

PELUANG *PALM FATTY ACID DISTILLATE* DARI INDUSTRI MINYAK SAWIT DALAM PEMBUATAN *MONO-DIGLISERIDA*

The Opportunities of Palm Fatty Acid Distillate from Palm Oil Industry in Production of Mono-Diglyceride

KARTIKA OKTA PURNAMA¹, DWI SETYANINGSIH^{1,2}, ERLIZA HAMBALI^{1,2}, dan DARMONO TANIWIRYONO³

¹Teknik Industri Pertanian, IPB University, Bogor, Indonesia

²*Surfactant and Bioenergy Research Center (SBRC) IPB University,*

³PT Nutri Palma Nabati, Bogor

E-mail: kartka.oktapurnama@gmail.com

ABSTRAK

Palm fatty acid distillate (PFAD) merupakan produk samping bernilai rendah yang dihasilkan dari proses deodorisasi pada tahapan *refinery crude palm oil* (CPO) menjadi minyak goreng sawit. Kandungan PFAD yaitu asam lemak bebas (ALB) sebagai komponen utama (>80 %) dan komponen minor berupa karoten (pro-vitamin A), tokoferol dan tokotrienol (vitamin E), sterol, fosfolipid, glikoloid, serta hidrokarbon terpenik dan alifatik. Potensi PFAD dapat digunakan sebagai bahan baku berbagai produk dalam upaya peningkatan nilai tambah industri minyak sawit, seperti sebagai bahan baku dalam sintesis mono-digliserida (MDAG). Produk MDAG merupakan emulsifier yang telah banyak digunakan sebagai pengemulsi dalam industri pangan dan bukan pangan. Emulsifier berfungsi menyatukan dua fase cairan yang berbeda kepolaran sehingga membentuk suatu sistem emulsi. Hal ini disebabkan oleh karena bahan tersebut memiliki sifat hidrofilik dan hidrofobik di dalam senyawanya. Sintesis MDAG dari PFAD dapat dilakukan melalui esterifikasi enzimatis dan kimiawi dengan bantuan katalis. Sintesis MDAG dari PFAD merupakan reaksi yang bersifat *reversible*, sehingga konversi reaktan menjadi produk dalam jumlah tinggi sulit untuk diperoleh. Spesifikasi kemurnian MDAG tentang aditif makanan standar Uni Eropa (UE) tahun 2012. Adapun tantangan dalam produksi MDAG dari PFAD adalah rendemen dan spesifikasi produk MDAG yang dihasilkan relatif rendah, sehingga diperlukan berbagai upaya dalam peningkatan rendemen dan spesifikasi produk MDAG hasil sintesis. Makalah ini mereview tentang proses pengolahan dan karakteristik PFAD serta aplikasinya dalam sintesis MDAG dan berbagai upaya yang dapat dilakukan untuk meningkatkan rendemen dan spesifikasi serta aplikasi MDAG pada berbagai produk untuk dapat diteliti lebih lanjut. Sintesis MDAG secara kimiawi dilanjutkan dengan pemurnian produk hasil

esterifikasi menggunakan metode distilasi molekuler berpeluang untuk dilakukan sebagai upaya dalam meningkatkan rendemen dan spesifikasi produk MDAG sesuai standar.

Kata kunci: karakterisasi, mono-digliserida, *palm fatty acid distillate*, rendemen

ABSTRACT

Palm fatty acid distillate (PFAD) is a low-value by-product produced from the deodorization process at the refinery crude palm oil (CPO) stage to become palm cooking oil. PFAD contains free fatty acids (ALB) as the primary (> 80%) and minor components in the form of carotene (pro-vitamin A), tocopherols, and tocotrienols (vitamin E), sterols, phospholipids, glycoloid, as well as terpenic and aliphatic hydrocarbons. PFAD can be used as a raw material for various products to increase the added value of the palm oil industry, such as a raw material in the synthesis of mono-diacylglyceride (MDAG). MDAG is an emulsifier that has been widely used as an emulsifier in the food and non-food industries. An emulsifier is a material that can unite two liquid phases with different polarities to form an emulsion system. This is because the material has both hydrophilic and hydrophobic properties as well as in its compounds. The synthesis of MDAG from PFAD can be carried out through enzymatic and chemical esterification with the help of a catalyst. The synthesis of MDAG from PFAD is a reversible reaction, so the conversion of reactants into products in high amounts is difficult to obtain. MDAG product purity specifications are following on European Union (EU) standard food additives in 2012. The challenge in MDAG production from PFAD is that the output and specifications of MDAG products are still relatively low so that various efforts are needed to increase the yield and specifications of synthesized MDAG products. This paper reviews the processing

and characteristics of PFAD and its application in the synthesis of MDAG and the various efforts that can be made to improve the yield and specifications and the application of MDAG to multiple products for further research. Chemical synthesis of MDAG with a continuous process followed by purification of esterified products using the molecular distillation method has the opportunity to be done as an effort to increase the yield and specifications of MDAG products according to standards.

Keywords: characteristic, mono-diglyceride, palm fatty acid distillate, yield

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara produsen minyak sawit terbesar di dunia dengan kontribusi sekitar 54% dari total produksi minyak sawit pada tahun 2016 (Handojo *et al.* 2018). Minyak sawit merupakan komoditas perkebunan penting bagi Indonesia untuk keperluan domestik dan internasional. Produksi *crude palm oil*/CPO Indonesia tercatat sebesar 42,9 juta ton di tahun 2018, yang meningkat sebesar 11,8% dalam empat tahun terakhir (Ditjenbun 2019). Minyak sawit terutama diolah menjadi produk pangan berupa minyak goreng dan bukan pangan berupa biodiesel (Harahap *et al.* 2018). Minyak sawit memiliki komponen utama gliserida dan komponen minor selain gliserida, termasuk asam lemak bebas (ALB). Minyak sawit mengandung monogliserida dan digliserida masing-masing sebesar 0,21-0,34% dan 5,3-7,7% (Estiasih and Ahmadi. 2018). Komponen minor dalam minyak sawit sekitar 1% berupa karotenoid, vitamin E (tokoferol dan tokotrienol), sterol, fosfolipid, glikoloid, dan hidrokarbon terpenik dan alifatik, mempengaruhi stabilitas dan nutrisi minyak sawit (Posada *et al.* 2007). Asam lemak utama pada minyak sawit meliputi asam palmitat (40,9-47,5%), asam oleat (36,4- 41,2%) dan asam linoleat (9,2-11,6%). Fraksinasi minyak sawit menghasilkan fraksi cair/*palm olein* (kaya asam lemak tak jenuh) dan fraksi padat/*palm stearin* (kaya akan asam lemak jenuh) (Hasibuan 2012; Estiasih and Ahmadi. 2018).

Minyak goreng sawit diperoleh dari proses pemurnian *crude palm oil* (CPO) (Hasibuan dan Siahaan. 2014). Pemurnian minyak sawit dapat

dilakukan dengan cara fisika atau kimia. Pada pemurnian fisika, ALB dihilangkan dengan destilasi, sedangkan pada pemurnian kimia, ALB dihilangkan dengan netralisasi menggunakan alkali (Chang *et al.* 2016). Pemurnian minyak sawit menjadi minyak goreng dilakukan melalui beberapa tahapan meliputi penghilangan gum/*degumming*, netralisasi, pemucatan/*bleaching*, dan penghilangan bau/doedorisasi (Hasibuan. 2012; Setyaningsih *et al.* 2018). Produk yang dihasilkan dari proses pemurnian minyak sawit terdiri dari 4,6% *palm fatty acid distillate* (PFAD) (Hambali *et al.* 2019a) dan 95% minyak sawit terafinasi (*refined bleached deodorized palm oil*, RBDPO) (Handojo *et al.* 2018; Setyaningsih *et al.* 2018). Chang *et al.* (2016) menyatakan bahwa jumlah PFAD yang dihasilkan sangat tergantung pada kadar ALB dalam minyak sawit.

