TINJAUAN REAKSI HOMOGEN PADA HIDROLISA MINYAK BIJI KARET

Dwi Ardiana Setyawardhani[1], Sperisa Distantina[1]
Hary Sulistyo[2], Suprihastuti Sri Rahayu[2]

Abstract : *Fatty acids were produced by hydrolysis of rubber seed oil in the presence of HCl as catalyst. The aim of this research was to estimate the reaction rate parameters. The experiment was carried out in a stirred-batch reactor equipped with condensor and temperature controller to maintain it isothermally. The equivalent ratio of water/oil was fixed at 10 times and the catalyst was set 0.4 g /100 g oil based. This hydrolysis reaction was observed in a homogen reaction and temperature vary at 323 – 363 ^{0}K.*

Temperature absolutely affected the reaction rate constant. It developed on the - ln k = 0,8735 + 2327,9692/RT equations.

Keywords : *Omega-3, fattyacids, hydrolysis*

[1] Jurusan Teknik Kimia FT Universitas Sebelas Maret
[2] Jurusan Teknik Kimia FT Universitas Gadjah Mada

PENDAHULUAN

Indonesia sebagai negara penghasil karet alam (38% produksi karet dunia) memiliki perkebunan karet yang sangat luas. Pada tahun 1997, tercatat luas area perkebunan karet mencapai 3,5 juta hektar dan mengalami pertumbuhan dari tahun ke tahun. Dalam tahun 1986 – 1996, luas area perkebunan karet mengalami pertumbuhan sebesar 2,2% per tahun. Sekitar 83% luas perkebunan karet di Indonesia dimiliki oleh rakyat.

Hasil utama perkebunan karet adalah getah karet (latex) yang digunakan sebagai bahan baku produk yang dibuat dari karet alam. Hasil lain belum diperhitungkan secara ekonomis. Pohon karet selain menghasilkan getah ketika disadap, juga menghasilkan biji karet yang akan menghasilkan minyak jika diekstrak. Minyak biji karet ini di Indonesia belum dimanfaatkan, bahkan bijinya sebagai sumber minyak dibiarkan jatuh terbuang.

Minyak biji karet dari jenis *hevea brasiliensis* mengandung *flavonoid, saponin, alkaloid, cyanogenic glycoside, beta carotene, plant sterol*, dan *phospholipid.* Setiap 100 g biji karet jenis *hevea brasiliensis* mengandung 8,5 g H_2O, 17,6 g protein, 48,5 g minyak, 22,9 g karbohidrat, 2,5 g abu, 120 mg Ca, dan 430 mg fosfor (P). Minyak biji karet memiliki komposisi asam lemak sebagai berikut: palmitat ($CH_3(CH_2)_{14}COOH$) 7%, stearat ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) 9%, arachidat ($CH_3(CH_2)_{18}COOH$) 0,3%, oleat (*Cis-9-octadecenoic acid*) 30%, linoleat (omega 6) 30 – 50 %, dan linolenat (omega 3) 2 – 23 %.

Komposisi minyak biji karet menunjukkan bahwa minyak biji karet mengandung bahan-bahan yang sangat bermanfaat. Khususnya jika kita dapat mengambil asam-asam lemak yang terkandung di dalamnya. Hidrolisa minyak biji karet merupakan proses pilihan yang dapat dilakukan. Hidrolisa akan menguraikan minyak menghasilkan gliserol dan asam-asam lemak penyusunnya. Dibandingkan dengan proses penyabunan (*saponifikasi*) menggunakan basa kuat, hidrolisa dinilai lebih efektif dan efisien karena hanya memerlukan air (dengan sedikit katalis). Selan itu asam lemak dapat diperoleh hanya dengan satu langkah reaksi. Pada proses penyabunan diperlukan langkah-langkah tambahan, seperti pembebasan asam lemak dengan HCl dan pencucian untuk memperoleh asam lemak (Ketaren, 1986).

