk industri, contohnya pada industri kosmetik, makanan, tekstil, obat-obatan, bahkan industri farmasi [3]. Peran gliserol pada industri farmasi dimasa pandemi COVID-19 seperti sekarang ini sangat tinggi, dikarenakan gliserol merupakan salah satu bahan baku pembuatan hand sanitizer yang kini kian langka dipasaran. Akan tetapi sebagai hasil samping produksi biodiesel, gliserol mengandung banyak kontaminan, seperti FFA, metanol, dan sabun sehingga tidak dapat diperjualbelikan secara langsung. Akhirnya penimbunan dan pembakaran menjadi salah satu cara yang digunakan untuk mengendalikan kuantitasnya. Cara ini tentunya tidak ramah lingkungan, dikarenakan proses pembakaran akan melepaskan metana dengan jumlah yang tak terkendali ke atmosfer, selain itu lindi yang terbentuk juga akan mencemari tanah dan air [2].

Mengatasi permasalahan tersebut, penelitian terkait pemurnian gliserol sedang giat dilakukan. Kombinasi proses diyakini dapat memurnikan gliserol, yakni proses evaporasi metanol, pengasaman, netralisasi, dan sentrifugasi, dengan optimalisasi pada parameter yang mempengaruhi reaksi sehingga akan menghasilkan gliserol dengan

kemurnian yang tinggi dengan proses yang sederhana, dan ekonomis.

Pada penelitian ini dilakukan optimalisasi pada pemurnian gliserol dengan merujuk pada berbagai penelitian terkait pemurnian gliserol, dengan memvariasikan kondisi operasi pada berbagai proses tersebut sehingga diperoleh kondisi operasi terbaik untuk menghasilkan gliserol murni sesuai Standar BS 2621:1979.

Fokus dalam penelitian adalah memperoleh kondisi operasi optimal untuk memperoleh gliserol murni yang sesuai dengan Standar BS 2621:1979 menggunakan kombinasi proses yang mudah, ekonomis, hingga menghasilkan gliserol dengan karakteristik yang dapat diperuntukkan bagi sediaan industri farmasi guna menjaga kontinuitas gliserol sebagai bahan baku produksi, khususnya pada masa pandemi yang masih berlangsung saat ini.

Pemurnian gliserol ini sangat perlu dilakukan guna mencegah pencemaran lingkungan akibat penimbunan dan pembakaran yang dilakukan untuk mengendalikan kuantitasnya. Dengan adanya pemurnian gliserol akan mengarahkan produksi biodiesel ke tahap *zero waste*, dan menyediakan gliserol yang dapat diperdagangkan bagi kebutuhan industri farmasi ditengah wabah COVID-19 ini.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Bahan yang akan digunakan pada penelitian ini adalah *crude gliserol* yang diperoleh dari Laboratorium Pilot Plant-Teaching Factory, H_3PO_4 85%, NaOH 12,5 M. Sedangkan berbagai alat yang digunakan yaitu *rotary evaporator*, labu reaksi, *magnetic stirrer*, *heater*, sentrifusi, corong pisah, pH meter, stopwatch, dan neraca digital.

Penelitian ini dilakukan menggunakan 4 tahapan proses, yaitu :

a. Pretreatment

Pretreatment dilakukan untuk menghilangkan metanol, merupakan proses awal dari pemurnian gliserol yang bertujuan menghilangkan metanol yang merupakan reaktan saat proses produksi biodiesel, yang terbawa pada saat proses pemisahan antara biodiesel dan gliserol. [4]. Metanol harus dihilangkan dikarenakan termasuk zat kimia beracun yang dapat menyebabkan efek merusak dan berbahaya baik pada kesehatan maupun lingkungan. Dikarenakan gliserol banyak dimanfaatkan salah satunya pada sektor farmasi, maka gliserol yang akan digunakan harus benar-benar aman dari berbagai zat kimia berbahaya. [5]. Metanol

dipisahkan dari gliserol dengan cara evaporasi dibawah kondisi vakum menggunakan *rotary evaporator* pada suhu 50-90°C selama lebih dari 2 jam.