Produk PFAD berwarna kecoklatan, berbentuk padat pada suhu kamar dan tidak dapat dikonsumsi langsung (Chin *et al.* 2012; Malvade and Satpute. 2013) karena mengandung kadar ALB tinggi (Malvade and Satpute. 2013; Lokman *et al.* 2015). Komponen penyusun PFAD adalah ALB, produk oksidasi lemak, dan beberapa senyawa lain seperti tokoferol, tokotrienol, fitosterol, dan squalene (Beng *et al.* 2012; Lokman *et al.* 2015; Setyaningsih *et al.* 2018). Komposisi PFAD bervariasi dan tergantung pada kualitas CPO dan kondisi proses pemurnian. Asam lemak dominan dalam PFAD yaitu asam palmitat dan asam oleat (Chang *et al.* 2016).

Produk PFAD berpotensi untuk digunakan sebagai bahan baku pada berbagai industri (Simasatitkul and Arpornwichanop. 2017; Akinfalabi *et al.* 2017; Fernandes *et al.* 2018), diantaranya, untuk pembuatan sabun, pakan, dan oleokimia (Setyaningsih *et al.* 2018), bahan bakar pembangkit listrik dan boiler (Chin *et al.* 2012; Wan *et al.* 2015), *fatty acid methyl ester* (FAME) atau biodiesel (Laosiripojana *et al.* 2010; Yelmida *et al.* 2012; Shuit and Tan. 2014; Kapor *et al.* 2016; Syazwani *et al.* 2019; Kanjaikaew *et al.* 2018; Jumaah *et al.* 2017; Ibrahim *et al.* 2019), biolubrikan (Golshokouh *et al.* 2014; Salleh *et al.* 2017; Fernandes *et al.* 2018; Jumaah *et al.* 2017), dan sumber energi *biodegradable* (Al-Jaberi *et al.* 2017; Boonrod *et al.* 2016). Penggunaan PFAD

dapat meningkatkan nilai tambah dan manfaat bagi industri minyak sawit (Handojo *et al.* 2018).

Pemanfaatan PFAD yaitu dapat digunakan sebagai sumber vitamin E, squalene dan fitosterol untuk bidang farmasi dan kosmetik (Ping *and* Yusof. 2009; Beng *et al.* 2012; Lokman *et al.* 2016; Jumaah *et al.* 2017). Vitamin E, squalene dan fitosterol merupakan produk bernilai tambah yang berpotensi untuk industri produk-produk yang mengandung zat gizi tertentu, suplemen makanan dan produk herbal, bisa berupa diet khusus dan makanan olahan seperti sereal, sup maupun minuman (Top. 2010). PFAD telah digunakan sebagai suplemen pada diet hewan sapi (Elliott *et al.* 1996). Handojo *et al.* (2018) membuat sabun kalsium dari PFAD yang digunakan sebagai suplemen lemak untuk ruminansia karena mengandung lemak dan kalsium yang tinggi.

Potensi PFAD juga dapat digunakan sebagai bahan baku dalam sintesis mono- digliserida (MDAG) yang merupakan salah satu jenis emulsifier yang banyak digunakan dalam industri pangan dan bukan pangan. Untuk memperoleh spesifikasi produk MDAG yang baik, seperti dalam aturan Uni Eropa pada Lampiran II dan Lampiran III Peraturan (EC) No 1333/2008 tentang aditif makanan standar Uni Eropa (UE) tahun 2012 (memiliki kadar mono- dan di ester minimal 70%, total gliserol 16-33%, kadar gliserol bebas maksimal 7%, bilangan asam maksimal 6% dan kadar air maksimal 2%), telah dilakukan pemurnian produk MDAG oleh Compton *et al.* 2008; Setyaningsih *et al.* 2015; Mujdalipah *et al.* 2016; Solaesa *et al.* 2016; Setyaningsih *et al.* 2018; dan Zhang *et al.* 2018. Namun, dalam sintesis dan pemurnian MDAG hasil sintesis tersebut masih diperoleh rendemen produk MDAG yang relatif rendah, sehingga diperlukan berbagai upaya dalam peningkatan rendemen produk MDAG hasil sintesis yang sesuai dengan spesifikasi. Tujuan makalah ini adalah mereview beberapa kajian mengenai proses pengolahan, karakteristik dan aplikasi PFAD dalam sintesis MDAG dan pemurnian produk MDAG hasil sintesis sebagai upaya peningkatan rendemen MDAG dan pemanfaatannya pada berbagai produk.

PENGOLAHAN DAN KARAKTERISTIK PFAD

Produk PFAD dihasilkan di industri minyak goreng sawit dari proses pemurnian minyak sawit melalui tahapan penghilangan gum/*degumming*, pemucatan/*bleaching* dan penghilangan bau/*deodorisasi*. *Degumming* merupakan proses penghilangan gum dan komponen-komponen yang tidak diinginkan dari minyak dengan penambahan asam fosfat (H_3PO_4) pada temperatur tertentu. *Bleaching* merupakan tahapan penghilangan warna dengan bahan pemucat, seperti *bleaching earth*. Deodorisasi adalah tahap penghilangan bau dan asam lemak bebas (ALB) dengan menguapkan komponen *volatile* penyebab bau pada minyak melalui pemanasan (Basiron *et al.* 2000; Kantama *et al.* 2015). Netralisasi/*deasidifikasi* uap merupakan proses pemurnian transfer massa berdasarkan perbedaan volatilitas minyak dan ALB pada suhu tinggi dengan tekanan rendah. Kondisi proses netralisasi/*deasidifikasi* sangat mempengaruhi peningkatan volatilisasi asilgliserol (Sampaio *et al.* 2011).

Pada pemurnian secara fisika, residu asam lemak, aldehida dan keton sebagai komponen penyebab bau dan rasa dihilangkan dengan distilasi uap pada kondisi vakum (tekanan/ P kurang dari 10 torr atau 10 mmHg) dalam proses penghilangan bau/*deodorisasi*. Uap asam lemak yang meninggalkan bahan, dikondensasi dan didinginkan kemudian disimpan dalam tangki, sebagai PFAD, yang berwarna coklat muda berwujud padat pada suhu kamar dan akan meleleh menjadi cairan coklat pada suhu lebih tinggi (Ping *and* Yusof. 2009). Hasil yang diperoleh dari destilasi pada proses penghilangan bau/ *deodorisasi* minyak nabati (Tabel 1) mengandung ALB, sterol, tokoferol, ester sterol, hidrokarbon dan produk hasil pemecahan asam lemak, aldehida, keton dan asilgliserol (Martins *et al.* 2006; Posada *et al.* 2007; Ping *and* Yusof. 2009; Laisiripojana *et al.* 2010; Chang *et al.* 2016; Al-Jaberi *et al.* 2017; Akinfalabi *et al.* 2017). PFAD secara alami juga mengandung komponen gliserida parsial dalam jumlah kecil berupa monogliserida dan digliserida (Tabel 2).

Tabel 1. Komposisi PFAD

Komposisi	% berat
Asam lemak bebas	81,7
Gliserol	14,4
Vitamin E	0,5
Squalen	0,8
Sterol	0,4
Lainnya	2,2

Sumber: Top. 2010

Tabel 2. Kandungan gliserida parsial dalam PFAD

Gliserida parsial	% berat
1-monoasilgliserol	0,36
1,2-diasilgliserol	0,39
1,3-diasilgliserol	1,85

Sumber: Ping and Yusof. 2009

Produk PFAD memiliki karakteristik fisikokimia dengan bilangan iod, kadar ALB, massa, titer, kadar air, bilangan asam, bilangan hidroksil, berat jenis, warna, dan komposisi asam lemak, serta kandungan asam lemak jenuh dan tak jenuh disajikan pada Tabel 3 (Ping and Yusof. 2009; Top. 2010; Jumaah *et al.* 2017). PFAD terdiri dari ALB dengan tingkat oksidasi rendah yang ditunjukkan oleh nilai peroksida 1-10 meq/kg dan nilai anisidin 6-31 meq/kg (Estiasih *et al.* 2013).

