

PENGGESERAN REAKSI KESETIMBANGAN HIDROLISIS MINYAK DENGAN PENGAMBILAN GLISEROL UNTUK MEMPEROLEH ASAM LEMAK JENUH DARI MINYAK BIJI KARET

Dwi Ardiana Setyawardhani*, Sperisa Distantina, Rahmad Budiyanto, Wayan Swarte

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret

Jl. Ir. Sutami no. 36 A, Surakarta 57126 Telp/fax: 0271-632112

*Email: ardiana@uns.ac.id

Abstract: *Indonesia is one of the largest rubber producers in the world. Rubber seed is obtained as agricultural waste. This is a potential feedstock for biodiesel because of its high proportion of oil. The oil is hydrolyzed to produce saturated and unsaturated fatty acids. Unsaturated fatty acids such as oleic, linoleic and linolenic acids are good for health. Besides, saturated fatty acids are suitable for high-quality biodiesel by esterification. Batch process of rubber seed hydrolysis was conducted on this research to produce fatty acids and glycerine. In case of its reversible reaction, continuously separation of product or increasing reactant-concentration was needed to achieve equilibrium conversion. In this batch process, continuously separation of glycerine was done by settling it stage by stage (multi stages). The objection of this research was to find optimum condition on multi stages hydrolysis to produce fatty acids. It was processed on hydrochloric-acid catalyzed, fifty-fifty ratio of oil and water, and reacted in 70°C. In each stage of hydrolysis, glycerine and water was separated from reaction mixture by settling on 24 hours. The fatty acids were re-hydrolyzed with fresh water like the stage before. The process was stopped while it reached maximum conversion (almost completely). Based on this research, we concluded that for the shorter time of each stage on hydrolysis-process gives higher conversion of oil to fatty acids.*

Keywords: *fatty acids, multi stages hydrolysis, Rubber Seed Oil, reaction equilibrium.*

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara yang kaya akan sumber daya alam nabati yang dapat dimanfaatkan dalam berbagai aspek kehidupan. Sebagian di antaranya adalah sebagai sumber pangan dan sumber energi yang sangat potensial. Salah satu sumber daya nabati yang melimpah adalah tanaman karet. Indonesia merupakan salah satu penghasil karet terbesar di dunia. Hasil utama perkebunan karet adalah latex. Namun di samping itu pohon karet juga menghasilkan biji karet dalam jumlah yang cukup besar.

Biji karet, yang sampai saat ini belum dimanfaatkan secara optimal, memiliki potensi ekonomi yang menjanjikan. Hal ini dapat dilihat dari komponen yang terkandung dalam biji karet, khususnya kandungan minyak. Kandungan minyak dalam biji karet cukup tinggi, yaitu setiap 100 g biji karet mengandung 48,5 g minyak.

Komponen penyusun minyak biji karet terdiri atas asam lemak yang sangat bermanfaat dan bernilai ekonomi tinggi, misal asam palmitat, stearat, oleat, linoleat, dan linolenat. Agar asam lemak tersebut bisa dimanfaatkan maka harus dipisahkan dari campuran minyak utama (dibuat

dalam bentuk konsentrat). Hal ini diperlukan agar manfaat asam lemak tersebut dapat diperoleh sesuai dengan kebutuhan.

Asam lemak oleat, linoleat dan linolenat merupakan komponen terbesar minyak nabati pada umumnya, khususnya minyak biji karet. Asam-asam lemak tersebut merupakan asam lemak tak jenuh (*unsaturated fatty acids*) yang lebih kita kenal sebagai asam lemak omega 3, 6 dan 9. Asam –asam lemak ini sangat bermanfaat bagi kesehatan. Sedangkan, asam palmitat dan stearat merupakan asam lemak jenuh yang dapat diolah menjadi biodiesel.

Perlakuan yang tepat terhadap asam lemak dalam suatu bahan dapat menghasilkan konversi yang optimal untuk mendapatkan sumber pangan dan *biodiesel* yang berkualitas.

Untuk memperoleh asam lemak dari minyak biji karet, salah satu langkah yang dapat dilakukan adalah dengan cara hidrolisis. Proses hidrolisis menguraikan minyak biji karet menjadi gliserol dan asam lemak penyusunnya. Asam lemak yang dihasilkan masih berupa campuran antara asam lemak tak jenuh dan asam lemak jenuh (*saturated fatty acids*). Oleh karena itu untuk memperoleh konsentrat asam lemak jenuh

/ tak jenuh saja keduanya perlu dipisahkan. Cara yang sederhana adalah dengan pendinginan (*chilling*) (Setyawardhani, 2007).

