



Interesterifikasi

Arief R. Affandi, STP., MSi
Program Studi Teknologi Pangan



UNIVERSITAS PGRI SEMARANG
The Meaning University

Why Transesterification ? (1)

- To alter the physical and chemical/nutritional properties of fats/lipids.
- Physical properties include melting and crystallization characteristics of fats (melting point, SFI curve, spreadability, crystal structure, etc.).
- It is a much more powerful tool than blending of different oils or fats.
- Transesterification vs. Hydrogenation (margarine and spread production)





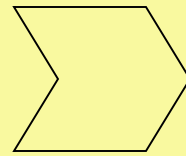
**Why ???
Transesterification (2)**

The triacylglycerols composition of natural and transesterified milkfat

Triacylglycerols	Natural	Transesterified
C22	-	0.1
C24	0.3	0.8
C26	0.1	1.4
C28	0.6	1.5
C30	0.9	1.3
C32	1.9	2.0
C34	4.4	3.0
C36	9.5	5.9
C38	13.1	9.1
C40	12.1	9.9
C42	7.7	7.6
C44	6.8	8.3
C46	7.5	10.7
C48	8.8	12.8
C50	11.2	14.2
C52	10.8	10.9
C54	4.6	0.4



Why ??? Transesterification (3)



Transesterification Changes Melting Point of fats

Fat	Melting Point (°F)	
	Before transest.	After transest.
<i>Soybean oil</i>	19.4	41,9
Cottonseed oil	50.9	93.2
<i>Coconut oil</i>	78.8	82.8
Palm oil	10.7	116.6
<i>Lard</i>	109.4	109.4
Tallow	115.2	112.3
<i>40% hydrog. Cottonseed oil</i> + <i>60% coconut oil</i>	136.0	106.0
75% soybean oil + 25% tristearin	140.0	90.0
<i>25% hydrog. PO</i> + <i>75% hydrog. PKO</i>	122.3	104.5



Specific Objectives of Transesterification :

- Production of triglycerides with specific fatty acid composition and stereospecific distribution, i.e. tailor made fats and oils = structured lipids.
- Production of dietetic fats, i.e. fats are upgraded by the incorporation of polyunsaturated/essential fatty acids.
- Production of high value fats : CBS, CBE, CBX
- Production of specific material :

Intramolecular esterification = polimerization



Chemical Trans-esterification Industrial Practice

Three steps of trans-esterification :

- pretreatment of oil (drying, removal of FFA and peroxides)
- reaction with the catalyst, and
- deactivation of the catalyst

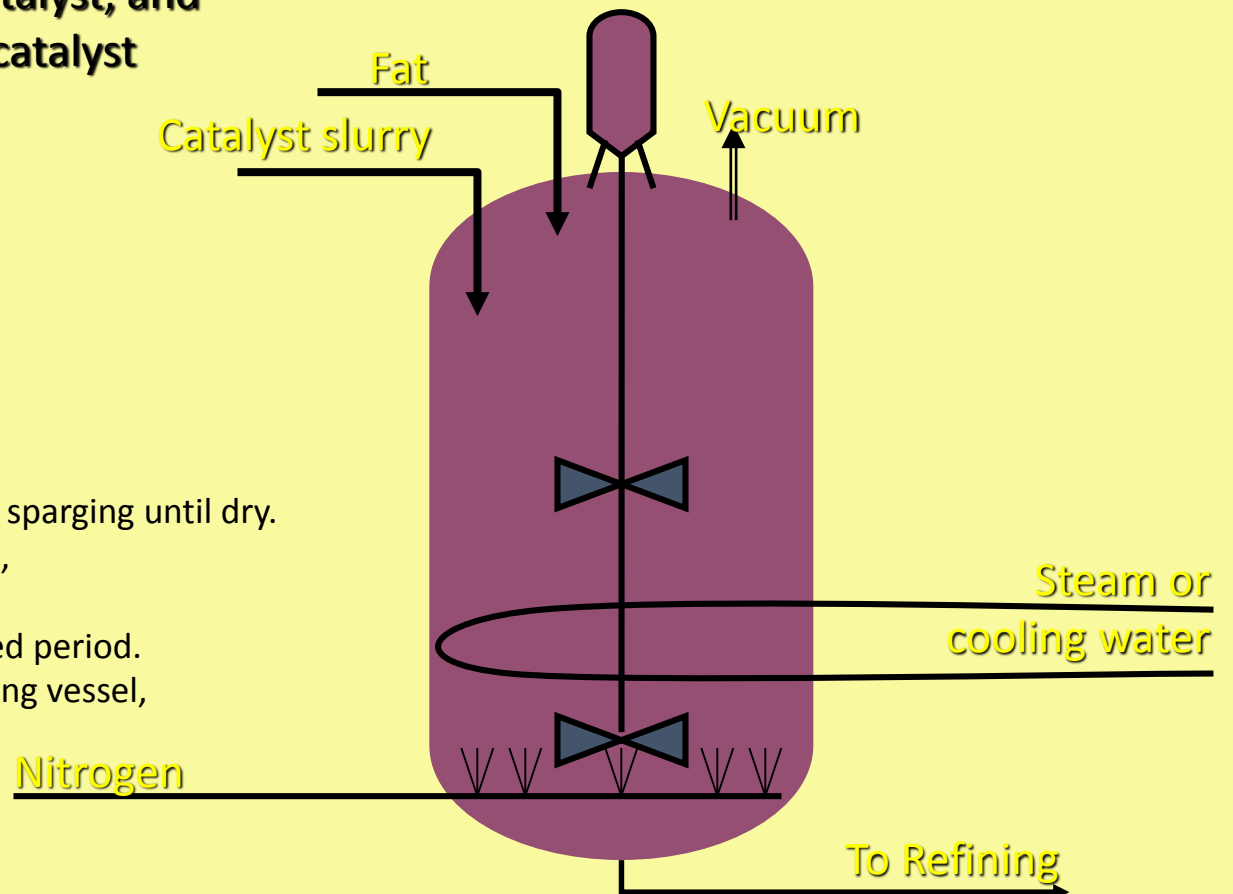


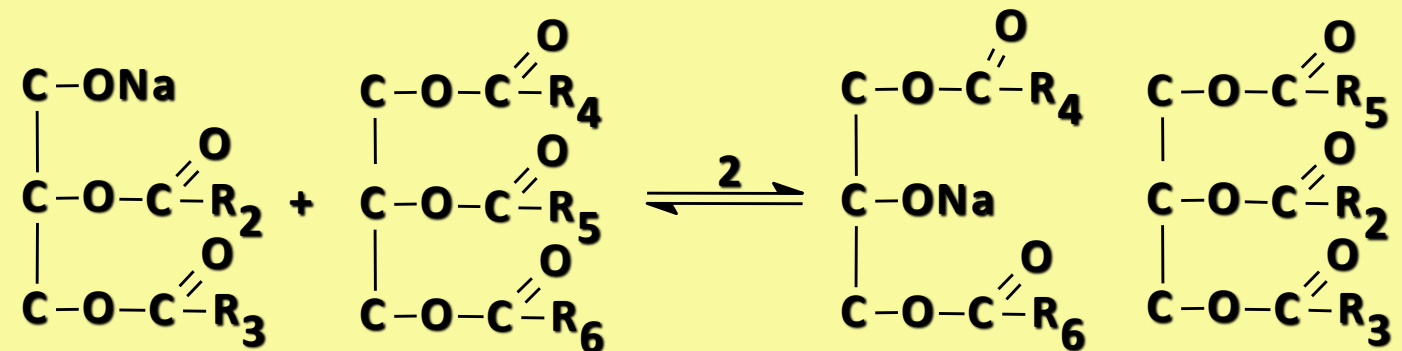
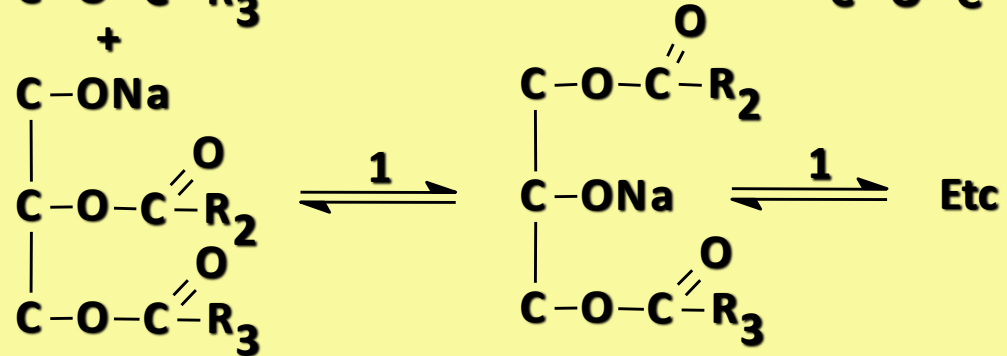
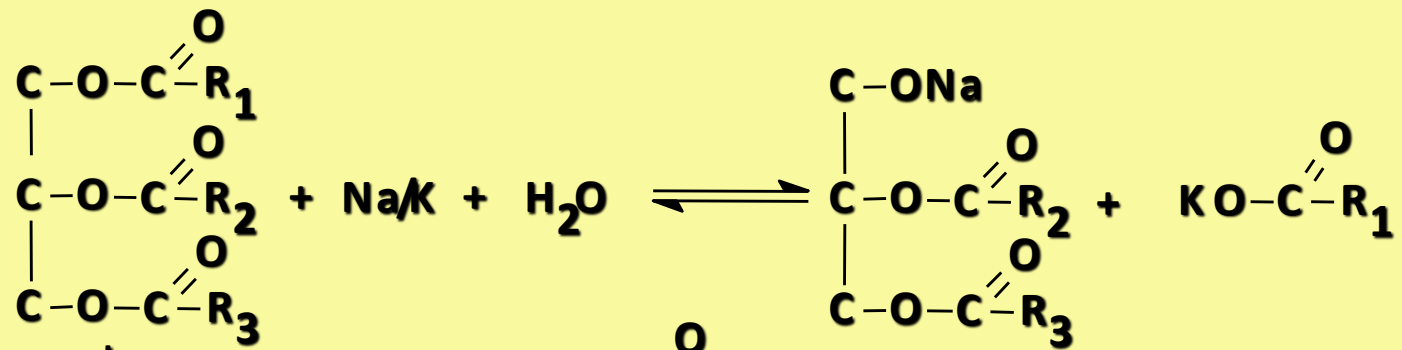
Batch Process :

Reactor : - agitator

- heating & cooling
- nitrogen sparging
- vacuum

Fat is heated under vacuum w/ nitrogen sparging until dry.
After cooling to transesterification temp,
catalyst is pumped in,
and transesterification is done for desired period.
Reaction mixture is pumped into a refining vessel,
sprayed w/ H₂O to deactivate catalyst.