Tabel 3. Karakteristik fisika kimia PFAD

Parameter	Ping and Yusof. 2009	Top. 2010	Jumaah <i>et al.</i> 2017
Bilangan Iodin (g/100 g)	54,95	46,5	52,625
Asam lemak bebas/ ALB (Palmitat, %)	86,65	83,3	84,625
Massa konvensional per volum pada 50 °C (kg/liter)	0,8712	0,8725	0,8725
Titer (°C)	46,5	-	-
Kadar air (%)	0,157	0,092	0,555
Bilangan penyabunan (mg KOH/g sampel)	207,25	204	209,085
Bahan yang tidak tersabunkan (%)	1,605	2,03	1,625
Bilangan asam (mg/g)	-	-	160,325
Bilangan hidroxil (mg/g)	-	-	47
Berat jenis (g/ml)	-	-	0,87
Warna pada 28°C	-	-	Kekuningan
Viskositas (40°C) cSt	-	-	28,75
Komposisi asam lemak (% berat) :			
Asam laurat (C12:0)	0,43	0,2	0,4
Asam miristat (C14:0)	1,2	1,2	1,15
Asam palmitat (C16:0)	47,35	46,05	47,45
Asam stearat (C18:0)	4,3	4,5	3,5
Asam oleat (C18:1)	36,45	36,9	37,05
Asam linoleat (C18:2)	8,965	9,6	9,35
Asam linolenat (C18:3)	0,355	0,47	-
Σ Asam lemak jenuh	53,28	51,95	52,65
Σ Asam lemak tak jenuh	45,415	46,97	46,4

Sumber : Ping and Yusof. 2009; Top. 2010; Jumaah *et al.* 2017

Asam palmitat merupakan asam lemak jenuh dominan dengan jumlah berkisar 46,05-47,45%, sedangkan asam oleat adalah asam lemak tak jenuh utama sebesar 36,45-37,05% (Ping and Yusof. 2009; Top. 2010; Jumaah *et al.* 2017), kandungan bioaktif berupa vitamin E 60-200 ppm, pitosterol 400-7500 ppm dan squalene 400-2800 ppm (Chang *et al.* 2016; Estiasih *et al.* 2013). Vitamin E didominasi oleh tokotrienol dimana γ -tokotrienol sebagai vitamin E utama, diikuti oleh α dan δ tokotrienol.

SINTESIS MDAG BERBAHAN PFAD

Produk MDAG dikategorikan sebagai surfaktan (*surface active agent*) non-ionik karena mengandung gugus hidrofobik asil panjang dan gugus hidrofilik. Surfaktan adalah suatu zat yang memiliki kemampuan untuk menurunkan tegangan permukaan (*surface tension*) suatu medium dan menurunkan tegangan antarmuka (*interfacial tension*) antar dua fasa yang berbeda derajat polaritas (Hambali *et al.* 2019b). Peran MDAG dalam industri makanan sebagai pengemulsi, antimikroba, antioksidan dan anti-aterosklerotik dalam industri farmasi. Produk MDAG dapat disintesis melalui proses hidrolisis, gliserolisis, dan esterifikasi. Hidrolisis

Tabel 4 Sintesis MDAG dari PFAD

Parameter	Chong <i>et al.</i> 2006	Melwita <i>et al.</i> 2015	Rumondang <i>et al.</i> 2016	Sudibyo <i>et al.</i> 2016	Setyaningsih <i>et al.</i> 2018
Suhu (°C)	65	70	150 & 160	200	150, 160 dan 170
Waktu reaksi (menit)	120	180	75		45, 60, 75
Rasio PFAD: Gliserol	-	1:6	1:2	1:3	1:3, 1:4, 1:5 dan 1:6
Jenis katalis	RBL (<i>rice bran lipase</i>)	NaOH anhidrat	<i>Methyl ester sulfonic acid</i> (MESA)	Tulsion 42 SM	MESA
Jumlah katalis (% berat)	-	4	1,5	3	1,5; 2; 2,5
Derajat esterifikasi (%)	61	-	-	-	-
pH		-	-	-	3
Bilangan asam (mg KOH/g sampel)	23,18	-	-	-	-
Titik leleh (°C)	57	-	-	-	57
Kadar ALB (%)	-	26,44	39 (pada 160 °C)	-	10,6
Rendemen MDAG (%)	-	-	74	-	30,2
Komponen asil gliserol (%):					
- MAG	-	-	-	-	16,21
- DAG	-	-	-	-	31
- TAG	-	-	-	-	-
- ALB	-	-	-	-	10,6
Stabilitas emulsi (%)	-	85,94	72 (pada 160 °C)	-	85,94
Tingkat kecerahan	-	-	82,57	-	-
Karakter fisik		Agak padat, kering, putih kecoklatan	Warna cerah dan tidak berminyak	Warna cerah, tidak berminyak	Kering, putih kecoklatan

Keterangan : PFAD = *palm fatty acid distillate*, ALB = asam lemak bebas, MDAG = mono- diasil gliserol, MAG = monoasil gliserol, DAG = diasil gliserol, TAG = triasil gliserol

merupakan proses pembentukan gliserol dan ALB melalui pemecahan molekul minyak atau lemak dengan air, yang umumnya melibatkan aktivitas enzim dan mikroba (Fernandes *et al.* 2018). Gliserolisis adalah proses transesterifikasi minyak dengan gliserol menggunakan katalis kimia atau enzim (Melwita *et al.* 2015; Nitbani *et al.* 2015). Sintesis MDAG juga dapat dilakukan melalui reaksi transesterifikasi gliserol dengan ester asam lemak, reaksi alkoholisis minyak dan lemak, esterifikasi asam lemak bebas dan gliserol, reaksi transesterifikasi ester asam lemak dan esterifikasi asam lemak bebas dengan senyawa gliserol (Nitbani *et al.* 2015). Sintesis MDAG dari PFAD dapat dilakukan dengan mereaksikan PFAD dan gliserol menggunakan katalis enzimatik ataupun kimiawi (Tabel 4). Reaksi ini menghasilkan produk reaksi berupa MAG, DAG, TAG dan air (Chong *et al.* 2006; Sudibyo *et al.* 2016).

Sintesis MDAG secara enzimatik

Sintesis MDAG secara enzimatik dilakukan menggunakan enzim sebagai katalis. Enzim yang umum digunakan dalam bentuk amobil (karena memiliki stabilitas yang lebih baik dan dapat digunakan berulang kali). Imobilisasi enzim dapat dilakukan dengan adsorpsi lipase pada matriks makro berpori hidrofobik modifikasi yang akan mengubah struktur enzim dari tertutup menjadi terbuka, yang menyebabkan substrat akan lebih mudah masuk dan mengikat situs aktif (Subroto *et al.* 2018). Enzim lipase dapat digunakan dalam menghasilkan MAG dan DAG (Yang *et al.* 1994; Huang *et al.* 2013). Produksi asilgliserol yang diinginkan dapat dilakukan dengan memperhatikan spesifikasi dari berbagai sumber lipase (Kwon *et al.* 1995). Lipase *monoacylglycerol* (MGL) spesifik untuk monogliserida, tidak menghidrolisis di- dan trigliserida (Imamura and Kitaura. 2000; Sakiyama *et al.* 2001). Chong *et al.* (2006)

melakukan sintesis MDAG dari PFAD menggunakan biokatalis *rice bran lipase* dalam pelarut heksana. Kondisi optimum dicapai pada rasio PFAD: gliserol 10:1 dalam heksana pada suhu reaksi 65 °C, menghasilkan produk esterifikasi sebesar 61%. Komposisi utama dari produk yang diesterifikasi adalah DAG rantai menengah. Watanabe *et al.* (2006) memperoleh bahwa esterifikasi ALB dengan gliserol menggunakan lipase *Penicillium camembertii* menurunkan kadar ALB dalam endapan, meningkatkan kadar MAG dan dapat dilakukan berulang kali untuk memperoleh kadar MAG tinggi dengan ALB rendah.

Sintesis MDAG secara kimiawi

Sintesis MDAG secara kimiawi dilakukan dengan menggunakan katalis kimia. Katalis yang digunakan adalah katalis basa, yaitu NaOH (Melwita *et al.* 2015) untuk gliserolisis minyak dan lemak serta katalis asam seperti *methyl ester sulfonic acids* (MESA) (Rumondang 2016; Setyaningsih *et al.* 2018) untuk gliserolisis asam lemak. Konversi ALB sebagai komponen utama PFAD menjadi MAG dapat dilakukan dengan bantuan katalis resin kation asam kuat. Sistem refluks menggunakan xylene sebagai pelarut dapat menghilangkan air pada produk. Mekanisme reaksi melibatkan reaksi samping dari pembentukan DAG dan TAG untuk memperoleh kadar MAG maksimum (Budhijanto and Subagyo 2016). MDAG juga disintesis dari PFAD menggunakan etanol sebagai *co-solvent* (Melwita *et al.* 2015). Sudibyoto *et al.* (2016) memperoleh bahwa kondisi optimal untuk memperoleh MAG kadar tinggi adalah pada temperatur 200 °C, rasio mol gliserol:PFAD 3:1 dengan penambahan katalis sebesar 3 % berat. Rumondang *et al.* (2016) melakukan sintesis MDAG dari PFAD menggunakan katalis MESA sebanyak 1.5 % selama 75 menit pada suhu 150 °C. Sintesis ini menghasilkan rendemen yang tinggi (74 %) serta karakteristik fisik berwarna cerah dan tidak berminyak.