Bila tujuan dari hidrolisis adalah memperoleh asam lemak (yang dapat terdegradasi bila diproses pada suhu dan tekanan tinggi), maka penggunaan tekanan atmosfer dan suhu rendah akan jauh lebih baik. Oleh karena itu, sesuai dengan tujuan untuk memperoleh asam lemaknya, maka perlu dilakukan penelitian tentang hidrolisis minyak biji karet pada suhu rendah dan tekanan atmosfer. Namun karena reaksi hidrolisis ini merupakan reaksi reversibel dan cenderung lambat, maka konversinya cenderung rendah. Untuk itu perlu diupayakan cara-cara untuk meningkatkan konversi dalam waktu yang singkat.

Pada reaksi kesetimbangan, reaksi harus bergeser ke kanan (produk) untuk mendapatkan konversi maksimal. Di antaranya adalah dengan meningkatkan konsentrasi reaktan, mengatur temperatur reaksi serta pengambilan / pemisahan salah satu produk secara kontinyu.

Pada penelitian ini, tujuan hidrolisis minyak adalah untuk menghasilkan asam lemak. Produk yang diambil / dipisahkan dalam reaksi ini adalah gliserol. Metode pemisahan gliserol untuk reaksi yang berlangsung dalam proses batch dapat dilakukan dengan mengendapkannya. Hal ini dapat dilakukan mengingat gliserol dan air tidak larut dalam minyak. Pada akhir reaksi dalam setiap tahap (stage) hidrolisis, gliserol yang terbentuk bercampur dengan sisa air dan akan mengendap di lapisan bawah, sementara asam lemak dan sisa minyak akan berada di lapisan atas. dari reaksi hidrolisis di setiap tahapnya.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan kondisi optimum pada hidrolisis multistage untuk memperoleh asam lemak dengan konversi semaksimal mungkin dari minyak biji karet. Kondisi ini secara khusus ditinjau dari variasi waktu pengambilan produk gliserol (variasi waktu tiap tahap reaksi).

LANDASAN TEORI

Biji Karet

Buah karet berbentuk kotak tiga atau empat. Setelah berumur enam bulan buah akan masak dan pecah sehingga biji karet terlepas dari batoknya. Biji karet mempunyai bentuk elipsoid, dengan panjang 2,5-3 cm, yang mempunyai berat 2-4 gram/biji. Biji karet terdiri dari 40-50% kulit yang keras berwarna coklat, dan 50-60% kernel yang berwarna putih kekuningan. Kernel biji karet terdiri dari 45,63% minyak, 2,71% abu, 3,71% air, 22,17% protein

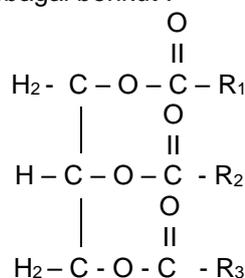
dan 24,21% karbohidrat, sehingga biji karet berpotensi digunakan sebagai sumber minyak. Akan tetapi, kandungan air yang cukup besar dalam biji karet dapat memicu terjadinya hidrolisis trigliserida menjadi asam lemak. Oleh sebab itu, biji karet perlu dikeringkan terlebih dahulu sebelum dipres untuk diambil minyaknya (Ikwuagwu et. all., 2000).

Komposisi asam lemak dalam minyak biji karet terdiri atas 18,9% asam lemak jenuh (10,2% asam palmitat dan 8,7% asam stearat) dan 80,5% asam lemak tak jenuh (24,6% asam oleat, 39,6% asam linoleat dan 16,3% asam linolenat).

Minyak dan Lemak

Minyak dan lemak merupakan senyawa organik yang terdapat di alam yang tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik nonpolar seperti hidrokarbon, eter, dan kloroform. Lemak dan minyak adalah trigliserida atau trigliserol. Kedua istilah ini berarti " triester dari gliserol ". Pada temperatur kamar, lemak berbentuk padat dan minyak berbentuk cair. Sebagian besar gliserida pada hewan berupa lemak. Karena itu, biasa terdengar ungkapan lemak hewani (lemak babi, lemak sapi) dan minyak nabati (minyak kelapa, minyak jagung, minyak biji bunga matahari, dan lain-lain)(Fessenden, 1982).