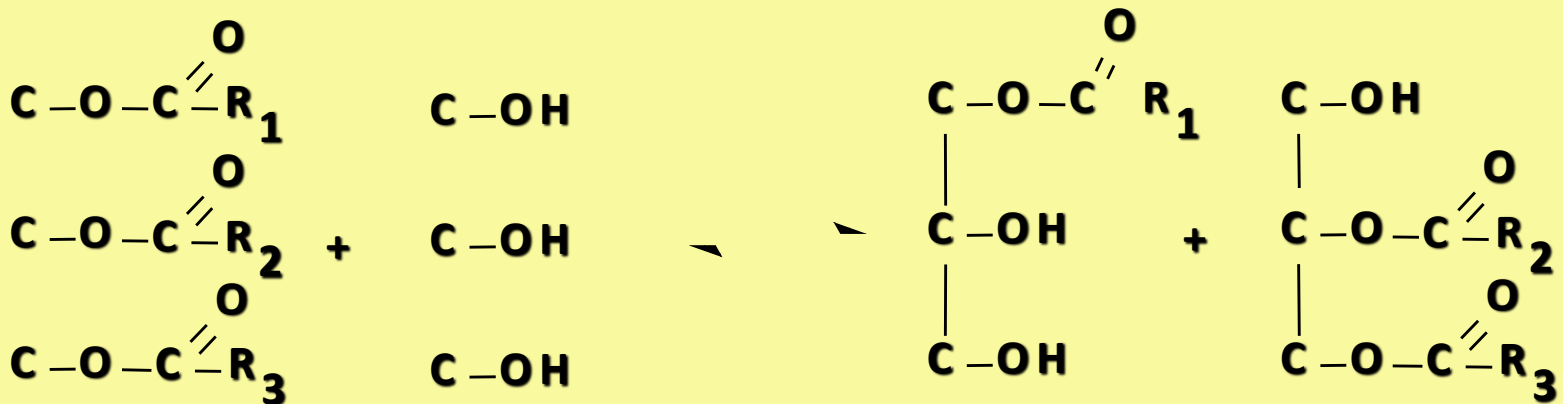
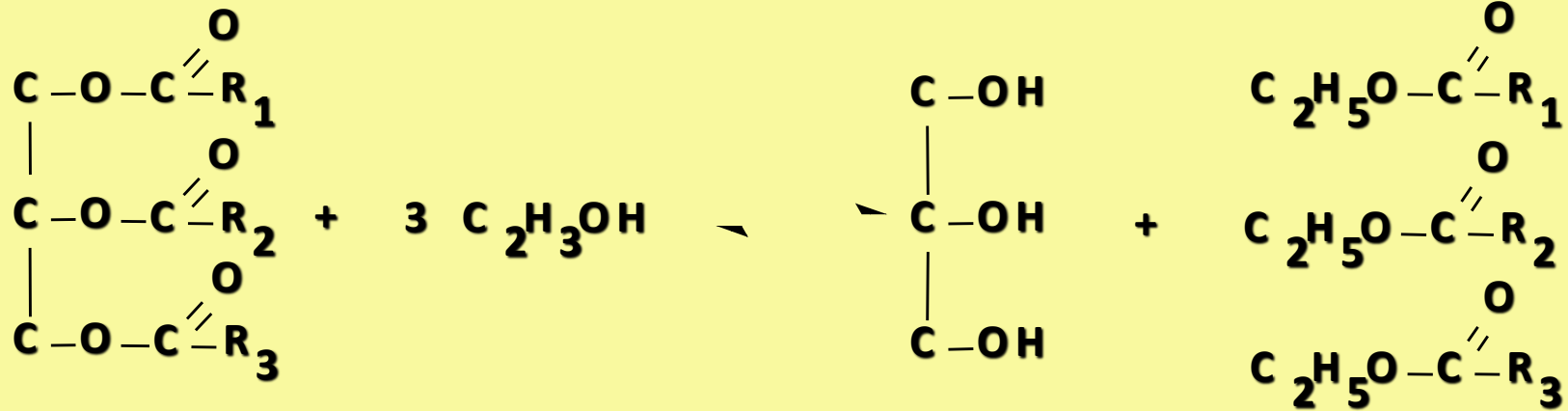


Ester exchange/interchange :

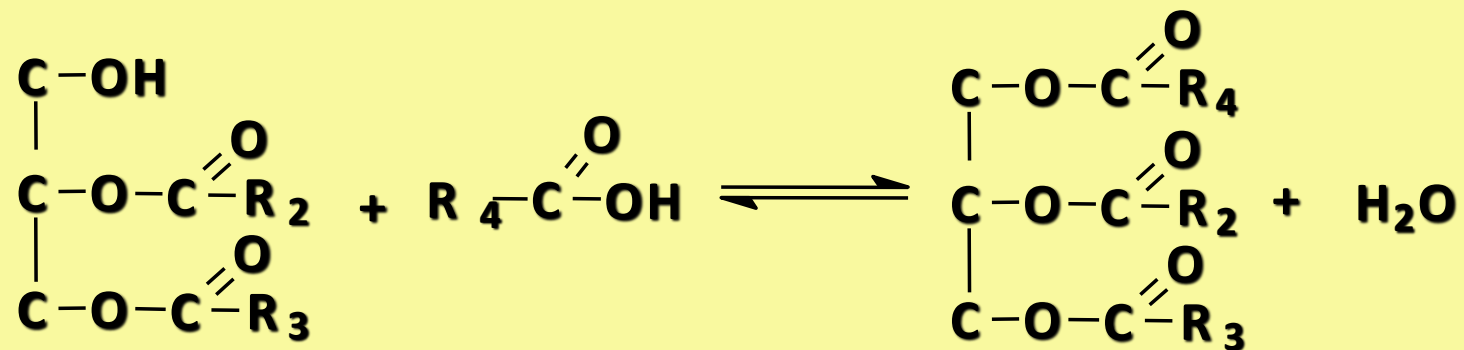
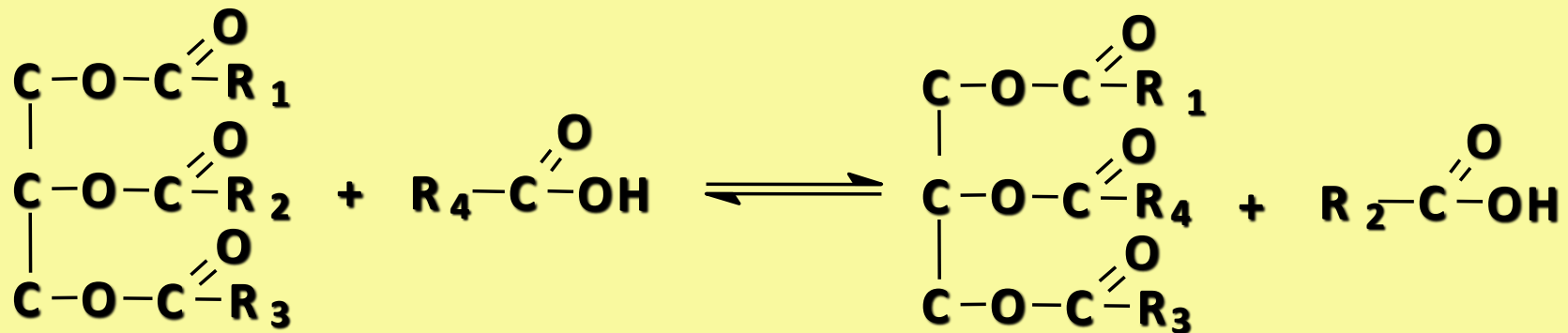
- (1) Intramolecular rearrangement,
- (2) Intermolecular rearrangement



Alcoholysis reactions



Acidolysis reactions



Emulsifier M-DAG

- Campuran mono-diasilgliserol (M-DAG) merupakan emulsifier yang paling banyak digunakan dalam industri pangan (Artz 1990; Igoe dan Hui 1996), yaitu sekitar 70% dari penggunaan emulsifier dan pernah mencapai 80% pada tahun 1984 (Kamel 1991 dan O'Brien 1998).
- Menurut Kamel (1991) dan Zielinski (1997), M-DAG adalah emulsifier yang paling banyak digunakan dengan status GRAS (*generally recognized as safe*) atau aman untuk dikonsumsi.