Faktor-Faktor yang mempengaruhi Sintesis MDAG

Esterifikasi gliserol dan ALB menghasilkan komponen senyawa berupa MAG, DAG, TAG dan air. Reaksi ini bersifat *reversible*, dimana gliserol bereaksi dengan ALB akan membentuk komponen MAG dan air, MAG bereaksi dengan ALB akan membentuk komponen DAG dan air, DAG bereaksi dengan ALB akan membentuk TAG dan air. Keberadaan air dalam produk reaksi, akan menghidrolisis komponen TAG menjadi ALB kembali. Sehingga, untuk memperoleh produk reaksi berupa MDAG (yang terdiri dari MAG dan DAG) dengan konsentrasi tinggi perlu benar-benar mendapat perhatian dalam pengontrolan kondisi proses reaksi.

Rasio bahan baku PFAD:gliserol, jenis dan jumlah katalis, suhu, dan waktu reaksi, merupakan parameter penting dalam sintesis MDAG dari PFAD (Rumondang *et al.* 2016; Melwita *et al.* 2015; Sampaio *et al.* 2011). Sintesis MDAG melalui esterifikasi gliserol dan asam lemak diperoleh pada suhu lebih rendah dan waktu reaksi yang lebih singkat (Setyaningsih *et al.* 2018). Sintesis MDAG dari PFAD dan gliserol menggunakan katalis MESA pada rentang perlakuan rasio bahan baku PFAD:gliserol 1:3, 1:4, 1:5, dan 1:6, konsentrasi katalis 1,5; 2; dan 2,5 % pada suhu 150, 160, dan 170°C, dengan waktu reaksi 45, 60, dan 75 menit, diperoleh kondisi proses terbaik pada rasio bahan baku PFAD:gliserol 1:3, konsentrasi katalis 1,5%, suhu reaksi 150°C, dan waktu reaksi 75 menit (Setyaningsih *et al.* 2018).

PEMURNIAN MDAG BERBAHAN PFAD

Produk MDAG hasil sintesis, umumnya masih mengandung komponen ALB dan TAG yang cukup tinggi. Kedua komponen ini akan mengurangi kinerja MDAG sebagai pengemulsi, sehingga diperlukan proses pemurnian untuk mengurangi jumlah ALB dan TAG dalam produk (Mujdalipah *et al.* 2016). Penghilangan fraksi ALB dan TAG dapat dilakukan melalui pemurnian dengan beberapa metode seperti penyabunan (reaksi asam lemak oleh basa kuat), kombinasi ekstraksi pelarut dan penyabunan, serta molekuler destilasi.

Tabel 5. Pemurnian MDAG

Parameter	Zhang <i>et al.</i> 2018	Setyaningsih <i>et al.</i> 2018	Solaesa <i>et al.</i> 2016	Mujdalipah <i>et al.</i> 2016	Setyaningsih <i>et al.</i> 2015	Compton <i>et al.</i> 2008
Metode	Ekstraksi pelarut dan kristalisasi dibandingkan dengan molekular distillation (MD)	Ekstraksi pelarut dan kristalisasi	Molekular distillation (MD)	Ekstraksi pelarut	Saponifikasi dan ekstraksi pelarut	Molekular distillation (MD) and liquid CO ₂ ekstraksi (LE)
Bahan	Asetonitril dan heksana	Heksana	-	Heksana	NaOH, etanol:air	CO ₂
Variasi	MD suhu 125, 135 dan 150 °C	-	Suhu distilasi evaporator tahap 1 sebesar 110 °C, ditingkatkan menjadi 155 °C	Rasio heksana : gliserol = 1:1, 1:2, 1:3	-	120, 140, 160, 200 dan 240 °C
Kondisi bahan terbaik	MD suhu 150 °C	-	Sistem (vakum 10 ⁻³ mbar, laju umpan 1.0 mL/min)	Rasio heksana : gliserol = 1:2	-	MD pada 220 °C menghilangkan FAPE sebagai byproduct sebesar 77 %, sedangkan LE menghilangkan FAPE sebesar 96 %
Rendemen	81,13 dan 74,29 % PUFA dalam 2-MAG (kadar 2-MAG>90 %) menggunakan ekstraksi pelarut asetonitril dan heksana MD menghasilkan 72 % PUFA tetapi kadar 2-MAG menurun menjadi 69,81 %	39,68 %	Distillate dengan kemurnian 91% dan 94% recovery keseluruhan MAG	28,5 %	6,64 %	MD menyebabkan terjadinya migrasi asil 1,2-DG menjadi 1,3-DG, sedangkan LE tidak.
Karakteristik produk	-	pH 6; stabilitas emulsi 72 % selama 12 jam; kadar ALB 13,62 %; titik leleh 52 °C;	-	Surface tension 72,00 menjadi 31,80 dynes/cm, kadar gliserol bebas 2,40 %.	Nilai pH 8; kadar ALB 15,94 %, stabilitas emulsi 63,7; kadar abu 1,91 %; kadar gliserol bebas dan terikat sebesar 0,03 dan 0,35 %.	-
Tekstur	-	Berwarna putih Kering, dan tidak berbau.	-	-	Putih, bubuk dan tidak lengket, tidak berbau	-

Pemurnian MDAG hasil sintesis dengan metode fraksinasi pelarut dan penyabunan menggunakan NaOH dan ekstraksi menggunakan etanol-air menghasilkan MDAG menyerupai karakteristik produk komersial. Rendemen MDAG diperoleh sebesar 39,68 %, pH 6, stabilitas emulsi 72 %, dilakukan selama 12 jam, kadar ALB 13,62 %, titik leleh 52 °C, berwarna putih, tekstur kering, dan tidak berbau (Setyaningsih *et al.* 2015; Setyaningsih *et al.* 2018).

Pemurnian MDAG juga dapat dilakukan dengan metode ekstraksi pelarut-penyabunan. Setelah proses penyabunan, dilanjutkan proses kristalisasi dan filtrasi produk. Pada proses

kristalisasi, MAG dapat berperan dalam menghambat kristalisasi 1,3-DAG dan merangsang kristalisasi 1,2-DAG, yang dapat mengkristal dalam bentuk α dan β . Keberadaan dua polimorfik menghasilkan penurunan kekuatan jaringan kristal (Tavernier *et al.* 2019). Mujdalipah *et al.* (2016) melakukan saponifikasi ALB kemudian ekstraksi menggunakan heksana menghasilkan MDAG dengan rendemen sebesar 28,5 % dengan kadar gliserol bebas sebesar 2,40 %. Produk MDAG yang dihasilkan mampu menurunkan tegangan permukaan dari 72,00 menjadi 31,80 dynes/cm. Tabel 5 merangkum berbagai metode pemurnian MDAG.

Pemurnian juga dapat dilakukan menggunakan destilasi molekuler. Sudibyo *et al.* (2016) membandingkan kemurnian MAG yang dihasilkan dengan menggunakan dua metode yaitu satu kolom distilasi reaktif (reboiler tinggi) dikombinasikan dengan satu kolom distilasi (metode 1) dan satu kolom distilasi reaktif (reboiler moderat) dikombinasikan dengan dua kolom distilasi (metode 2). Penggunaan tekanan vakum menghasilkan produk yang lebih baik dan mencegah retak atau rusak jika dibandingkan pada tekanan atmosfer (1 bar). Tekanan vakum yang digunakan 0,05 bar dengan suhu maksimum sekitar 335 °C dimana tekanan atmosfer mengakibatkan suhu maksimum sekitar 520 °C. Sementara itu, metode 2 menggunakan energi lebih sedikit untuk pemurnian MAG. Solaesa *et al.* (2016) menyatakan bahwa produksi MAG melalui distilasi molekuler menghasilkan MAG sebesar 67 %. Pemurnian MAG kaya asam lemak tak jenuh ganda (*polyunsaturated fatty acid*, PUFA) menggunakan destilasi molekuler juga telah dilakukan oleh Zhang *et al.* (2018). Distilasi molekuler pada suhu moderat (150°C) memberikan konsentrasi PUFA 72 % tetapi menurunkan kadar 2-MAG menjadi 69,81 %. Sementara itu, suhu distilasi tinggi dapat menyebabkan migrasi asil dari isomer 1,2-DAG ke 1,3-DAG (Compton *et al.* 2008).