Rumus bangun suatu trigliserida dapat dinyatakan sebagai berikut :



Gambar 1. Rumus Bangun trigliserida

Dalam rumus bangun trigliserida di atas R_1 , R_2 , R_3 adalah asam-asam karboksilat rantai panjang atau disebut juga asam lemak. Trigliserida dibagi menjadi 2 macam, yaitu trigliserida sederhana jika $R_1=R_2=R_3$ dan trigliserida campuran, bila ketiga R berlainan atau hanya dua R yang berlainan (Riawan, 1990).

Reaksi Hidrolisis

Hidrolisis adalah suatu proses reaksi antara reaktan dengan air agar suatu senyawa pecah atau terurai. Pada penelitian ini air yang digunakan berlebih, sehingga perubahan

konsentrasi air kurang signifikan bila dibandingkan dengan perubahan konsentrasi minyak. Dengan demikian reaksi ini merupakan reaksi orde satu. Ada beberapa jenis reaksi hidrolisis, yaitu:

1. Hidrolisis murni, di mana sebagai reaktan penghidrolisis hanya air.
2. Hidrolisis dengan katalis larutan asam, bisa berupa asam encer atau pekat.
3. Hidrolisis dengan katalis larutan basa, bisa berupa basa encer atau pekat.
4. Hidrolisis dengan menggunakan katalis enzim.

Zat – zat penghidrolisis:

1. Air

Kelemahan zat penghidrolisis ini adalah prosesnya lambat, kurang sempurna dan hasilnya kurang baik. Biasanya untuk proses dalam industri ditambahkan katalisator, di mana zat penghidrolisis air ditambah zat-zat yang sangat reaktif. Untuk mempercepat reaksi dapat juga digunakan uap air pada temperatur tinggi.

2. Asam

Asam biasanya berfungsi sebagai katalisator dengan mengaktifkan air dari kadar asam yang encer. Umumnya kecepatan reaksi sebanding dengan ion H^+ , tetapi pada konsentrasi yang tinggi hubungannya tidak terlihat lagi. Di dalam industri asam yang dipakai adalah H_2SO_4 atau HCl . $H_2C_2O_4$ jarang dipakai karena harganya mahal, sedangkan HCl lebih menguntungkan karena lebih reaktif dibandingkan H_2SO_4 .

3. Basa

Basa yang dipakai adalah basa encer, basa pekat dan basa padat. Reaksi bentuk padat sama dengan reaksi bentuk cair. Hanya reaksinya lebih sempurna atau lebih reaktif dan hanya digunakan untuk maksud tertentu, misalnya proses peleburan benzene menjadi phenol.

4. Enzim

Suatu zat yang dihasilkan oleh mikroorganisme, dapat pula digunakan sebagai katalisator pada proses hidrolisis. Penggunaan dalam industri misalnya untuk pembuatan alkohol dari tetes tebu oleh enzim (Groggins, 1992).

Reaksi kesetimbangan

Jenis reaksi dapat dibagi menjadi dua macam yaitu reaksi irreversibel dan reaksi reversibel. Reaksi irreversibel adalah reaksi yang tidak dapat balik. Sedangkan reaksi reversible adalah reaksi yang dapat balik/bolak-balik.

Sistem kesetimbangan terjadi pada reaksi dapat balik. Suatu reaksi dikatakan setimbang apabila :

1. Kecepatan reaksi ke arah produk sama dengan kecepatan reaksi ke arah reaktan.
2. Konsentrasi pereaksi dan hasil reaksi relatif tetap.
3. Terjadi kesetimbangan dinamis (jumlah zat yang terlibat dalam reaksi tetap tetapi proses reaksi terus berjalan).

Faktor yang mempengaruhi kesetimbangan reaksi :

1. Konsentrasi
Penambahan konsentrasi pada reaktan akan mengakibatkan reaksi bergeser ke arah produk.
2. Volume
Penambahan volume pada reaktan mengakibatkan reaksi akan bergeser ke arah yang mempunyai nilai koefisien stoikiometri yang lebih besar.
3. Tekanan
Penambahan tekanan, akan mengakibatkan reaksi bergeser ke arah yang mempunyai koefisien stoikiometri lebih kecil.
4. Suhu
Penambahan suhu akan mengakibatkan reaksi akan bergeser ke arah endoterm, dan pengurangan suhu mengakibatkan reaksi bergeser ke arah eksoterm.
5. Katalis
Penambahan katalis tidak mengubah kesetimbangan, hanya mempercepat tercapainya keadaan setimbang.