Emulsifier M-DAG

- Aplikasi pada produk pangan ditentukan oleh karakteristik fisiko-kimia M-DAG, antara lain:
 - HLB
 - IV
 - Komposisi asam lemak
 - MP (melting point)
 - Lainnya: kandungan MAG



Function of Emulsifiers in Relation to the HLB-Value (Becker, 1983)

HLB	Application			
1	Antifoaming agents			
2				
3		W/O-emulsifiers		
4				
5				
6				
7			Wetting agents	
8				
9				
10			O/W-emulsifiers	
11				
12				
13				
14				
15				
16				solubilizer
17				
18				



Aplikasi Emulsifier MDAG



Bentuk Emulsifier	Kegunaan	Produk Pangan
Keras Bilangan iod > 5	Menjaga kelembutan Pelembut crumb Pembang volume Meningkatkan keempukan Memperbaiki tekstur Aerasi adonan Memperbaiki palatabilitas Mengurangi kelengketan Anti lengket Stabilisasi minyak Rehidrasi Memperkuat emulsi Stabilitas pembekuan	Semua produk bakeri Semua produk bakeri Semua produk bakeri Semua produk bakeri Kue Kue Roti Permen dan permen karet Pasta Mentega kacang Kentang goreng Margarin Produk beku
Plastis Bilangan iod 60-80	Perantara antara bentuk keras dan lunak	Semua produk
Lembut Bilangan iod > 90	Aerasi Absorpsi air Perbaikan tekstur Emulsi lemah	Pelapis dan pengisi es Pelapis dan pengisi es Saus Margarin

Emulsifier M-DAG

- Tiga jenis MDAG yg umum diproduksi i.e.:
 - Produk dengan kandungan **MAG 40-46%**,
 - Produk dengan kandungan **MAG 52-56%**
 - Produk dengan kandungan **MAG > 90%**



Metode Sintesis MDAG

Reaksi Kimia

Reaksi Enzimatik/Lipase

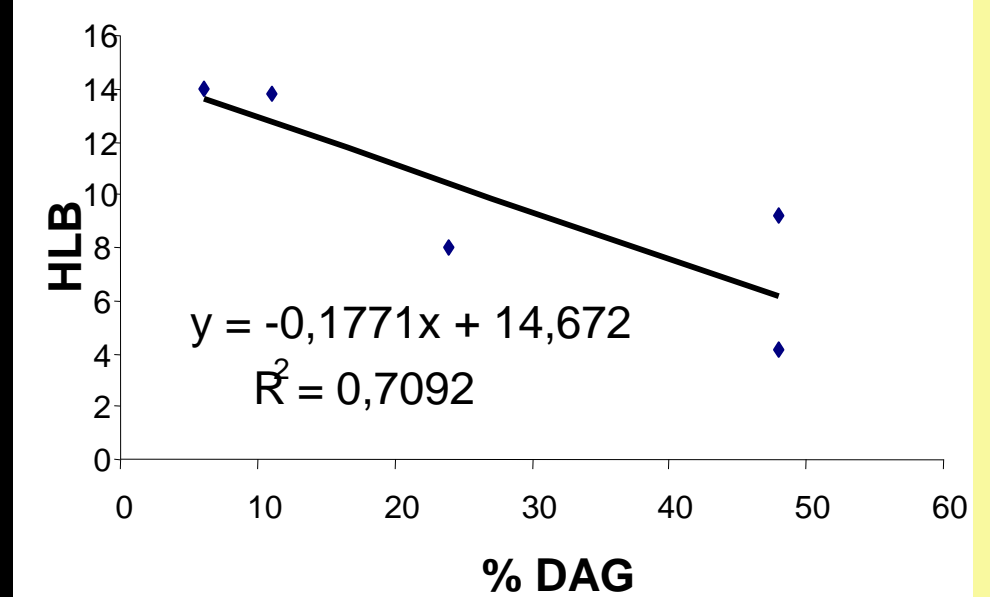
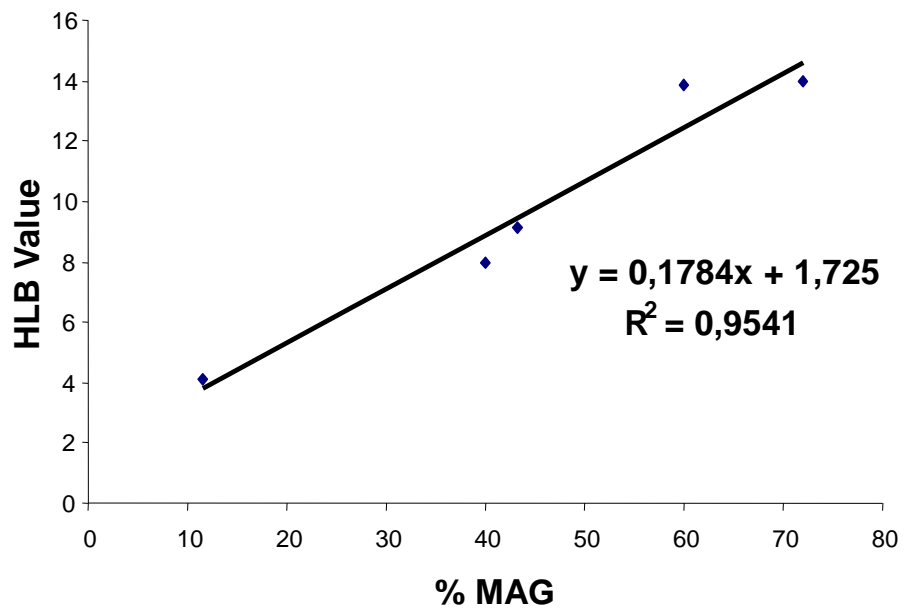
Alcoholysis/
Glyserolysis

- Esterification
- Hydrolysis
- Transesterification



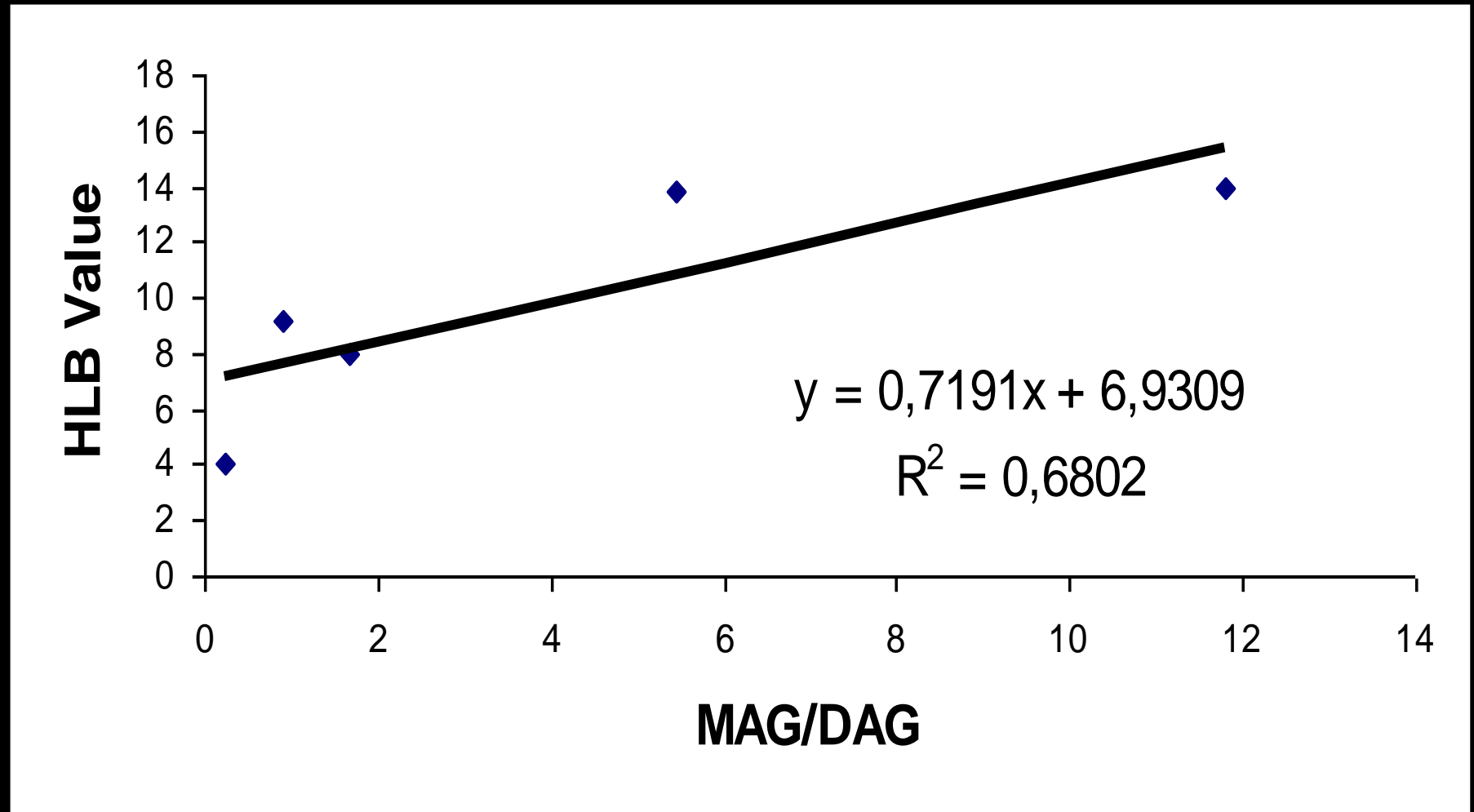


Correlation between MAG-DAG content and HLB Value

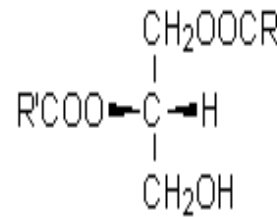
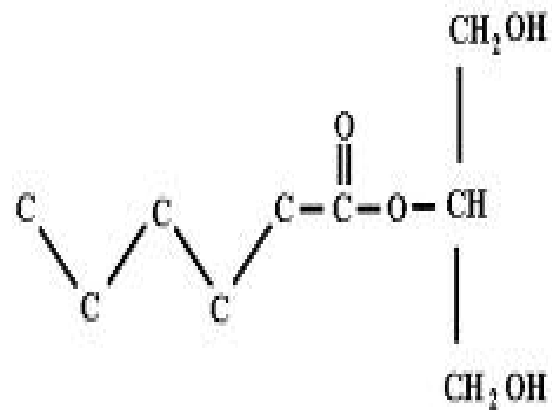




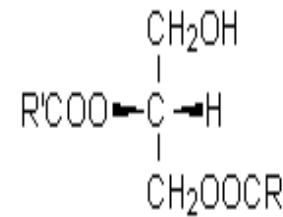
Correlation between MAG-DAG ratio and HLB Value



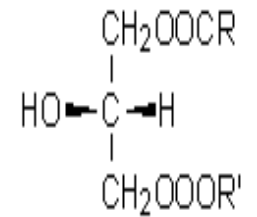
Mono-Di-acylglycerol



sn-1,2-diacylglycerol



sn-2,3-diacylglycerol



sn-1,3-diacylglycerol





SINTESIS MONO DAN DIASILGLISEROL DARI MINYAK INTI SAWIT DENGAN METODE GLISEROLISIS



Arief Rakhman Affandi
F24102040



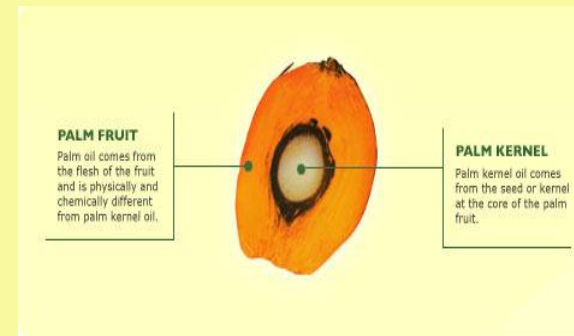
Di bawah bimbingan :
Dr. Ir. Purwiyatno Hariyadi, M.Sc. dan Dr. Tri Haryati, MS



Kelebihan minyak inti sawit (PKO) ???