Dari beberapa metode pemurnian MDAG, distilasi molekuler merupakan metode yang paling efektif menghasilkan produk MAG dengan kondisi proses suhu moderat agar produk yang dihasilkan tidak berubah warna akibat dari paparan suhu tinggi. Namun demikian, teknik distilasi molekuler menggunakan suhu tinggi dan tekanan vakum sehingga membutuhkan peralatan dengan investasi tinggi dan perawatan peralatan yang intensif agar tekanan dan suhu dapat tercapai sesuai dengan kondisi proses yang diinginkan.

TANTANGAN PENGEMBANGAN SINTESIS MDAG DARI PFAD

Tantangan sintesis MDAG dari PFAD dan gliserol adalah rendahnya rendemen dan spesifikasi produk MDAG yang dihasilkan. Sintesis MDAG dari PFAD dan gliserol

merupakan reaksi yang bersifat *reversible*, sehingga konversi reaktan menjadi produk dalam jumlah tinggi sulit untuk diperoleh. Asam lemak bebas sebagai komponen dominan pada PFAD bereaksi dengan gliserol akan menghasilkan MAG, DAG, TAG, dan air. Reaksi ini berlangsung secara terus-menerus, sehingga untuk memperoleh konversi MDAG dalam jumlah tinggi diperlukan berbagai upaya untuk menghentikan reaksi sampai terbentuk komponen MAG dengan kadar tinggi diikuti oleh DAG. Keberadaan TAG akan menurunkan kinerja emulsifier MDAG dan jika terdapat air didalam reaksi, dapat menghidrolisis TAG kembali menjadi ALB dan gliserol. Sehingga diperlukan juga upaya untuk menghilangkan air didalam produk reaksi. Hal ini dapat diatasi dengan melakukan berbagai upaya seperti menggeser kesetimbangan reaksi ke arah terbentuknya produk reaksi, seperti membuat reaktan dalam jumlah berlebih (PFAD:gliserol) dan menghilangkan produk reaksi yang tidak diinginkan, yaitu air, seperti dengan membuat kondisi reaksi vakum.

Peningkatan teknologi proses sintesis MDAG secara kontinu seperti pada produksi biodiesel dengan menggunakan kolom distilasi reaktif/ *reactive distillation* (RD) (Boucher *et al.* 2009; Budiman *et al.* 2009; Unker *et al.* 2010; Souza *et al.* 2017; He *et al.* 2006; Petchsoongsakul *et al.* 2017) juga berpotensi untuk dilakukan dengan berprinsip pada kesetimbangan reaksi. Reaktor RD merupakan reaktor untuk reaksi kimia dan pemisahan dengan sistem distilasi yang berlangsung dalam satu kolom (Souza *et al.* 2017). Prinsip kerja RD berdasarkan pada terbentuknya azeotrop dengan perbedaan berat jenis dan volatilitas komponen yang berada didalam peralatan. Reaksi akan berlangsung didalam kolom reaktif RD, produk reaksi dan reaktan dengan berat jenis rendah dengan volatilitas tinggi akan menguap melalui bagian atas kolom dan terkondensasi keluar dalam bentuk cairan, sehingga akan diperoleh produk atas. Sedangkan produk reaksi dan reaktan dengan berat jenis lebih tinggi dan tidak *volatile* akan turun ke bagian bawah kolom dan diperoleh produk bawah, kemudian reaktan yang tidak bereaksi akan di *reboiler* untuk diumpankan kembali ke

dalam kolom reaktif. Produk reaksi akan terpisah dan masuk ke dalam tangki produk. Pada proses ini reaksi akan berlangsung dalam keadaan *steady state*. Proses produksi secara kontiniu dapat meningkatkan efisiensi biaya produksi MDAG karena mengurangi jumlah peralatan proses dan penggunaan energi.

PELUANG APLIKASI MDAG

Mono- digliserida sebagai emulsifier telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi pangan (Verstringe *et al.* 2014). Aktivitas permukaan tertinggi ditunjukkan oleh MAG dan biasa digunakan sebagai emulsifier hidrofobik dalam berbagai industri pangan, kosmetik dan kimia (Szelag and Zwierzykowsky. 1999). Monogliserida memiliki dua gugus hidroksil dan satu gugus ester asam lemak, sedangkan DAG memiliki satu gugus hidroksil dan dua gugus ester asam lemak serta dua bentuk isomer yaitu 1,2-DAG dan 1,3-DAG (Saber *et al.* 2011a; Voll *et al.* 2013). Digliserida ditemukan sebagai komponen alami dari berbagai minyak dan lemak sekitar 10 % (b/b) dan banyak digunakan dalam formulasi makanan tradisional dan diet untuk obesitas (Chong *et al.* 2006; Saber *et al.* 2011b).

Mono- digliserida merupakan emulsifier yang paling banyak digunakan pada produk pangan maupun bukan pangan, yaitu sekitar 70 % dari total penggunaan emulsifier. Mono- digliserida merupakan jenis pengemulsi dengan status *Generally Recognized as Safe* (GRAS) sehingga aman untuk digunakan (Setyaningsih *et al.* 2018; Silsia *et al.* 2017). Produk emulsifier MDAG memiliki bentuk plastis putih karena persentase asam lemak terbanyak sebagai pembentuk emulsifier adalah asam palmitat yang membentuk struktur kristal lemak beta-prime. Bentuk emulsifier plastis memiliki keunggulan sebagai emulsifier yang dapat digunakan pada berbagai produk. Sebagai stabilisator emulsi, emulsifier MDAG memiliki kinerja yang baik, karena emulsi yang terbentuk sangat stabil pada sistem emulsi air dalam minyak (*water in oil / w/o*). Emulsifier MDAG bersifat lipofilik dan sesuai digunakan sebagai penstabil sistem emulsi, memiliki daya emulsifikasi tinggi dan

baik digunakan pada produk aerasi seperti pada produk *cakes* dan *icing sugar*. Penambahan MAG ke dalam jus apel dapat dilakukan untuk menurunkan persen berat pertumbuhan bakteri dan ragi (Dolezalkova *et al.* 2012).

Mono- digliserida dapat digunakan sebagai emulsifier pada produk margarin, *shortening* (Fu *et al.* 2017), dan produk cokelat (Subroto *et al.* 2018). Mono- digliserida sebagai emulsifier pengganti lesitin dalam pembuatan cokelat memberikan hasil uji organoleptik yang tidak berbeda dalam hal tekstur, rasa dan penampakan produk cokelat (Hasibuan *et al.* 2015). Setyaningsih *et al.* (2015) menyatakan bahwa MDAG dari PFAD dapat ditambahkan sebagai pelumas atau lubrikan dalam adonan beras analog karena dapat mengurangi gaya friksi antara permukaan partikel dalam adonan sehingga produk yang dihasilkan tidak saling lengket. Pada pencampuran MDAG ke dalam formulasi beras analog akan membentuk kompleks *amilosa-lipid* sehingga membuat tekstur adonan menjadi kenyal dan tidak mudah retak atau hancur. Budi dan Puspayana. (2019) menggunakan PFAD sebagai *lubricating agent* pada proses ekstrusi dalam pembuatan beras analog. Produk beras analog yang dihasilkan memiliki sifat organoleptik menurun meliputi atribut aroma, rasa, dan tekstur kecuali untuk atribut warna. Hal ini menunjukkan bahwa MDAG dari PFAD lebih baik digunakan sebagai *lubricating agent* dalam formulasi beras analog dibandingkan dengan penggunaan PFAD secara langsung.