Pada reaksi reversibel konversi maksimum dibatasi oleh konversi kesetimbangannya. Ada beberapa faktor yang dapat dilakukan untuk meningkatkan atau menaikkan konversi kesetimbangan :

1. Perbandingan konsentrasi umpan
Jika suatu sistem berada pada keadaan kesetimbangan, maka salah satu reaktan harus dibuat berlebih agar reaksi dapat bergeser ke arah kanan atau dengan kata lain dapat menaikkan konversi kesetimbangannya.
2. Penambahan Inert
Penambahan inert menyebabkan konsentrasi berkurang, sehingga kesetimbangan bergerak ke arah reaktan dan menghasilkan konversi ke arah produk menjadi lebih rendah.
3. Pengambilan produk selama reaksi.
Konversi kesetimbangan dapat ditingkatkan dengan cara memindahkan atau mengambil produk (atau salah satu produk) secara kontinyu dari suatu reaktor (Smith, 1995).

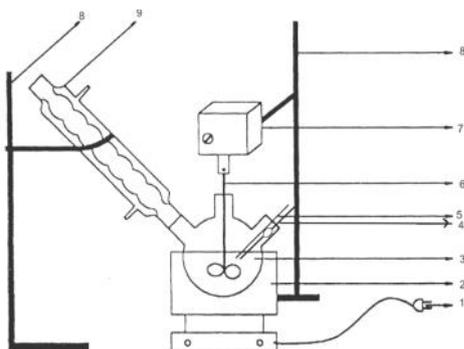
METODE PENELITIAN

Bahan

Minyak biji karet hasil ekstraksi biji karet dengan pelarut n-heksan, diperoleh dari perkebunan karet di Polokarto (Sukoharjo) dan Palembang.

Alat

Rangkaian alat hidrolisis dengan katalis asam dapat dilihat pada gambar 2.



Keterangan:

1. Stop Kontak
2. Pemanas Mantel
3. Labu Leher Tiga
4. Pipet Volume
5. Termometer
6. Pengaduk Merkuri
7. Motor Pengaduk
8. Statif
9. Pendingin Spiral

Gambar 2 Rangkaian Alat Hidrolisis

Cara Kerja

Minyak biji karet sebanyak 400 ml yang diperoleh dari ekstraksi biji karet dimasukkan ke dalam labu leher tiga kemudian ditambahkan katalis HCl sebanyak 5% berat minyak. Campuran minyak dan HCl dipanaskan sampai suhu 70°C. Selanjutnya aquadest bersuhu 70°C ditambahkan ke dalam minyak tersebut dengan perbandingan volume 1 : 1. Reaksi hidrolisis dilangsungkan pada suhu 70°C dengan kecepatan putar pengadukan 450 rpm selama 2 jam. Setelah 2 jam, reaksi dihentikan dan produk didiamkan sampai terbentuk tiga lapisan. Lapisan pertama berwarna coklat bening (asam lemak dan sisa minyak), lapisan kedua coklat keruh (gliserol), dan lapisan ketiga bening (air). Lapisan coklat bening (asam lemak) dipisahkan, kemudian dihidrolisis kembali seperti langkah di atas, berulang-ulang (multi stage) sampai mencapai konversi maksimum. Setelah mencapai konversi maksimum, langkah diatas diulang untuk variable waktu reaksi 1 jam. Ini juga berarti

pemisahan produk gliserol juga dilakukan tiap 1 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi hidrolisis merupakan reaksi reversible yang konversi maksimalnya dibatasi oleh konversi kesetimbangannya. Salah satu cara yang digunakan untuk meningkatkan konversinya adalah dengan cara pengambilan produk yang terbentuk secara kontinyu. Tujuan pengambilan produk gliserol pada reaksi hidrolisis ini adalah untuk menggeser reaksi agar bergerak ke arah produk, sehingga konversi dapat terus meningkat hingga mencapai konversi optimum.