- PKO merupakan salah satu produk turunan dari olahan kelapa sawit



- Kandungan asam laurat yang cukup tinggi (\pm 46-50%) yang memiliki aktivitas antibakteri (Kabara, 1983)

Asam lemak	Minyak kelapa sawit* (%)	Minyak inti sawit* (%)	Minyak Kelapa** (%)
Asam kaprilat	-	3 – 4	6 – 9
Asam kaproat	-	3 – 7	0.2 – 0.8
Asam laurat	-	46 – 52	46 – 50
Asam miristat	1.1 – 2.5	14 – 17	17 – 19
Asam palmitat	40 – 46	6.5 – 9	8 – 10
Asam stearat	3.6 – 4.7	1 – 2.5	2 – 3
Asam oleat	39 – 45	13 – 19	5 – 7
Asam linoleat	7 – 11	0.5 – 2	1.0 – 2.5

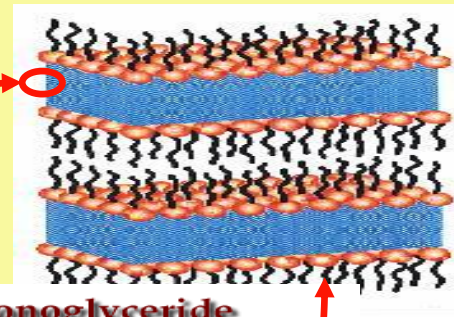
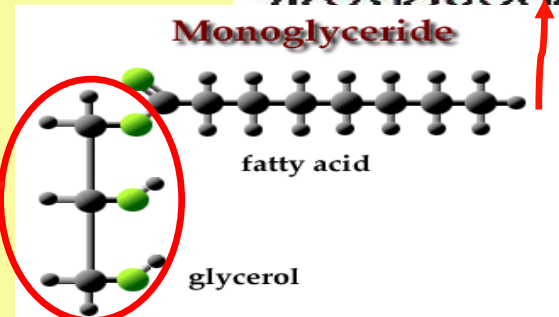
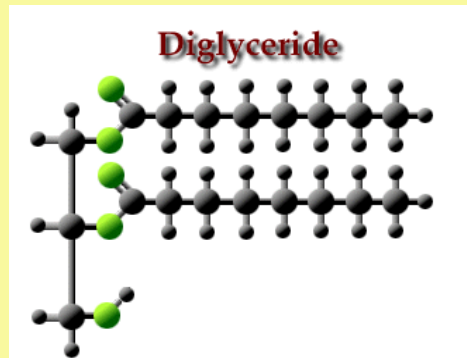
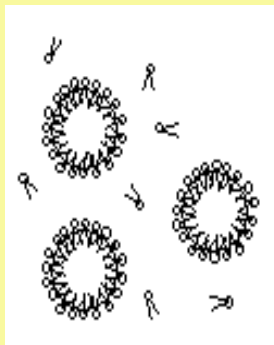


Sumber : * Eckey, S. W. (1995), ** Swern (1995)

TINJAUAN PUSTAKA

Mono dan Diasilgliserol (MDAG)

- I Struktur molekul M-DAG terdiri dr bagian hidrofilik (gugus OH) dan bagian **lipofilik** (ester asam lemak) → emulsifier
- I Emulsifier ini memiliki kemampuan untuk meningkatkan kestabilan emulsi, kekuatan adonan, volume, tekstur
- Merupakan **jenis emulsifier food grade yang paling banyak digunakan** dalam industri pangan (Brown, 1999).





Metode Pembuatan MDAG :



Secara kimia

1. Esterifikasi langsung
2. Reaksi gliserolisis → **PENELITIAN**

reaksi khusus transesterifikasi minyak yang diolah pada suhu tinggi serta ditambahkan gliserol dan katalis



Secara enzimatis → menggunakan enzim lipase





Tahapan Reaksi Gliserolisis



1. Persiapan bahan baku

- Minyak inti sawit dianalisis kadar air, kadar ALB, dan bilangan peroksida
- Berhubungan dengan efektivitas kerja katalis
- NaOCH_3 yang digunakan sebagai katalis dapat dinaktivasi oleh ketiga faktor di atas



ALB < 0.1 %, preferable 0.05%

Kadar air < 0.01 %

Bil. Peroksida < 10 meq O_2 /kg minyak

(Gunstone and Padley, 1997)



Tahapan Reaksi Gliserolisis

Tabel 1. Kondisi optimum katalis dalam proses interesterifikasi kimia

Catalyst for enterestricification	Level (%)	Temp.(°C)	Time (min)
<i>Methyl alkylates</i>			
Sodium methilate, ethilate	0.2-2.0	50-120	5-120
<i>Alkali metals</i>			
Na, K, NA/K alloy	0.1-1.0	25-270	3-120
<i>Alkali hidroxides</i>			
NaOH, KOH, LiOH	0.5-2	250	90
Alkali hidroxide	0.05-0.1		Vacuum
+	+		
Glycerol	0.1-0.2	60-160	Vacuum
<i>Metal soaps</i>			
Sodium stearat			60
Glyceride	0.5-1.0	250	Vacuum
Li Al Stearate			60
Na Ti Stearate	0.2	250	Vacuum
<i>Metal salts</i>			
Acetates, carbonates, chlorides,		30-360	
Oxide of Sn, Zn, Fe, Co, Pb	0.1-2	120-260	Vacuum
<i>Metal hydrides</i>			
Sodium hydride	0.2-2.0	170	3-120
<i>Metal amide</i>			
Sodium amide	0.1-1.2	80-120	10-60

Sumber : Sreenivasan (1978)



Tahapan Reaksi Gliserolisis

2. Penambahan Katalis

- Katalis ditambahkan ke dalam campuran minyak dan gliserol setelah tercapai suhu yang diinginkan
- Penambahan katalis berlebih ($\pm 0.1\%$) akan menyebabkan kehilangan minyak sebesar 1% karena terbentuk sabun dan metil ester (De Greyt *et al.*, 1997)





Tahapan Reaksi Gliserolisis



3. Reaksi Transesterifikasi

- Sodium metoksida akan bertindak sebagai pre-katalis yang akan memproduksi katalis aktif **anion diasilgliserol**
- Pembentukan katalis aktif akan ditunjukkan dengan munculnya warna **kecoklatan** pada campuran minyak dan gliserol



4. Inaktivasi Katalis

- Katalis dapat dinaktivasi dengan penambahan air atau asam (asam sitrat atau asam fosfat)





Tabel 4. Komponen pengganggu penginaktivasi katalis reaksi gliserolisis

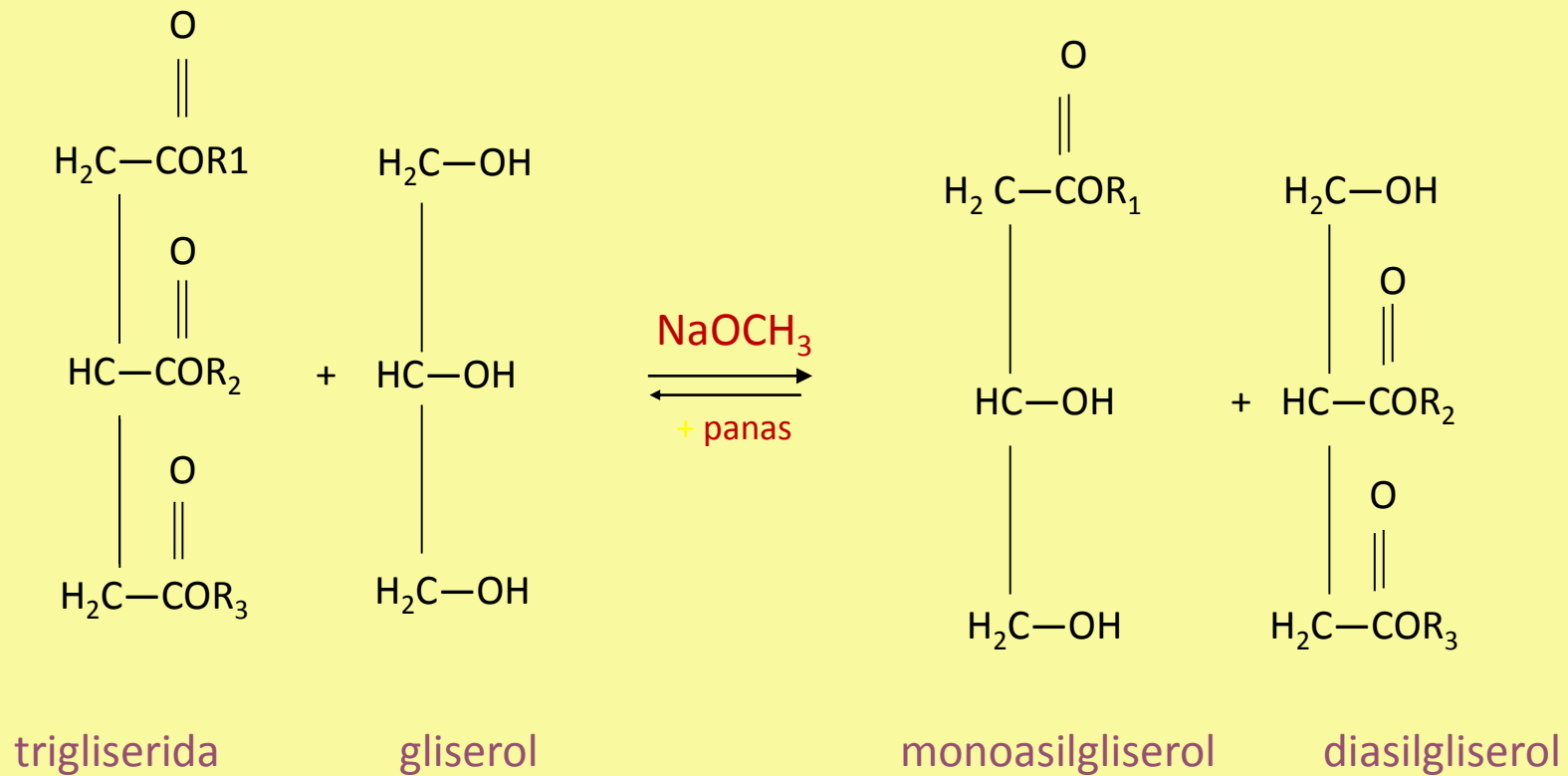
Sumber	Level ^a	Katalis terinaktivasi (kg/ton minyak)		
		Na	CH ₃ ONa	NaOH
Air	0.01	0.13	0.3	-
ALB	0.05	0.04	0.1	0.07
peroksida	1.0	0.023	0.054	0.04