Asam lemak produk hidrolisa minyak biji karet, jika melihat komponen yang dominan, terutama terdiri dari asam palmitat, stearat, oleat, linoleat, dan linolenat. Asam palmitat dapat digunakan untuk bahan pembuat palmitat metalik, sabun, *lube oils*, *water proofing*, dan *food grade additives.* Asam stearat digunakan untuk *stearate*

driers, pelumas, sabun, farmasi dan kosmetik, *accelerator activator*, *dispersing agent*, *softener* pada karet, pemoles sepatu dan metal, *coatings*, *food packaging*, dan *ointments*. Asam arachidat digunakan untuk sintesis bahan organik, gemuk pelumas, *wax*, dan plastik. Asam oleat digunakan untuk bahan sabun, *ointments*, kosmetik, senyawa pemoles, pelumas, *ore flotation*, *intermediate,* pelapisan, dan aditif pada makanan. Asam linoleat digunakan untuk bahan sabun, pengering khusus untuk pelapis pelindung, agen pengemulsi, makanan, penelitian biokimia, suplemen diet, dan margarin. Linolenat banyak digunakan pada formulasi makanan khususnya pada susu formula bayi, penelitian biokimia, dan dari sifat setengah mengeringnya banyak digunakan untuk industri cat (Swern, 1964).

Asam lemak juga merupakan bahan yang mudah terbakar (*combustible*) dan bila diproses dengan alkoholisis dapat dimanfaatkan sebagai biodiesel yang saat ini banyak diteliti sebagai sumber energi alternatif dan terbarukan. Di samping itu hidrolisa minyak biji karet juga menghasilkan gliserol sebagai hasil samping. Gliserol banyak digunakan dalam industri makanan, farmasi, kosmetika, bahan peledak dan lain-lain (Swern, 1964).

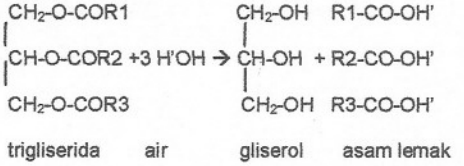
Keberhasilan proses hidrolisa minyak biji karet untuk menghasilkan asam lemak akan meningkatkan prospek ekonomi perkebunan karet. Prospek ekonomi yang meningkat akan menambah daya tarik budi daya perkebunan karet bagi masyarakat maupun swasta. Hal ini mengingat akhir-akhir ini ada kecenderungan pengalihan lahan perkCebunan karet menjadi lahan perkebunan kelapa sawit seperti yang terjadi di Sumatera Utara (Agroindonesia, 2003).

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan parameter kecepatan reaksi hidrolisa minyak biji karet dengan katalis asam khlorida (HCl), pada kondisi yang relatif moderat dan ditinjau secara homogen. Dari studi kinetika reaksi hidrolisa minyak biji karet ini, parameter-parameter persamaan kecepatan reaksi yang diperoleh berguna untuk perancangan reaktor pada skala yang lebih besar. Dari segi pemanfaatan sumber daya alam dan lingkungan, hasil penelitian ini diharapkan mampu mendongkrak potensi perkebunan karet dan mengurangi limbah padat yang dihasilkannya.

DASAR TEORI

Penelitian tentang hidrolisa minyak biji karet telah beberapa kali dilakukan. Sukamto (1986) telah melakukan penelitian hidrolisa ini pada tekanan atmosferik dan suhu 100^{0}C dengan katalis asam sulfat. Sedangkan Sofiyah (1989) dan Nurbaiti (1990) telah pula melakukannya pada suhu tinggi (lebih dari 100^{0}C) dan tekanan lebih dari 1 atmosfir. Sofiyah menggunakan katalis damar penukar kation (amberlyst 15) dan Nurbaiti mengunakan reagen Twitchell. Dari ketiga penelitian tersebut konversi tertinggi justru diperoleh oleh Sukamto (87,2%), yang melakukan hidrolisa pada tekanan atmosferik tetapi menggunakan katalis asam. Untuk itu penelitian ini meninjau hidrolisa minyak biji karet pada tekanan atmosferik dan suhu kurang dari 100^{0}C. Karena asam lemak yang dihasilkan cenderung diarahkan untuk produksi asam lemak pangan (*edible fatty acid*) tak jenuh, maka penggunaan katalis asam klorida lebih aman karena dapat dinetralkan dengan NaOH menjadi garam dapur. Penggunaan suhu rendah diperlukan agar asam lemak tak jenuh tidak terurai atau terdegradasi menjadi asam lemak jenuh rantai pendek.