Pada penelitian ini produk yang diambil secara kontinyu adalah gliserolnya. Reaksi hidrolisis pada penelitian ini dilakukan secara bertahap, sampai tercapai konversi maksimum

Hasil dari penelitian tentang hidrolisis minyak biji karet dengan variabel waktu pengambilan produk gliserol terhadap konversi dapat dilihat dari tabel 1 dan gambar 3.

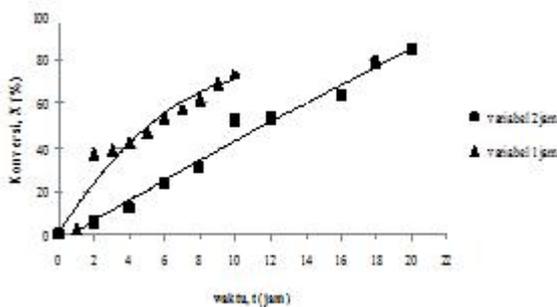
Tabel 1. Konversi tiap waktu pengambilan produk

Waktu (jam)	Konversi (%)	
	Tiap 1 jam	Tiap 2 jam
1	2,55	
2	37	5,32
3	38,5	
4	41,77	12,30
5	47,09	
6	53,78	23,27
7	57,38	
8	62,13	20,34
9	69,07	
10	74,24	52,10
11		
12		52,92
13		
14		n.a.
15		
16		63,43
17		
18		78,24
19		
20		84,08
n.a.	Not analyzed	

Konversi masing-masing variable pada tahap pertama nilainya sangat kecil (2,55% dan 5,32%). Hal itu disebabkan karena pada tahap pertama reaksi hidrolisis dapat dikatakan masih

merupakan proses degumming (penghilangan gum / getah), sehingga reaksi pembentukan produknya relatif kecil.

Dari gambar 3 terlihat bahwa pada waktu yang sama, pengambilan produk yang lebih sering (tiap 1 jam) memberikan konversi yang lebih besar dari pada yang diambil tiap 2 jam. Hal tersebut disebabkan, semakin sering frekuensi pengambilan produk, pergeseran kesetimbangan reaksi ke arah produk akan semakin cepat. Ini terlihat, misalnya pada waktu 10 jam, pengambilan produk tiap 1 jam sudah memberikan konversi 74,24%, sementara pada pengambilan tiap 2 jam baru memberikan konversi 52,1%.



Gambar 3. Grafik hubungan waktu vs konversi dalam variasi waktu pengambilan produk.

Data ini membuktikan kesesuaian dengan teori yang menyatakan bahwa pemisahan produk mampu menggeser kesetimbangan reaksi ke arah produk (kanan). Dengan demikian konversi kesetimbangan lebih cepat dicapai untuk pemisahan produk yang lebih sering (waktu tiap tahap lebih singkat).

KESIMPULAN

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa semakin cepat waktu pengambilan produk pada reaksi hidrolisis, konversi minyak menjadi asam lemak juga semakin besar. Hal ini berarti kecepatan reaksi ke kanan lebih besar daripada kecepatan reaksi ke kiri (kesetimbangan bergeser ke kanan). Pada penelitian ini, kondisi optimal reaksi hidrolisis adalah pada suhu reaksi 70°C, rasio minyak : air 1:1, konsentrasi katalis HCl 5% berat minyak, kecepatan pengadukan 450 ppm dan waktu pengambilan produk gliserol (tiap tahap) 1 jam.

DAFTAR PUSTAKA

- Fessenden, R.J., dan Fessenden, J.S., 1982, *Kimia Organik*, Edisi Ketiga, Jilid 2, Erlangga, Jakarta
- Groggins, 1958, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th ed., McGraw-Hill Book Company, New York
- Ikwuagwu, O.E., Ononogobu, I.C., Njoku. O.U., 2000. "Production of biodiesel using rubber [*Hevea brasiliensis*] seed oil". *Ind Crops Prod* 12 : pp.57-62.
- Riawan, S., 1990, *Kimia Organik*, Edisi 1, Binarupa Aksara, Jakarta
- Setyawardhani, D.A., Distantina, S., Sulisty, H. And Rahayu, S.S., 2007, "Separating Fatty Acids from Rubber Seed Oil by Multi Stages Hydrolysis", Regional Symposium of Chemical Engineering, Jogjakarta.
- Smith, R., 1995, *Chemical Process Design*, McGraw-Hill Book Company, New York