^aair dan ALB dalam %, peroksida dalam meq O₂/kg minyak

Sumber : De Greyt *et al.*, (1997).



Reaksi Gliserolisis Minyak





Metode Penelitian

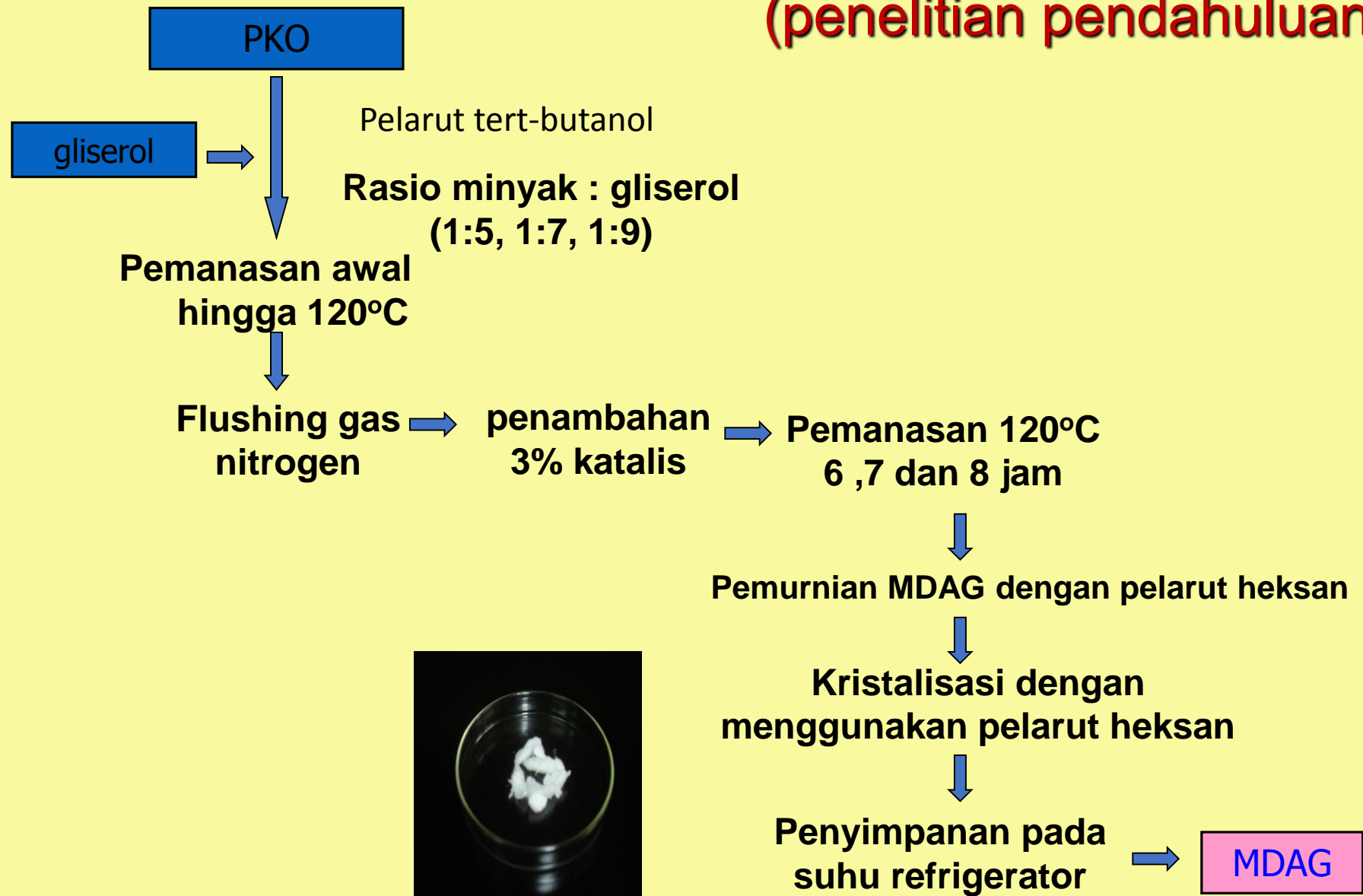
- Bahan
 - : Minyak Inti Sawit (PKO)
 - Gliserol
 - Natrium Metoksida
 - Pelarut Butanol
 - Heksana

- I Alat
 - : Labu Leher Tiga
 - Kondensor
 - Stirring Hot Plate
 - Magnetic Stirrer
 - TLC Scanner
 - dan Peralatan lainnya



Pembuatan MDAG

(penelitian pendahuluan)





Hasil Analisis Bahan Baku

- Kadar air dalam minyak $\approx 0.1587\%$
- Kadar asam lemak bebas $\approx 0.0858\%$
- Bilangan Peroksida ≈ 4.9884 meq/kg O_2

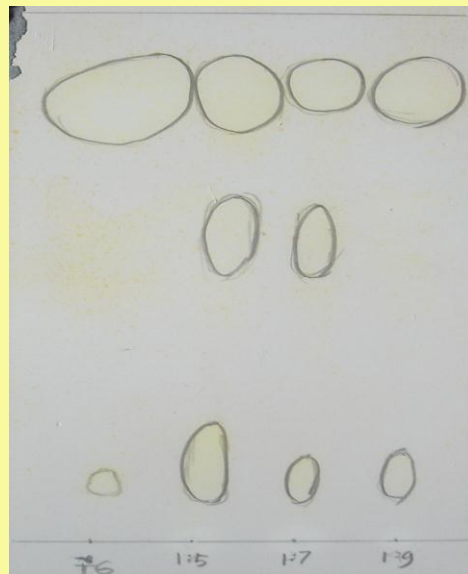
Minyak inti sawit dapat dikatakan memenuhi persyaratan sebagai bahan baku reaksi gliserolisis



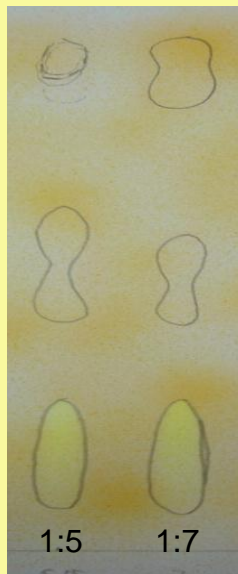
Hasil Penelitian Pendahuluan



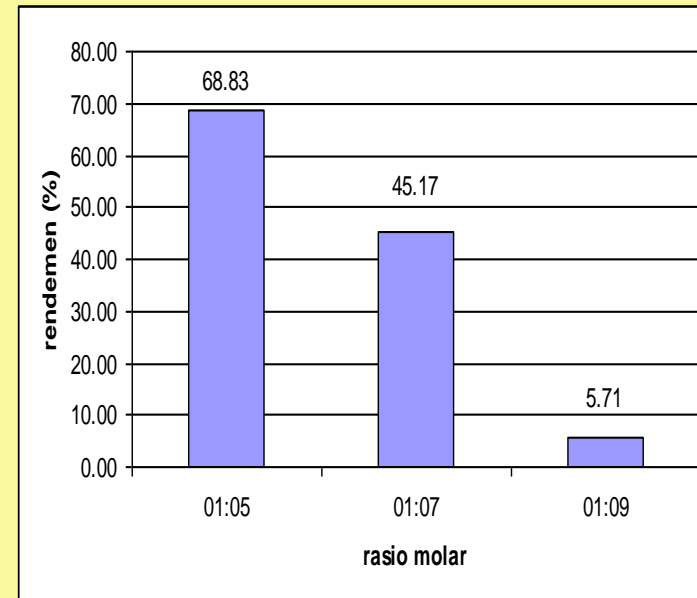
- Penentuan Rasio Substrat (PKO:Gliserol) Terbaik dan suhu reaksi
 - Ditentukan berdasarkan hasil rendemen dan TLC
 - Dipilih rasio substrat 1:5 (kondisi reaksi, waktu 180 menit, katalis 3%)