b. Asidifikasi

Proses kedua yang dilakukan pada pemurnian gliserol. Proses ini bertujuan untuk memisahkan gliserol dari garam-garam anorganik dan asam lemak bebas yang terbawa pada saat proses pemisahan dengan biodiesel. Pengasaman dilakukan menggunakan berbagai asam kuat seperti asam sulfat, asam fosfat. Pada proses ini terbentuk dua lapisan. Lapisan asam lemak bebas berada diatas, lapisan yang kaya gliserol dibagianbawah. Proses pengasaman dilakukan dengan penambahan H_3PO_4 . Asam fosfat digunakan dikarenakan lebih aman dan tidak berbahaya bagi lingkungan [6]. Selain itu berbagai penelitian pemurnian gliserol menggunakan asam fosfat pada proses pengasaman memberikan hasil yang optimal.

c. Netralisasi

Merupakan proses pengendapan senyawa non-gliserol menggunakan basa seperti NaOH, proses ini bertujuan guna menetralkan pH gliserol dari proses sebelumnya.

d. Sentrifugasi

Merupakan proses pemisahan gliserol dengan senyawa yang telah diendapkan pada proses netralisasi. Sehingga diperoleh gliserol murni yang bebas dari impurities.

Pengambilan data penelitian dilakukan dengan mengikuti model respon permukaan menggunakan 3 variabel bebas yaitu rasio mol gliserol : H_3PO_4 , temperatur netralisasi dan waktu netralisasi.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Bahan baku gliserol yang dimurnikan berasal dari unit biodiesel teaching factory yang berkapasitas 50 kg bahan baku berbasis trigliserida. Sumber metil berasal dari metanol dan dikatalisis menggunakan KOH sebesar 20% (b/b). Reaksi berlangsung selama 2 jam pada temperatur 65°C. Dari produksi tersebut dihasilkan sekitar 25 kg gliserol. Hasil samping gliserol ini masih dapat dimanfaatkan lebih lanjut melalui proses pemurnian untuk meningkatkan konsentrasi dan meningkatkan kecerahannya.

Gliserol yang dimurnikan sebelumnya mengalami proses evaporasi selama 2-4 jam pada

temperatur 70°C untuk menghilangkan metanol yang masih tersisa dalam gliserol. Metanol walupun banyak digunakan dalam industri farmasi tetap memiliki sifat toksik yang dapat mengganggu sediaan obat-obatan bila tidak sesuai dengan fungsinya. Dari hasil penelitian diketahui, pada saat evaporasi diperoleh sekitar 10% metanol yang berasal dari ikutan metanol pada saat proses separasi.



Gambar 1. Crude Gliserol Unit Teaching Factory

Diduga Gliserol memiliki warna cokelat gelap yang berasal dari karoten yang terdapat dalam trigliserida yang dipanaskan sepanjang proses transesterifikasi menggunakan katalis KOH. Warna adalah salah satu parameter yang diukur dalam pemurnian gliserol sediaan farmasi. Gliserol bahan baku dianalisa karakteristiknya sebagai acuan awal untuk mendata perubahan yang terjadi akibat proses pemurnian.

TABEL 1. DATA KARAKTERISTIK CRUDE GLISEROL

No	Parameter	Teaching Factory	Standar USP	BS 2621:1979:
1	Densitas (gr/cm ³)	1,0045	-	1,2671 gr/cm ³
2	Warna	Cokelat gelap	-	Bening
3	Kadar Gliserol	3,03%	99,5%	>80%
4	Kadar air	16,405%	-	<10%
5	Kadar abu	0,15885 %	-	<10%

Dari hasil analisa karakteristik biodiesel teaching factory diketahui gliserol sediaan farmasi. Dibutuhkan grade dari gliserol hasil Optimalisasi pemurnian gliserol melalui 4 tahapan reaksi dengan melibatkan variabel terikat dianalisa menggunakan respon permukaan.