Hernani *et al.* (2016) menggunakan MDAG sebagai bahan pengemulsi dalam pembuatan sosis daging ayam. Produk yang dihasilkan memiliki bau, rasa dan aroma normal, kadar air 29,60 % sampai 36,93 %; kadar abu 1,69 sampai 2,93 %; kadar protein 15,62 sampai 21,59 %; kadar lemak 5,93 sampai 7,16 % dan karbohidrat 33,49 sampai 39,2 %. Warna sosis yang dihasilkan cenderung kuning muda. Nilai kalori dari masing-masing perlakuan berada dalam kisaran 275,82 sampai 294,5 kkal/100g dan hasil uji organoleptik produk sosis disukai oleh panelis.

Selain pada produk pangan, MDAG juga dapat diaplikasikan pada produk bukan pangan. Setyaningsih *et al.* (2018) mengaplikasikan

MDAG dari PFAD sebagai kosmetik lulur/ *body scrub*. Konsentrasi MDAG memberikan pengaruh signifikan terhadap kepadatan produk lulur. Konsentrasi MDAG mempengaruhi ukuran emulsi globula, konsentrasi lebih tinggi akan menghasilkan bentuk globula lebih kecil. Lulur dengan penambahan MDAG dalam produk bersifat stabil dan tidak mengandung logam berat (Hg, Pb, As).

POTENSI EKONOMI PENGEMBANGAN MDAG BERBASIS PFAD DI INDUSTRI PERKEBUNAN KELAPA SAWIT

Pengembangan MDAG berbahan baku PFAD dan gliserol di dalam negeri sangat berpeluang. *Palm fatty acid distillate* merupakan produk samping pada industri minyak goreng kelapa sawit. Sedangkan gliserol juga dapat diperoleh sebagai produk samping pada industri biodiesel. Ditinjau dari sisi ekonomi, harga PFAD sebesar Rp 9 juta/ ton dan jika dikembangkan menjadi MDAG dapat meningkatkan nilai tambah menjadi Rp 50 juta/ ton. Sementara, industri pangan di Indonesia yang menggunakan MDAG sebagai emulsifier umumnya masih mengimpor MDAG tersebut.

Pengguna teknologi produksi MDAG adalah industri-industri minyak sawit yang eksis saat ini atau industri baru yang ingin mengembangkan diversifikasi produk turunan minyak sawit. Bagi industri perkebunan kelapa sawit akan mendapatkan nilai tambah lain yaitu penjualan PFAD tidak harus tergantung pada permintaan luar negeri karena bisa diolah di dalam negeri. Selain itu, industri-industri yang menggunakan MDAG sebagai emulsifier juga dapat menggunakan MDAG dari dalam negeri tanpa harus impor lagi. Produksi MDAG di dalam negeri akan memberikan dampak terhadap stabilitas harga buah sawit sehingga industri perkebunan kelapa sawit baik yang dikelola oleh industri besar maupun petani dapat semakin berkelanjutan.

KESIMPULAN

Produk PFAD merupakan produk samping dari proses pemurnian pada industri pengolahan

crude palm oil (CPO) menjadi minyak goreng sawit melalui tahapan penghilangan gum, pemucatan, dan deodorisasi. Pada proses penghilangan bau/*deodorisasi*, komponen penyebab bau dan rasa berupa residu asam lemak, aldehid dan keton, dihilangkan melalui distilasi uap pada kondisi vakum. Uap asam lemak yang meninggalkan bahan tersebut dikondensasi dan didinginkan kemudian disimpan dalam tangki yang disebut sebagai PFAD yang mengandung gliserida parsial berupa mono- dan digliserida dalam jumlah sedikit. PFAD memiliki karakteristik fisika kimia berupa komposisi asam lemak utama adalah asam palmitat, oleat dan linoleat. Komponen utama PFAD berupa ALB>80% dan komponen lain (berupa vitamin E (tokoferol dan tokotrienol), sterol, fosfolipid, glikoloid, hidrokarbon terpenik dan alifatik).

Palm fatty acid distillate berpotensi digunakan sebagai bahan baku dalam sintesis MDAG, yang merupakan emulsifier pada produk pangan dan bukan pangan. Sintesis MDAG dari PFAD dapat dilakukan melalui gliserolisis secara enzimatis dan kimiawi. Sintesis MDAG dari PFAD dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu rasio PFAD:gliserol, jenis serta jumlah katalis, suhu dan waktu reaksi. Pemurnian MDAG hasil sintesis juga perlu dilakukan untuk memperbaiki karakteristik produk MDAG. Produk MDAG dapat digunakan sebagai emulsifier pada produk pangan seperti margarin, *shortening*, cokelat, beras analog dan lain-lain. Pemanfaatan MDAG juga telah diaplikasikan pada produk bukan pangan, seperti kosmetik berupa *body scrub*/ lulur.

Adapun tantangan dalam sintesis MDAG dari PFAD adalah rendahnya rendemen dan spesifikasi produk MDAG yang dihasilkan. Hal ini dapat diatasi dengan melakukan berbagai upaya berdasarkan prinsip kesetimbangan reaksi, seperti membuat reaktan dalam jumlah berlebih (PFAD:gliserol), meminimalisir produk samping reaksi, yaitu air, dengan membuat kondisi reaksi vakum, serta pengambilan produk reaksi dibarengi pemompaan bahan baku secara simultan untuk menggeser kesetimbangan reaksi kearah produk, sehingga diperoleh konversi tinggi reaktan menjadi produk. Peningkatan

teknologi proses produksi MDAG secara kontinu seperti menggunakan kolom distilasi reaktif (RD) dikombinasikan dengan distilasi molekuler berpotensi untuk dilakukan dalam upaya peningkatan rendemen dan spesifikasi MDAG yang dihasilkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Akinfalabi, S.I., U. Rashid, R. Yunus, and Y.H. Taufiq-Yap. 2017. Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst. *Renewable Energy*. Vol 111: 611-619. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.056
- Al-Jaberi, S.H.H., U. Rashid, F.A.J. Al-Doghachi, and G.A. Alsultan. 2017. Synthesis of MnO-NiO-SO₄²⁻/ ZrO₂ solid acid catalyst for methyl ester production from palm fatty acid distillate. *Energy Conversion and Management* 139:166-174. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.02.056
- Basiron, Y., B.S. Jalani, and C.K. Weng. 2000. *Advances Oil Palm Research*. Volume II. Malaysian Palm Oil Board. Malaysia
- Beng, Y.C., C.C. Let, and Z. Omar. 2012. Quality of palm fatty acid distillate (PFAD) upon storage: effect of mild steel. *Journal of Oil Palm Research* 24: 1559-1561
- Boonrod, B., C. Prapainainar, P. Narataruksa, A. Kantama, W. Saibautrong, K. Sudsakorn, T. Mungcharoen, and P. Prapainainar. 2016. Evaluating the environmental impacts of bio-hydrogenated diesel production from palm oil and fatty acid methyl ester through life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 1-12. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.07.128
- Boucher, M.B., C. Weed, N.E. Leadbeater, B.A. Wilhite, J.D. Stuart, and R.S. Parnas. 2009. Pilot-scale two-phase continuous flow biodiesel production via novel laminar flow reactor-separator. *Energy and Fuels* 23: 2750-2756
- Budhijanto, B. and A.F.P.H. Subagyo. 2016. Esterification of palm fatty acid distillate with epychlorohydrin using cation exchange resin catalyst. *International Seminar on Fundamental and Application of Chemical Engineering*. East Java. Indonesia. DOI: 10.1063/1.4982269.
- Budi, F.S. dan I.M.B.L. Puspayana. 2019. Dampak penggunaan aditif distilat asam lemak minyak sawit pada organoleptik beras analog. *Jurnal Ilmu Pertanian Indonesia* 24(3): 209-214. DOI: 10.18343/jipi.24.3.209
- Budiman, A., R.D. Kusumaningtyas, Sutijan, Rochmadi, and S. Purwono. 2009. Second generation of biodiesel production from Indonesian jatropha oil by continuous reactive distillation process. *AJChE* 2 (5): 40-55
- Chang, A.S., S.T.H. Sherazi, A.A. Kandhro, S.A. Mahesar, F. Chang, S.N. Shah, Z.H. Laghari, and T. Panhwar. 2016. Characterization of palm fatty acid distillate of different oil processing industries of Pakistan. *Journal of Oleo Science* 65(11): 897-901. DOI: 10.5650/jos.ess16073
- Chin, L.H., A.Z. Abdullah, and B.H. Hameed. 2012. Sugar cane bagasse as solid catalyst for synthesis of methyl esters from palm fatty acid distillate. *Chemical Engineering Journal* 183: 104-7. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.028
- Chong, F.C., B.T. Tey, Z.M. Dom, N. Ibrahim, R.A. Rahman, and T.C. Ling. 2006. An intensified esterification process of palm oil fatty acid distillate catalyzed by delipidated rice bran lipase. *The Scientific World Journal* 6: 1124-1131
- Compton, D.L., J.A. Laszlo, F.J. Eller, and S.L. Taylor. 2008. Purification of 1,2-diacylglycerols from vegetable oils : comparison of molecular distillation and liquid CO₂ extraction. *Industrial Crops and Products* 28: 113-121. DOI: 10.1016/j.indcrop.2008.01.010
- [Ditjenbun]. Direktorat Jenderal Perkebunan. 2019. *Buku Statistik Perkebunan Indonesia 2018-2020*. Kelapa sawit. Jakarta.
- Dolezalkova, I., Z. Macalik, A. Butkovicova, R. Janis, and L. Bunkova. 2012. Monoacylglycerols as fruit juice