Suhu reaksi 110°C



Suhu reaksi 120°C





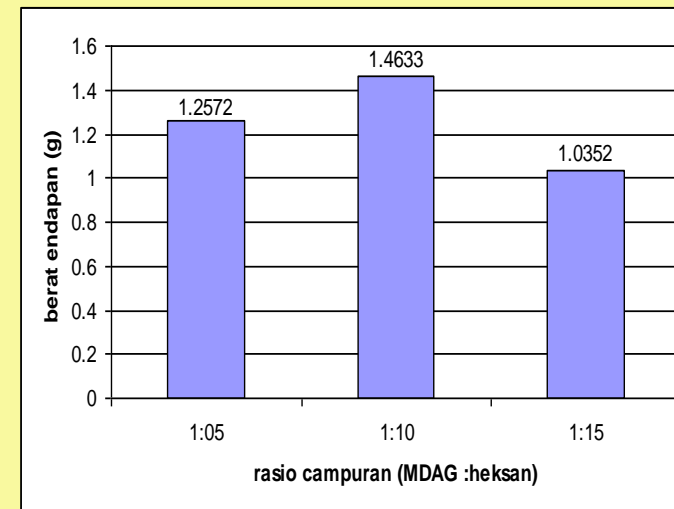
Hasil Penelitian Pendahuluan



- **Penentuan Rasio Pelarut Heksan**

- Ditentukan berdasarkan berat endapan
- Dipilih rasio **1 :10** (camp. MDAG: heksan)

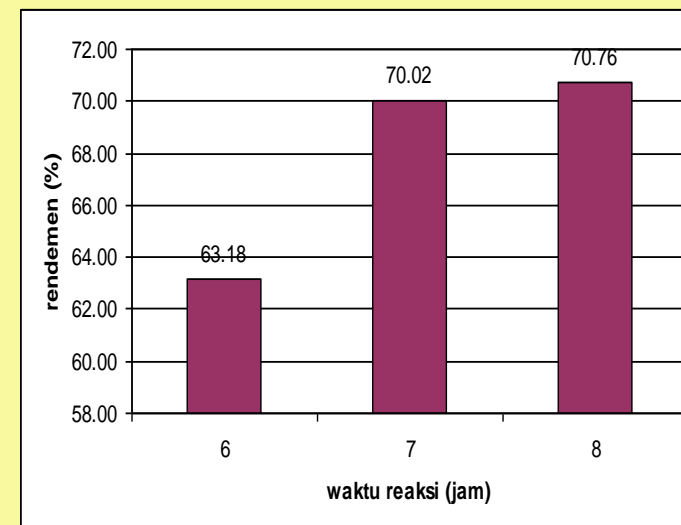
(kondisi reaksi suhu 120°C, waktu 180 menit, katalis 3%)



- **Penentuan waktu reaksi optimum**

- Berdasarkan nilai rendemen tiap reaksi
- Dipilih lama waktu reaksi selama **420 menit** pemanasan

(kondisi reaksi suhu 120°C, katalis 3%)





Hasil Penelitian Utama



Jadi kondisi reaksi yang digunakan sebagai titik tengah pada perlakuan *Central Composite Design* adalah



Suhu reaksi 120°C

Waktu reaksi 420 menit

Konsentrasi katalis 3%





Tabel 1. Perlakuan dan kode perlakuan reaksi gliserolisis

Perlakuan	Kode perlakuan				
	-1,682	-1	0	1	1,682
Suhu (°C)	100	108	120	132	140
Waktu (menit)	300	349	420	491	540
Katalis (%)	1	1,8	3	4,2	5

Sumber : Cochran and Cox (1962)



Tabel 2. Rancangan Percobaan

NO.	Suhu reaksi	Waktu reaksi	Konsentrasi katalis
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1.682	0	0
10	1.682	0	0
11	0	-1.682	0
12	0	1.682	0
13	0	0	-1.682
14	0	0	1.682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0



Hasil Penelitian Utama

Respon Surface Methodology (RSM) digunakan untuk mengetahui hubungan antara variabel respon dengan faktor percobaan.



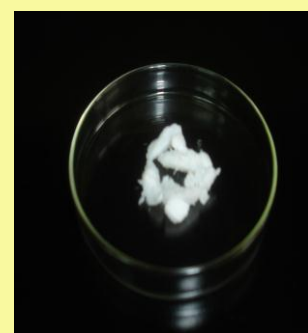
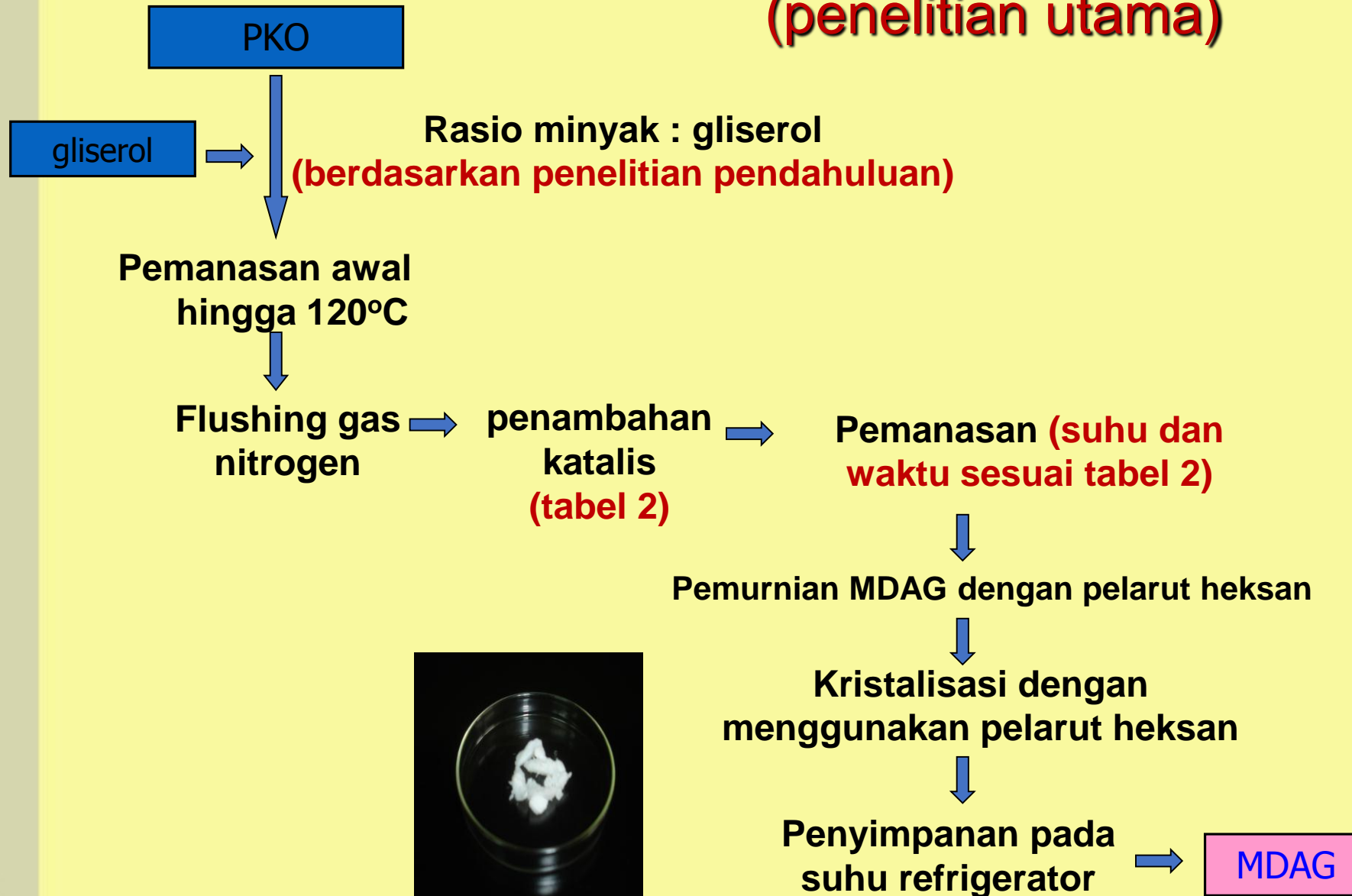
Tujuan yang ingin dicapai

Rendemen yang **tinggi**,
MAG dan **DAG** yang **maksimal**
dan **TAG** yang **minimal**.



Pembuatan MDAG

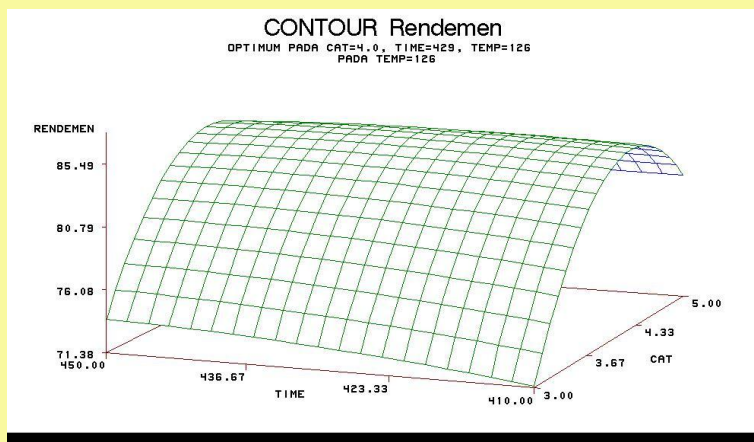
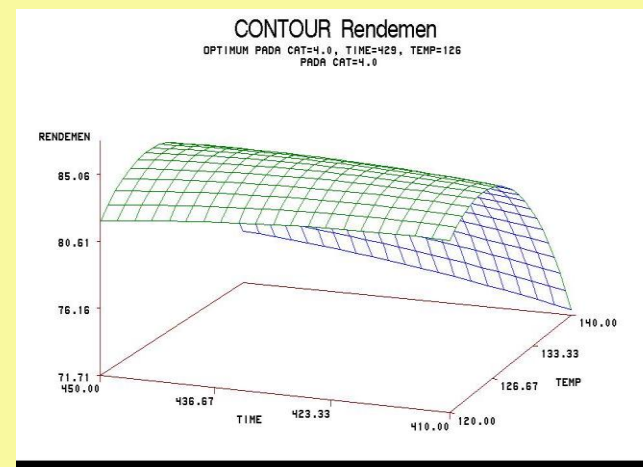
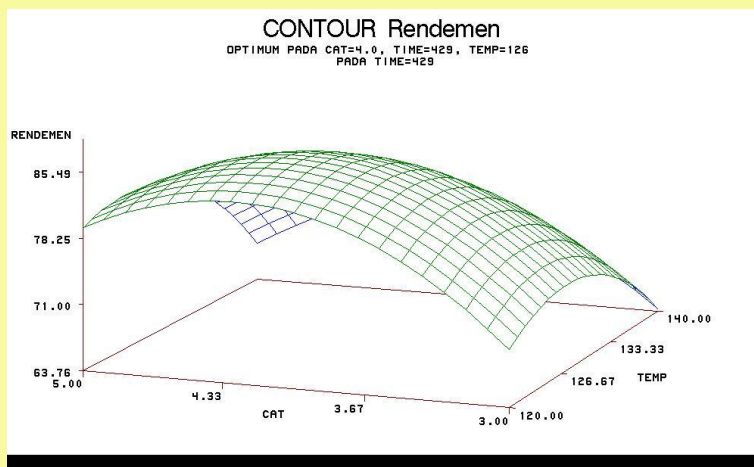
(penelitian utama)