Lapisan mengandung gliserol ←

Gambar 2. Reaksi Asidifikasi

3.1 Pengaruh Rasio Mol Gliserol Terhadap H₃PO₄ Dan Temperatur Netralisasi Terhadap Kadar Gliserol (%)

Reaksi pengasaman dilakukan pada berbagai variasi asam posfat sebagai pendekatan reaksi optimalisasi menggunakan rancangan central composite design (CCD). Sebanyak 150 gram gliserol tahap evaporasi (pretreatment) dimasukkan kedalam labu leher tiga dan dipanaskan hingga temperatur 70°C, selanjutnya ditambahkan H₃PO₄ 85% (b/v) secara perlahan-lahan. Lakukan proses homogenisasi dengan panas selama 60 menit dengan kecepatan putaran pengaduk 300 rpm. Pada akhir proses akan terbentuk dua lapisan. Penambahan H₃PO₄ dalam reaksi asidifikasi dapat menarik ion logam (basa) yang merupakan katalis pada reaksi transesterifikasi biodiesel [7].

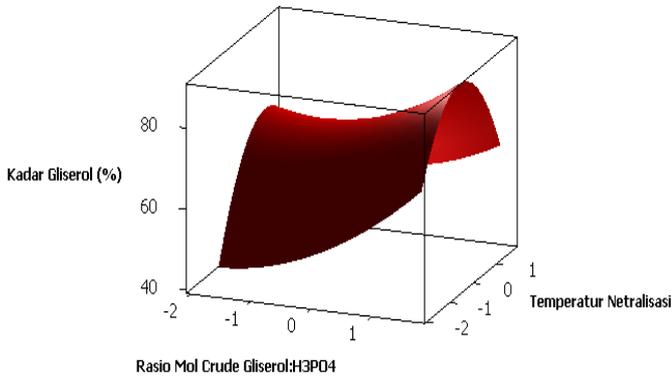
Sebagaimana diketahui, bahwa penggunaan katalis basa dapat menyebabkan terjadinya reaksi saponifikasi sehingga ion K⁺ terbawa dalam gliserol. Sehingga terduga, dua lapisan yang terbentuk terdiri atas lapisan atas asam lemak bebas atau trigliserida yang tidak habis bereaksi, sedangkan lapisan bawah adalah gliserol dan endapan K₃PO₄. Ion K⁺ berasal dari katalis basa KOH yang digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi biodiesel.



Kedua lapisan dipisahkan dengan teknik dekantasi berdasarkan perbedaan densitas. Lapisan kedua yang diduga sebagai gliserol dianalisa densitas untuk mengetahui perubahan konsentrasi gliserol melalui perubahan densitas bahan. Densitas adalah karakteristik fisika yang paling mudah untuk diamati namun cukup akurat untuk membedakan suatu senyawa. Dari reaksi asidifikasi, telah terjadi perubahan warna yang signifikan dari crude gliserol yang semula cokelat gelap menjadi sedikit cerah. Hal ini disebabkan H₃PO₄ berifat mereduksi ion-ion asam lemak bebas sehingga memberikan perubahan warna.

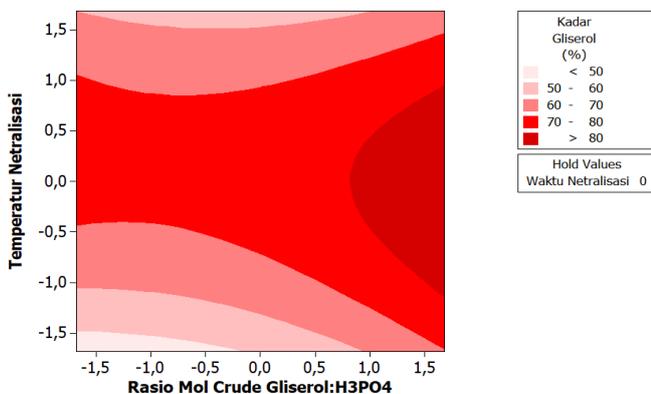
Dari hasil penelitian optimasi diketahui bahwa perolehan kadar gliserol meningkat seiring dengan peningkatan rasio mol H₃PO₄ terhadap crude gliserol pada reaksi asidifikasi. Penelitian

sebelumnya [7] turut menyatakan bahwa peningkatan volume H₃PO₄ hingga diatas 180 ml mempengaruhi nilai densitas gliserol yang diperoleh. H₃PO₄ mampu menarik ion-ion basa dari isa reaksi transesterifikasi, sehingga mampu mengendapkan sisa posfat dalam bentuk garam posfat



Gambar 3. Pengaruh Rasio Mol Crude Gliserol:H₃PO₄ dan Temperatur Netralisasi Terhadap Kadar Gliserol (%)