Proses hidrolisa menguraikan minyak biji karet menjadi gliserol dan asam lemak penyusunnya.



.....(1)

Faktor - faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi hidrolisa minyak biji karet :

Suhu

Kecepatan reaksi meningkat dengan kenaikan suhu reaksi. Makin tinggi suhu reaksi, energi yang dimiliki oleh molekul-molekul reaktan bertambah besar hingga melebihi energi aktifasi. Hal ini mengakibatkan makin banyak tumbukan antar molekul yang menghasilkan reaksi. Menurut Arhenius, hubungan antar konstanta kecepatan reaksi dengan suhu mengikuti persamaan eksponensial :

$$k = A \exp (-E/RT) \quad .....(2)$$

dengan

k : konst. kec. reaksi (menit^{-1})
A : faktor frekuensi (menit^{-1})
E : energi aktifasi (kal/mol)
R : konstanta gas ideal
T : suhu (K) (Bird,1993)

Konsentrasi katalis

Reaksi hidrulisa tergolong berjalan lambat, sehingga penambahan katalis bertujuan untuk mempercepat reaksi dengan jalan menurunkan energi aktifasinya. Pada reaksi hidrolisa, pemilihan katalis berhubungan pula dengan suhu reaksinya. Katalis basa tidak memerlukan suhu yang tinggi, sementara katalis asam umum digunakan untuk suhu sekitar suhu 100°C(Kirk & Othmer).

Perbandingan pereaksi

Pada reaksi reversible, bila salah satu reaktan diberikan berlebih atau salah satu produk dipisahkan akan menggeser reaksi ke kanan.

Konsentrasi

Pereaksi dengan konsentrasi tinggi dapat meningkatkan jumlah tumbukan antar molekul yang akan mendorong terbentuknya produk. Pada reaksi hidrolisa minyak nabati atau hewani, air, dan minyak merupakan bahan-bahan yang relatif murni.

Persamaan reaksi hidrolisa dapat ditulis sebagai :

$$A + 3B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + 3D \quad .....(3)$$

dengan A, B, C, dan D masing-masing adalah minyak, air, gliserol, dan asam lemak. Persaman kecepatan reaksinya :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 (C_A) (C_B)^3 - k_2 (C_C) (C_D)^3 \quad .....(4)$$

dengan C_A, C_B, C_C, C_D, masing-masing adalah konsentrasi minyak, air, gliserol, dan asam lemak, k_1 dan k_2 adalah konstanta kecepatan reaksi ke kanan dan ke kiri dan t adalah waktu reaksi.

Reaksi hidrolisa merupakan reaksi bolak-balik yang berjalan lambat (Groggins, 1958), sehingga untuk jumlah reaktan yang diperbesar, kecepatan reaksi ke kiri dapat diabaikan terhadap reaksi ke kanan, sehingga keseimbangan bergeser ke kanan. Bila air yang digunakan berlebihan, maka perubahan konsentrasi minyak jauh lebih signifikan dari perubahan konsentrasi air, sehingga konsentrasi air dapat dianggap konstan sehingga :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad .....(5)$$

Setelah reaksi berlangsung t menit, maka berlaku :

$C_A = C_{AO} (1-X_A)$ ..... (6)
$-dC_A = -C_{AO}\, d(1-X_A)$
$dC_A = -C_{AO}\, dX_A$ .....(6a)

substitusi persamaan (6) dan (6a) ke persamaan (5) :