Hasil Penelitian Utama

- Hasil Uji RSM Terhadap Nilai Rendemen



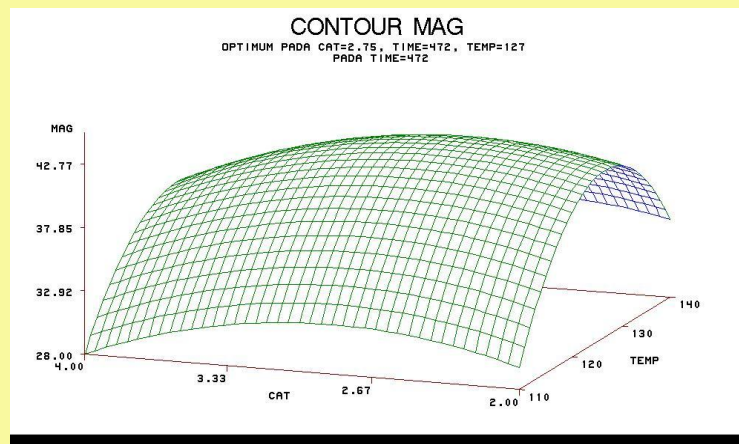
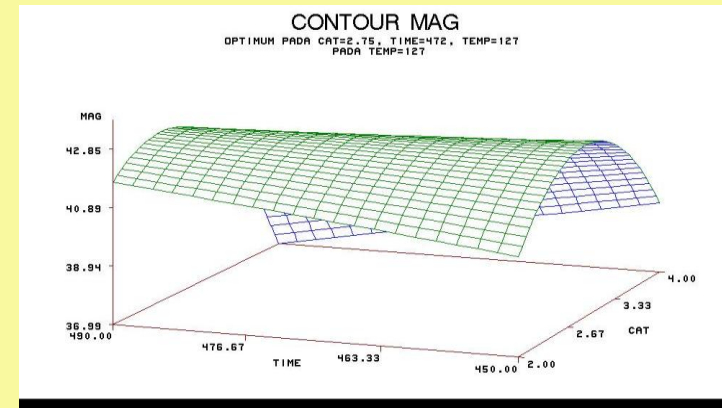
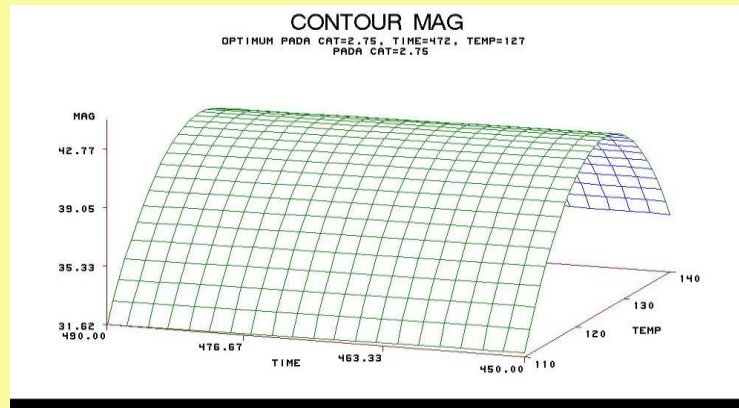
Kondisi optimum suhu
126°C, waktu 429 menit,
katalis 4.2%



Hasil Penelitian Utama



- Hasil Uji RSM Terhadap Fraksi Monoasilgliserol

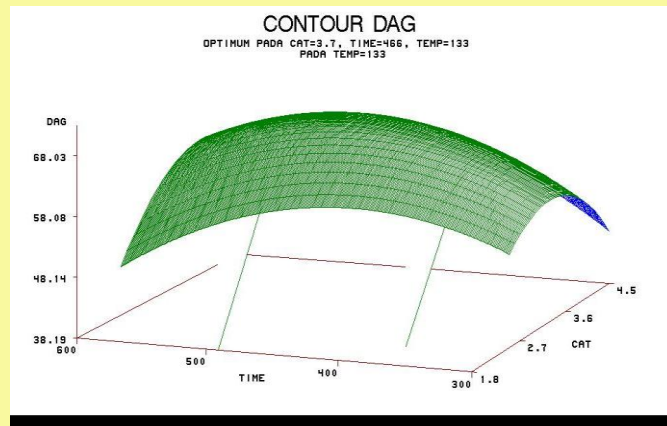
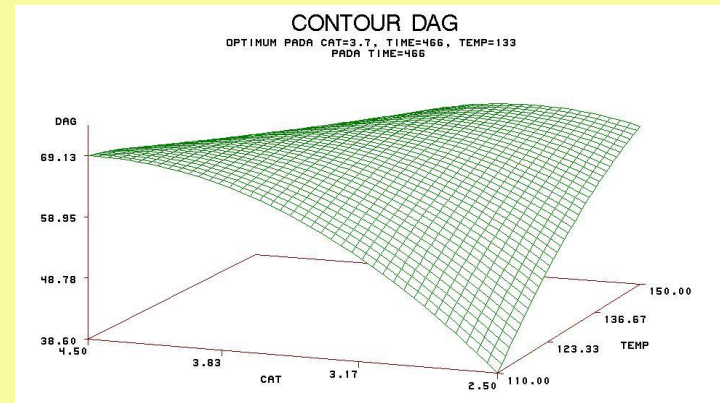
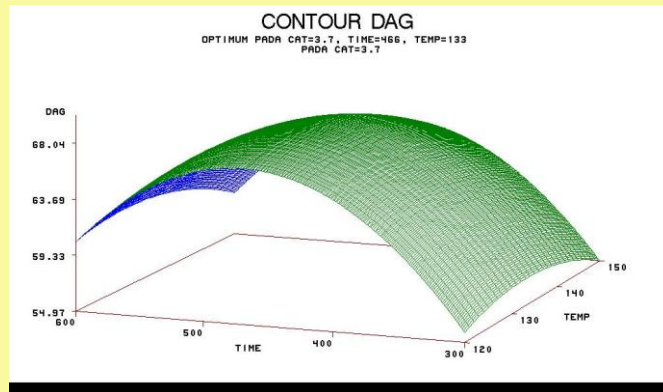


Kondisi optimum suhu
127°C, waktu 472 menit,
katalis 2.75%



Hasil Penelitian Utama

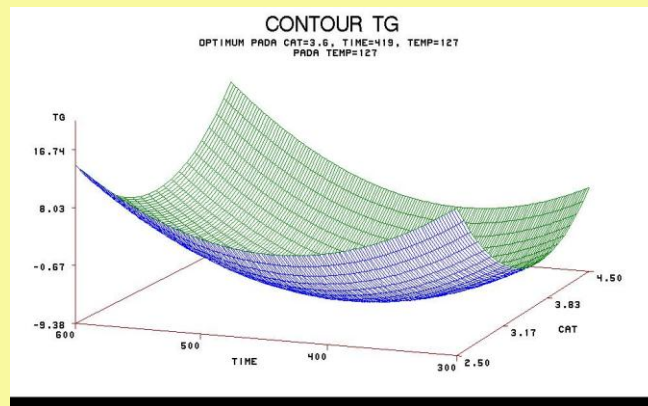
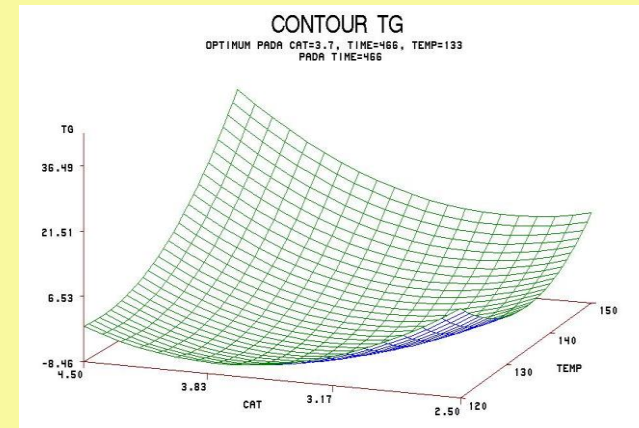
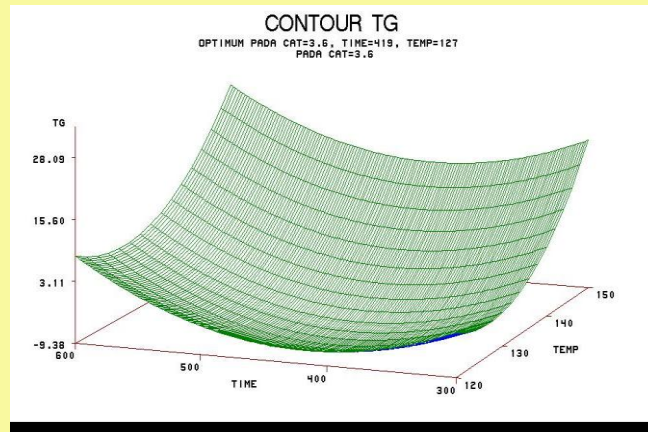
- Hasil Uji RSM Terhadap Fraksi Diasilgliserol



Kondisi optimum suhu
132°C, waktu 466 menit,
katalis 3.67%

Hasil Penelitian Utama

- Hasil Uji RSM Terhadap Fraksi Triasilgliserol



Kondisi optimum suhu
127°C, waktu 419 menit,
katalis 3.6%



Specialty Fats

- *Specialty fats/oils* termasuk jenis produk oleopangan yang saat ini cukup banyak dikembangkan.
- merupakan lemak/minyak yang sengaja didesain dengan sifat fungsional dan nutrisi tertentu.
- Beberapa *specialty fats/oils* yang telah dikembangkan :
 1. *cocoa butter alternatives (CBA)*,
 2. *ice cream coatings*,
 3. *peanut butter stabilizers*,
 4. *vegetable dairy fats*,
 5. *medium-chain triglycerides (MCT)*, dan sebagainya.