Peningkatan rasio mol H₃PO₄ terhadap crude gliserol menunjukkan bentuk menyerupai pelana kuda dengan peningkatan rasio mol H₃PO₄ pada kode 1 hingga 2 (aktual 127 ml – 156 ml). Tetapi kenaikan diatas kode 1 tidak terlalu signifikan walaupun masih menunjukkan peningkatan. Sedangkan pengaruh temperatur pada reaksi netralisasi terlihat memberikan lengkungan optimal pada kisaran kode >-1 dan <1 (aktual 30°C-90°C). Kondisi ini diperoleh pada waktu netralisasi kode 0 (60 menit).



Gambar 4. Pengaruh Rasio Mol Crude Gliserol:H₃PO₄ dan Temperatur Netralisasi Terhadap Kadar Gliserol (%)

Respon diperkuat dengan grafik kontur yang menunjukkan detail area yang menunjukkan kemungkinan perolehan kadar gliserol >80%. Area kontur dengan warna lebih gelap adalah area kombinasi dua variabel bebas yang berpeluang memberikan perolehan kadar gliserol yang tinggi. Kondisi akan diperoleh apabila reaksi dilakukan pada waktu netralisasi kode 0 (60 menit).

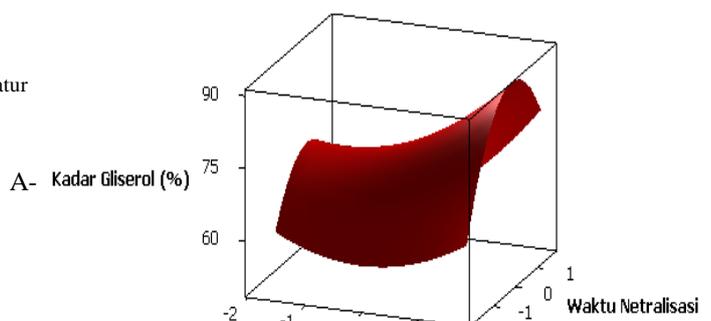
3.2 Pengaruh Rasio Mol Gliserol Terhadap H₃PO₄ Dan Waktu Netralisasi Terhadap Kadar Gliserol (%)

Crude gliserol dari reaksi asidifikasi, dilanjutkan dengan reaksi netralisasi menggunakan NaOH yang dinilai lebih reaktif dibanding senyawa basa lainnya. Crude gliserol dipanaskan pada temperatur observasi, kemudian ditambahkan NaOH 12,5 M hingga pH netral. Untuk setiap run, dibutuhkan sekitar 20 ml NaOH 12,5 M untuk mendapatkan pH 7 (netral). Penambahan NaOH ditujukan untuk membentuk garam posfat dari H₃PO₄. Penambahan NaOH akan membentuk garam posfat, sehingga akan terbentuk campuran menyerupai gel dan berada diatas permukaan campuran



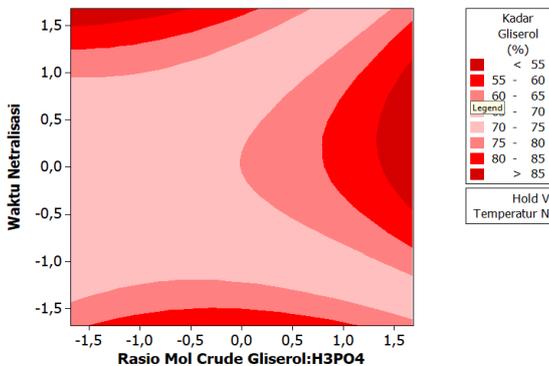
Gambar 5. Reaksi Netralisasi

Peningkatan rasio mol H₃PO₄ dan waktu netralisasi menunjukkan bentuk pelana kuda dimana kadar gliserol dipengaruhi secara signifikan oleh waktu netralisasi dengan range kode -0,5 hingga 1 memberikan peluang kadar gliserol 80% - >85%. Pengaruh peningkatan rasio mol terlihat tidak begitu signifikan, karena kurva membentuk garis lurus yang menunjukkan tidak adanya peningkatan kadar gliserol secara signifikan ketika rasio mol H₃PO₄ berubah. Warna crude gliserol menunjukkan perubahan yang signifikan setelah proses netralisasi, hal ini disebabkan oleh terikatnya asam lemak bebas dan karoten yang tersisa dari reaksi asidifikasi pada basa membentuk endapan.