- preservatives. *Czech J. Food Sci.* 30(6): 567-572
- Elliott, J.P., J.K. Drackley, and D.J. Weigel. 1996. Digestibility and effects of hydrogenated palm fatty acid distillate in lactating dairy cows. *Journal of Dairy Science* 79(6): 1031-1039
- Estiasih, T. and K. Ahmadi. 2018. Bioactive compounds from palm fatty acid distillate and crude palm oil bioactive compounds from palm fatty acid distillate and crude palm oil. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 131. DOI: 10.1088/1755-1315/131/1/012016
- Estiasih, T., K. Ahmadi, T.D. Widyaningsih, J.M. Maligan, A.Z. Mubarak, E. Zubaidah, J. Mukhlisiyyah, and R. Puspitasari. 2013. Bioactive compounds of palm fatty acid distillate (PFAD) from several palm oil refineries. *Advance Journal of Food Science and Technology* 5(9): 1153-1159
- Fernandes, K.V., A. Papadaki, J.A.C. da Silva, R.F. Lafuente, A.A. Koutinas, and D.M.G. Freire. 2018. Enzymatic esterification of palm fatty acid distillate for the production of polyol esters with bio lubricant properties. *Industrial Crops & Products* 116: 90-96. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.02.058
- Fu, Y., R. Zhao, L. Zhang, Y. Bi, H. Zhang, and C. Chen. 2017. Influence of acylglycerol emulsifier structure composition on the function of shortening in layer cake. *Food Chemistry* 249: 213-221. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.12.051
- Golshokouh, I., S. Syahrullail, and E. Kianpour. 2014. Palm fatty acid as a new renewable source for industrial lubricant. *European Online Journal of Natural and Social Sciences* 3(3).
- Hambali, E., A.I. Sutanto, M. Rivai, dan A. Suryani. 2019a. *Teknologi Pengolahan CPO dan Produk Turunannya*. IPB Prees. Bogor. Indonesia
- Hambali, E., A. Suryani, M. Rivai, dan P. Permadi. 2019b. *Teknologi Surfaktan dan Aplikasinya*. IPB Press. Bogor. Indonesia
- Handojo, L.A., A. Indarto, D. Shofinita, A. Meitha, R. Nabila, and H. Triharyogi. 2018. Calcium soap from palm fatty acid distillate (pfad) for ruminant feed: quality of calcium source. *MATEC Web of Confrence* 156. 02007: 10-13. DOI: 10.1051/mateconf/201815602007
- Harahap, F., S. Silveira, and D. Khatiwada. 2018. Cost competitiveness of palm oil biodiesel production in Indonesia. *Energy* 170: 62-72. DOI: 10.1016/j.energy.2018.12.115
- Hasibuan H.A. 2012. Kajian mutu dan karakteristik minyak sawit Indonesia serta produk fraksinasi. *Jurnal Standardisasi* 14: 13-21
- Hasibuan, H.A. dan D. Siahaan. 2014. Review standar minyak goreng sawit diperkaya karoten terkait fortifikasi vitamin A sebagai revisi SNI 01-3741-2002. *Jurnal Standardisasi* 16(1): 65-76.
- Hasibuan, H.A., A.P. Hardika, and Ijah. 2015. Palm based mono-diacylglyceride as an emulsifier in producing chocolate with cocoa butter substitute. *Pelita Perkebunan* 31(2): 109-118
- He, B.B., A.P. Singh, and J.C. Thompson. 2006. A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* 49(1): 107-1112. ISSN 0001-2351
- Hernani, E. Mulyono, dan K. Ramadhani. 2016. Pemanfaatan monodiasil gliserol (MDAG) hasil sintesa dari butter biji pala dan gliserol sebagai emulsifier pada kualitas produk sosis ayam. *Jurnal Penelitian Pasca Panen Pertanian* 13(1): 74-81
- Huang, J., Z. Yang, F. Guan, S. Zhang, and D. Cui. 2013. A novel mono- and diacylglycerol lipase highly expressed in *Pichia pastoris* and its application for food emulsifier preparation. *Process Biochemistry* 48: 1899-1904. DOI: 10.1016/j.procbio.2013.08.021
- Ibrahim, N.A., U. Rashida, Y.H. Taufiq-Yap, C.S. Yaw, and I. Ismail. 2019. Synthesis of carbonaceous solid acid magnetic catalyst from empty fruit bunch for esterification of palm fatty acid distillate (PFAD).

- Energy Conversion and Management 195: 480–491. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.05.022
- Imamura, S. and S. Kitaura. 2000. Purification and characterization of a monoacylglycerol lipase from the moderately thermophilic bacillus sp H-257. *J. Biochemistry* 127: 419–425
- Jumaah, M.A., M.F.M. Yusoff, and J. Salimon. 2017. Physicochemical properties and analysis of Malaysian palm fatty acid distilled. *AIP Conf. Proc.* 1940. DOI: 10.1063/1.5028007.
- Kanjaikaew, U., C. Tongurai, S. Chongkhong, and K. Prasertsit. 2018. Two-step esterification of palm fatty acid distillate in ethyl ester production : optimization and sensitivity analysis. *Renewable Energy* 119: 336–44. DOI: 10.1016/j.renene.2017.12.002
- Kantama, A., P. Narataruksa, P. Hunpinoy, and C. Prapainainar. 2015. Biomass and bioenergy techno-economic assessment of a heat-integrated process for hydrogenated renewable diesel production from palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy* 83: 448–459. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.10.019
- Kapor, N.Z.A., G.P. Maniam, M.H.A. Rahim, and M.M. Yusofi. 2016. Palm fatty acid distillate as a potential source for biodiesel production-a Review. *Journal of Cleaner Production.* DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.12.163
- Kwon, S.J., J.J. Han, and J.S. Rhee. 1995. Production and *in situ* separation of mono- or diacylglycerol catalyzed by lipases in n-hexane. *Enzyme and Microbial Technology* 17: 700-704
- Laosiripojana, N., W. Kiatkittipong, S. Charojrochkul, and S. Assabumrungrat. 2010. Applied catalysis a : general effects of support and co-fed elements on steam reforming of palm fatty acid distillate (PFAD) over Rh-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* 383(1-2): 50–57. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.05.022
- Lokman, I.M., U. Rashid, Y. Hin, and R. Yunus. 2015. Methyl ester production from palm fatty acid distillate using sulfonated glucose-derived acid catalyst. *Renewable Energy* 81: 347–354. DOI: 10.1016/j.renene.2015.03.045
- Lokman, I.M., U. Rashid, and Y.H. Taufiq-Yap. 2016. Meso- and macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate. *Arabian Journal of Chemistry* 9(2): 179–89. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.06.034
- Malvade, A.V. and S.T. Satpute. 2013. Production of palm fatty acid distillate biodiesel and effects of its blends on performance of single cylinder diesel engine. *Procedia Engineering* 64: 1485–94. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.09.230
- Martins, P.F., V.M. Ito, C.B. Batistella, and M.R.W. Maciel. 2006. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. *Separation and Purification Technology* 48: 78–84. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.07.028
- Melwita, E., M.A. Destia, dan P. Rahmi. 2015. Reaksi gliserolisis palm fatty acid distillate (PFAD) menggunakan co-solvent etanol untuk pembuatan emulsifier. *Jurnal Teknik Kimia* 21(2): 15–23
- Mujdalipah, S., A.H. Sasmita, I.K. Amalia, and A. Suryani. 2016. Separation of glycerolysis product using hexane. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 128. DOI: 10.1088/1757-899X/128/1/012025
- Nitbani, F.O., Jumina, D. Siswanta, and E.N. Solikhah. 2015. Reaction path synthesis of monoacylglycerol from fat and oils. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 35(1): 126-136
- Petchsoongsakul, N., K. Ngaosuwan, W. Kiatkittipong, P. Aiouache, and S. Assabumrungrat. 2017. Process design of biodiesel production: hybriditation of ester-and transesterification in a single reactive distillation. *Energy Conversion and Management* 153: 493-503. Doi: 10.1016/j.enconman.2017.10.013
- Ping, B.T.Y. and M. Yusof. 2009. Characteristics and properties of fatty acid distillates from palm oil. *Oil Palm Bulletin* 59: 5–11