Cocoa butter alternatives

- beragam dan banyak jumlahnya.
- dimanfaatkan sebagai alternatif pengganti *cocoa butter* yang harganya relatif mahal
- *Cocoa butter* adalah lemak ideal yang berkontribusi terhadap sifat-sifat tekstural dan sensori yang diinginkan dari produk coklat dan *confectionery*
- mempunyai karakteristik fisik yang unik → pada suhu ruang (kira-kira 26°C ke bawah), *cocoa butter* keras dan rapuh. Ketika dimakan, *cocoa butter* meleleh sempurna di mulut dengan suatu sensasi yang menyenangkan dan menyejukkan.





- Sifat fisik yang unik ini adalah sebagai hasil komposisi trigliserida yang tidak biasa, karena hampir 80% trigliseridanya dalam bentuk *palmitoyl-oleoyl-stearoyl-glycerol (POS)*, *distearoyl-oleoyl-glycerol (SOS)* dan *dipalmitoyl-oleoyl-glycerol (POP)*.



Cocoa Butter Alternative

- diklasifikasikan sebagai *cocoa butter equivalents (CBE)*, *cocoa butter replacers (CBR)* dan *cocoa butter substitutes (CBS)*.
- didasarkan pada tingkat kemiripannya dengan karakteristik *cocoa butter* yang meliputi titik leleh, sifat kristalisasi, profil trigliserida dan sebagainya.

CBE → mempunyai sifat fisikokimia mirip dengan *cocoa butter*, sehingga sangat kompatibel dengan *cocoa butter* pada berbagai rasio.

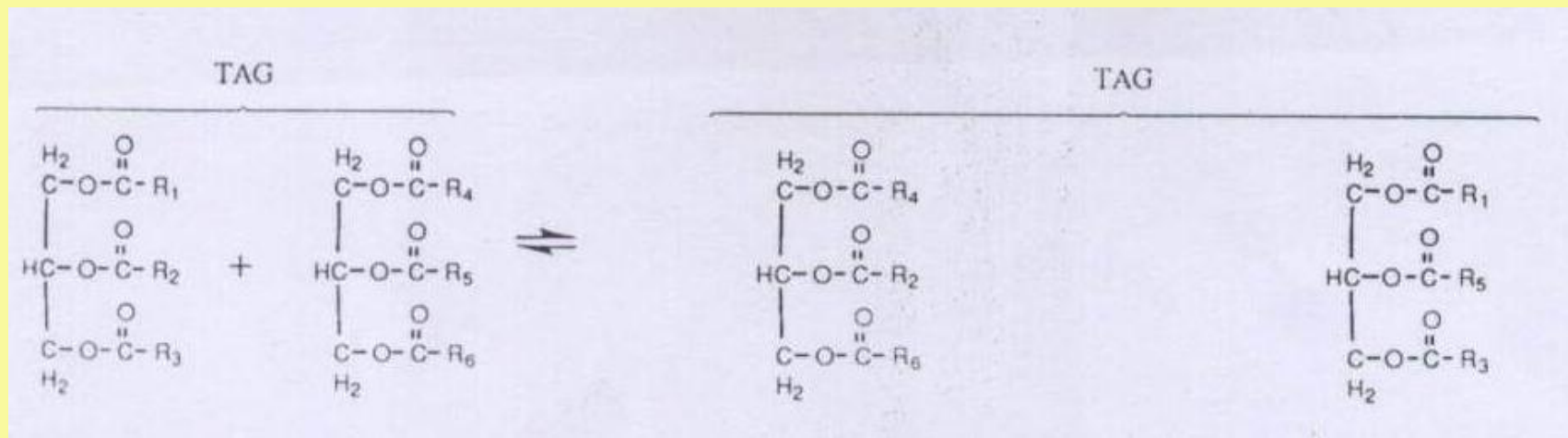
CBR → mempunyai distribusi asam lemak yang mirip dengan *cocoa butter*, tetapi struktur trigliseridanya berbeda, sehingga hanya dalam rasio kecil kompatibel dengan *cocoa butter*.

CBS → sifat kimianya berbeda sama sekali dengan *cocoa butter*, tetapi beberapa sifat fisiknya mirip, sehingga hanya sebagai pensubstitusi *cocoa butter*

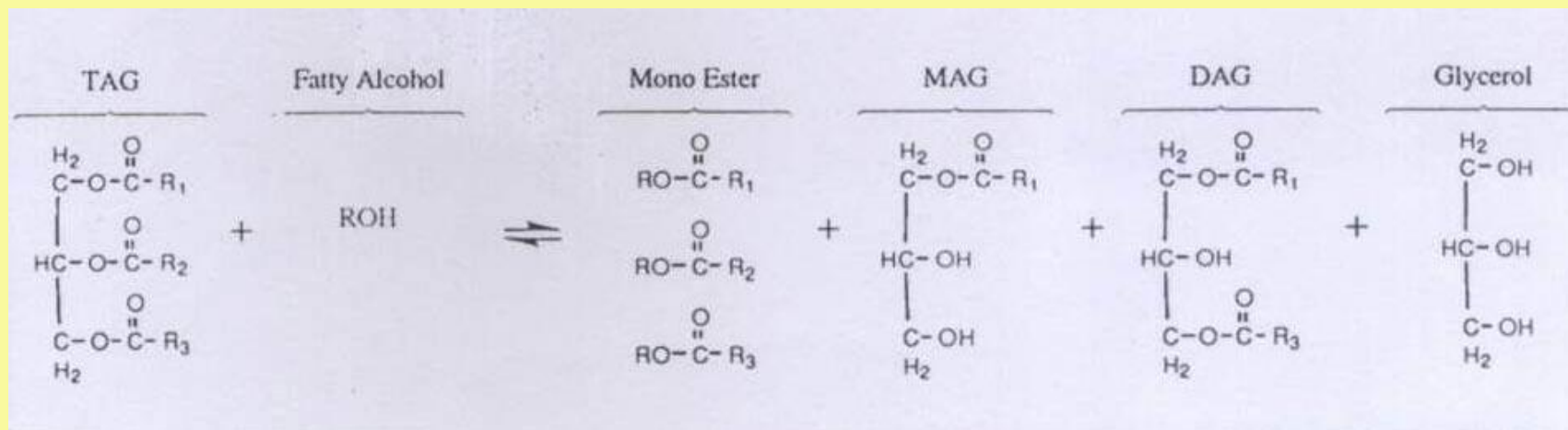


Interesterifikasi

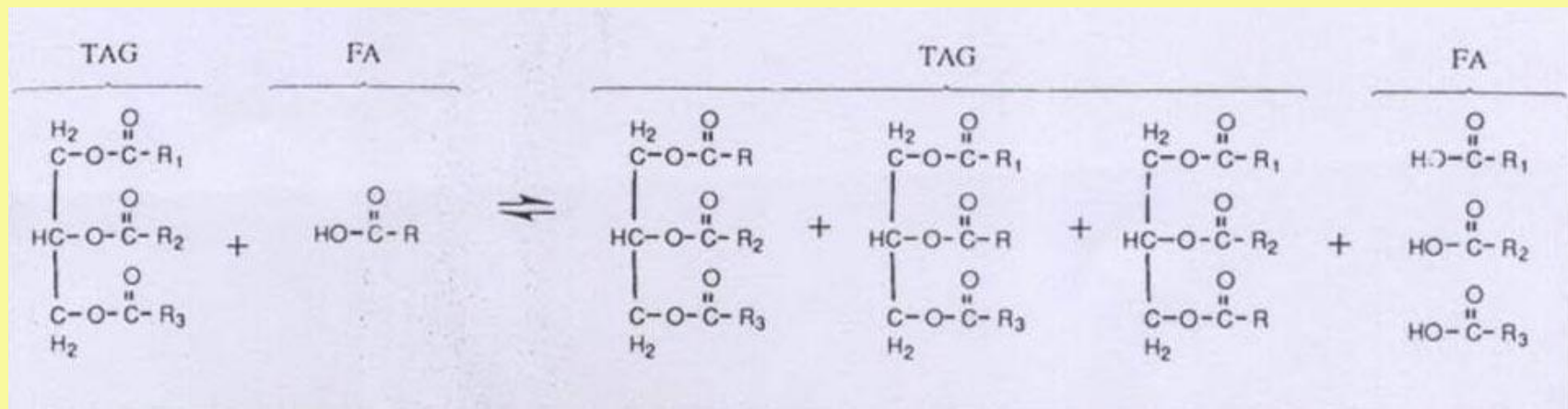
- Modifikasi yang dilakukan dapat berupa fraksinasi, hidrogenasi maupun esterifikasi baik secara kimia maupun enzimatik.
- Penggunaan lipase (triasilgliserol asilhidrolase, EC 3.1.1.3) untuk mengkatalisis reaksi interesterifikasi menawarkan keuntungan tertentu
- Reaksi interesterifikasi → sebagai reaksi dari suatu ester yang menghasilkan satu atau lebih ikatan ester baru. Berdasarkan jenis reaksinya, interesterifikasi dapat dibagi menjadi tiga, yaitu pertukaran ester, alkoholisis dan asidolisis



esterifikasi



alkoholis



asidolisis