Gambar 6. Pengaruh Rasio Mol Crude Gliserol:H₃PO₄ dan Temperatur Netralisasi Terhadap Kadar Gliserol (%)

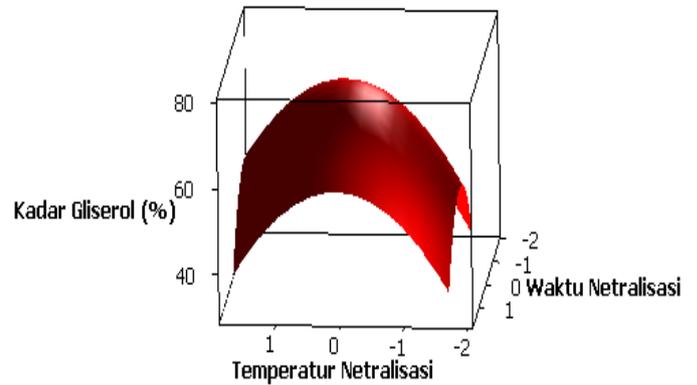
Penampilan kontur menunjukkan area lebih jelas dalam range rasio mol gliserol:H₃PO₄ kode 1-1,5 sedangkan waktu netralisasi dari kode >0,5 hingga <,5. Peluang yang diberikan pada range tersebut berkisar >85%. Metode RSM memprediksi adanya peluang terbentuknya kadar gliserol yang lebih tinggi dengan memanfaatkan pendekatan terhadap range variabel bebas. Kondisi dapat dicapai pada reaksi dengan temperature netralisasi 60°C (kode 0) sebab pada temperatur ini asam lemak telah terurai dari gliserol dan melarut dalam H₃PO₄ sehingga peluang untuk mendapatkan gliserol murni lebih tinggi. Sedangkan bila reaksi dilakukan dibawah 60°C peluang untuk mendapatkan gliserol berkisar 60%-70% .



Gambar 7. Kontur dari pengaruh rasio mol crude gliserol terhadap H₃PO₄ dan waktu netralisasi terhadap kadar gliserol (%).

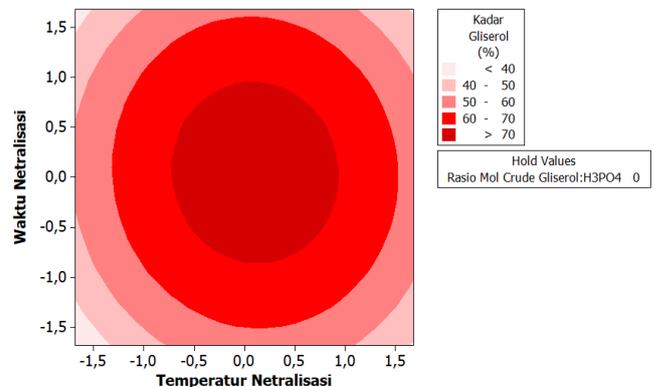
3.3 Pengaruh Temperatur Netralisasi Dan Waktu Netralisasi Terhadap Kadar Gliserol (%)

Pengaruh antara temperatur netralisasi dan waktu netralisasi ditinjau pada saat kondisi rasio mol crude gliserol: H₃PO₄ pada kode 0 (center point), sehingga terdapat 3 variabel bebas yang dapat diamati. Bila menggunakan X1 pada kode 0, maka waktu netralisasi dan temperatur netralisasi pada range 0 untuk memberikan peluang perolehan kadar gliserol yang tinggi. Kurva melengkung menunjukkan adanya kondisi optimum yang dapat dicapai apabila menggunakan kode 0 untuk X1. Range optimum yang dapat dicapai berkisar <70% - >80% kadar gliserol. Temperatur netralisasi dan waktu netralisasi memegang peranan penting, sebab pada reaksi netralisasi terjadi pembentukan garam fosfat dengan katalis basa yang merupakan salah satu impurities dari gliserol.