- Posada, L.R., J. Shi, Y. Kakuda, and S.J. Xue. 2007. Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation. *Separation and Purification Technology* 57: 220-229. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.04.016
- Rumondang, I., D. Setyaningsih, dan A. Hermanda. 2016. Sintesis mono-diasilgliserol berbasis gliserol dan palm fatty acid distillate. *Jurnal Kimia dan Kemasan* 38 (1): 1-6
- Saberi, A.H., O.M. Lai, and J.F.T. Vazquez. 2011a. Crystallization kinetics of palm oil in blends with palm-based diacylglycerol. *Food Research International* 44: 425-435. DOI: 10.1016/j.foodres.2010.09.029
- Saberi, A.H., B.B. Kee, O.M. Lai, and M.S. Miskandar. 2011b. Physico-chemical properties of various palm-based diacylglycerol oils in comparison with their corresponding palm-based oils. *Food Chemistry* 127: 1031-1038. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.01.076
- Sakiyama, T., T. Yoshimi, A. Miyake, M. Umeoka, A. Tanaka, S. Ozaki, and K. Natanishi. 2001. Purification and characterization of a monoacylglycerol lipase from *Pseudomonas* sp LP7315. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 91(1): 27-32
- Salleh, M.A.A., M.K.A. Hamid, Z.H.C. Daud, A.R.A. Bakar, and S.A.A. Bakar. 2017. Tribological analysis on palm fatty acid distillate as alternative transmission fluid for clutch application. *Jurnal Teknologi* 79(4): 23-27
- Sampaio, K.A., R. Ceriani, S.M. Silva, T. Taham, and A.J.A. Meirelles. 2011. Steam deacidification of palm oil. *Food and Bioproducts Processing* 89(4): 383-90. DOI: 10.1016/j.fbp.2010.11.012
- Setyaningsih, D., E. Prangdimurti, E. Listiana, dan N. Muna. 2015. Aplikasi mono-diasil gliserol dari hasil samping hilirisasi minyak sawit pada beras analog jagung. Seminar Nasional fakultas pertanian Universitas Muhammadiyah Purwokerto Optimalisasi Sumberdaya Lokal Untuk Mewujudkan Kedaulatan Pangan
- Setyaningsih, D., P.L. Wijayanti, and N. Muna. 2018. Application of mono-diacyl glycerol from palm oil by product as emulsifier for body scrub. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 209. DOI: 10.1088/1755-1315/209/1/012047
- Shuit, S.H. and S.H. Tan. 2014. Feasibility study of various sulphonation methods for transforming carbon nanotubes into catalysts for the esterification of palm fatty acid distillate. *Energy conversion and management* 1-7. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.01.035
- Silsia, D., F. Elektrika, D. Surawan, dan I. Meiriska. 2017. Karakteristik emulsifier mono dan diasilgliserol (MDAG) crude palm oil (CPO) yang berasal dari fat pit pada berbagai konsentrasi katalis NaOH. *Jurnal Teknologi dan Industri Pertanian Indonesia*. DOI: 10.17969/jtip.v912.9973
- Simasatitkul, L. and A. Arpornwichanop. 2017. Economic evaluation of biodiesel production from palm fatty acid distillate using a reactive distillation. *Energy Procedia*. 105: 237-243. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.308
- Solaesa, A.G., M.T. Sanz, M. Falkeborg, S. Beltran, and Z. Guo. 2016. Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation. *Food Chemistry* 190: 960-967. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.06.061
- Souza, T.F.C., N.L. Ferreira, M. Marin, and R. Guardani. 2017. Glycerol esterification with acetic acid by reactive distillation using hexane as an entrainer. *International Journal of Chemical Engineering and Application* 8(6). DOI: 10.18178/ijcea.2017.8.6.681
- Subroto, E., M.F. Wisamputri, Supriyanto, T. Utami, and C. Hidayat. 2018. Enzymatic and chemical synthesis of high mono- and diacylglycerol from palm stearin and olein blend at different type of reactor stirrers. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. DOI: 10.1016/j.jssas.2018.05.003

- Sudibyo, H., Rochmadi, and M. Fahrurrozi. 2016. Kinetics study of palm fatty acid distillate esterification with glycerol over strong acidic cation exchanger tulsion 42SM. *Engineering Journal* 21(1): 45–61. DOI: 10.4186/ej.2017.21.1.45
- Syazwani, O.N., U. Rashid, and M.S. Mastuli. 2019. Esterification of palm fatty acid distillate (pfad) to biodiesel using bi-functional catalyst synthesized from waste angel wing shell (*Cyrtopleura costata*). *Renewable Energy* 131: 187-196. DOI: 10.1016/j.renene.2018.07.031
- Szelag, H. and W. Zwierzykowsky. 1999. The behavior of modified monoacylglycerol emulsifiers in emulsion systems. *Colloids and Surfaces* 155: 349-357
- Tavernier, I., K. Moens, B. Heyman, S. Danthine, and K. Dewettinck. 2019. Relating crystallization behavior of monoacylglycerol mixtures to the strength of their crystalline network in oil. *Food Research International* 120: 504-513. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.10.092
- Top, A.G.M. 2010. Production and utilization of palm fatty acid distillate (PFAD). *Lipid Technology* 22 (1). DOI: 10.1002/lite.200900070
- Unker, S.A., M.B. Boucher, K.R. Hawley, A.A. Midgette, J.D. Stuart, and R.S. Parnas. 2010. Investigation into the relationship between the gravity vector and the flow vector to improve performance in two-phase continuous flow biodiesel reactor. *Bioresources Technology* 101: 7389-7396. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.04.101
- Verstringe, S., S. Danthine, C. Blecker, and K. Dewettinck. 2014. Influence of a commercial monoacylglycerol on the crystallization mechanism of palm oil as compared to its pure constituents. *Food Research International* 62: 694-700. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.04.049
- Voll, F.A.P., L.R.S. Kanda, L.C. Fillho, and M.L. Corazza. 2013. (Liquid+liquid) equilibrium for the system (hydrolyzed palm oil + ethanol + water) for diacylglycerol enrichment. *J. Chem. Thermodynamics* 58: 1-7. DOI: 10.1016/j.jct.2012.10.009
- Wan, Z., J.K. Lim, and B.H. Hameed. 2015. Chromium – tungsten heterogeneous catalyst for esterification of palm fatty acid distillate to fatty acid methyl ester. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000: 1–7. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.03.020
- Watanabe, Y., T. Nagao, S. Kanatani, T. Kobayashi, T. Terai, and Y. Shimada. 2006. Purification of monoacylglycerol with conjugated linoleic acid synthesized through a lipase-catalyzed reaction by solvent winterization. *Journal of Oleo Science* 55(10): 537-543
- Yang, B., W.J. Harper, K.L. Parkin, and J. Chen. 1994. Screening of commercial lipases for production of mono and diacylglycerols from butteroil by enzymic glycerolysis. *Int. Dairy Journal* 4: 1-13
- Yelmida, I. Zahrina, dan F. Akbar. 2012. Perengkahan PFAD (palm fatty acid distillate) dengan katalis zeolit sintesis untuk menghasilkan biofuel. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan* 9(1): 45–50
- Zhang, Y., X. Wang, D. Xie, S. Zou, Q. Jin, and X. Wang. 2018. Synthesis and concentration of 2-monoacylglycerols rich in polyunsaturated fatty acids. *Food Chemistry* 250: 60-66. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.01.027