Gambar 8. Respon Permukaan dari Temperatur Netralisasi dan Waktu Netralisasi terhadap Kadar Gliserol (%).

Kondisi ini dipertegas dengan gambar kontur yang menunjukkan lingkaran terpusat yang menunjukkan peluang kondisi optimum yang dapat diberikan. Kontur area dengan warna merah pekat menunjukkan range kode 0 dengan perolehan kadar gliserol >70%. Tetapi peluang untuk mendapatkan kadar gliserol <70 dapat diperoleh pada range yang lebih lebar, yaitu temperatur netralisasi kode -1 hingga 1, serta waktu netralisasi kode 1 hingga 1,5.



Gambar 9. Kontur dari pengaruh temperatur netralisasi dan waktu netralisasi terhadap kadar gliserol (%)

3.4 Karakteristik Gliserol

Dari hasil pemurnian dihasilkan gliserol dengan parameter yang telah memenuhi standar BS 2621:1979 dengan parameter densitas 1,3404 gram.cm³, warna bening, kadar abu 0,1058%, kadar air 5,127% dan kadar gliserol 81,20% (> 80%). Dari penelitian sebelumnya diketahui adanya peningkatan terhadap perolehan kadar gliserol murni yang dihasilkan melalui proses optimasi. Pada penelitian Aziz (2017) diperoleh kadar gliserol sebesar 76,43%, sementara untuk parameter lain tidak dilakukan pengukuran.



Gambar 10. Gliserol Teaching Factory Kadar 81,20%

IV. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian diketahui bahwa peningkatan rasio H_3PO_4 terhadap crude gliserol menunjukkan pengaruh signifikan terhadap perubahan densitas sistem campuran asidifikasi. Sehingga dalam proses selanjutnya, yaitu reaksi netralisasi untuk pembentukan garam posfat terlihat sangat jelas sebab sebagian besar asam lemak telah tereduksi dalam reaksi asidifikasi. Temperatur netralisasi dan waktu netralisasi menunjukkan pengaruh signifikan. Kondisi optimum proses diperoleh pada run 6 dengan rasio mol crude gliserol : H_3PO_4 (1:3), temperatur $30^\circ C$ dan waktu netralisasi 90 menit. Gliserol setelah dimurnikan telah memenuhi standar BS 2621:1979

REFERENSI

- [1] Kishor, N., Agrawal, P.S. 2020. Nitration of glycerol-A by product of biodiesel production. *Materials Today: Proceedings*.
- [2] Rahima, S.A.N.M., Ching Shya Leea, C.S., Abnisab, F., Arouac, M.K., Dauda, W.A.W., Cognete, P., and Yolande Pérès, P. 2019. A Review of Recent Developments on Kinetics Parameters for Glycerol Electrochemical Conversion – A by-product of Biodiesel. *Journal Pre-proofs, Science of the Total Environment*.
- [3] Rezaniana, S., Oryanib, B., Parkc, J., Hashemid, B., Yadave, K.K., Kwona, E.K., Hura, J., Choa, J. 2019. Energy Conversion and Management. Review on Transesterification of non-edible sources for Biodiesel Production with a Focus on Economic Aspects, Fuel Properties and by-product Applications. *Energy Conversion and Management* 201 (2019) 112155.
- [4] Ardi, M.S., Aroua, M.K., Hashim, A.N. 2015. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42 (2015) 1164–1173.
- [5] Xiao, Y., Xiao, G., Varma, A. A universal Procedure for Crude Glycerol Purification from Different Feed Stocks in Biodiesel Production: Experimental and Simulation Study. *Ind Eng Chem Res* 2013; 52:14291–6.
- [6] Nadeak, S., Hasibuan, J.M., Naibaho, L.W., Sinaga, M.S. 2019. Pemanfaatan Limbah Cangkang Telur Ayam sebagai Adsorben pada Pemurnian Gliserol dengan Metode Asidifikasi dan Adsorpsi. *Jurnal Teknik Kimia USU*, Vol. 8, No. 1.
- [7] Aziz, Isalmi, Nurbayti, Siti dan Luthfiana, Fira. 2017. Pemurnian Gliserol Dari Hasil Samping Pembuatan Biodiesel Menggunakan Bahan Baku Minyak Goreng Bekas. *Jurnal Kimia Valensi*