$C_{AO}\, dX_A/dt = k\, C_{AO} (1-X_A)$
$dX_A/dt = k (1-X_A)$
$dX_A (1-X_A) = k\, dt$
$\int dX_A / (1-x_A) = \int k\, dt$

$$\int_0^{XA} dX_A / (1- X_A) = \int_0^t k\, dt$$

$$-\ln (1-X_A) = kt + C \quad .....(7)$$

dengan

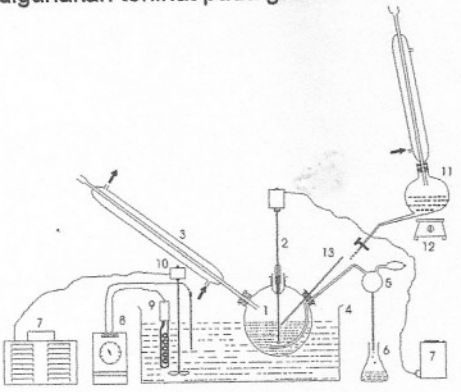
C_{AO} : konsentrasi minyak mula-mula
C_A : kons. minyak setelah reaksi
X_A : konversi
k : konstanta kecepatan reaksi
t : waktu reaksi (Agra, 1992)

Bila grafik $-\ln (1-X_A)$ terhadap t berupa garis lurus, maka hidrolisa minyak biji karet mengikuti reaksi tingkat satu dan nilai konstanta kecepatan reaksi (k) dapat dihitung berdasarkan angka arah (gradien).

METODE PENELITIAN

Minyak biji karet diperoleh dari biji karet lewat metode pengepresan. Minyak dianalisa kadar air, rapat massa, asam lemak total dan asam lemak bebasnya. Aquades dan HCl *pro analyze* diperoleh dari Laboratorium Dasar Teknik Kimia UNS dianalisa rapat massanya. Pada penelitian ini digunakan HCl dengan konsentrasi 0.4 gram/100 ml minyak sebagai katalisator. Suhu reaksi divariasikan untuk memperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi sebagai fungsi suhu. Temperatur yang ditinjau adalah 50, 60, 70, 80, 90^{0}C.

Rangkaian alat hidrolisa yang digunakan terlihat pada gambar 1.



Keterangan :

1. Labu leher tiga
2. Pengaduk mekanik
3. Pendingin balik
4. Water – bath
5. Pengambil cuplikan
6. Erlenmeyer penampung Cuplikan
7. Powerstat
8. Termostat
9. Pemanas celup
10. Pengaduk
11. Labu pemanas aquades
12. Pemanas aquades

Gambar 1. Rangkaian alat hidrolisa minyak

Minyak biji karet yang telah diketahui kadar asam lemaknya ditimbang dengan berat tertentu. Minyak dipanaskan dalam reaktor yang dilengkapi dengan pendingin balik, pengaduk, pengambil cuplikan dan termometer hingga mencapai suhu reaksi.

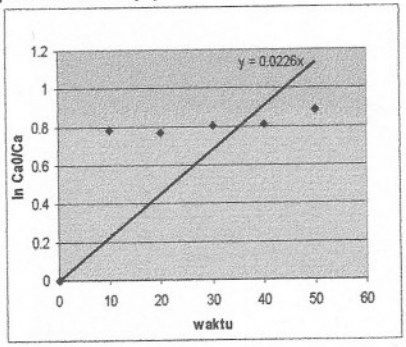
Sejumlah tertentu HCl sebagai katalis ditambahkan dengan aquades dipanaskan juga pada alat terpisah hingga mencapai suhu yang sama dengan suhu operasi reaktor. Kemudian campuran aquades dan HCl dialirkan ke dalam reaktor. Pengaduk serta pendingin dijalankan, dan waktu reaksi dihitung pada saat ketiga bahan tercampur seluruhnya. Cuplikan diambil tiap 10 menit untuk dianalisa kadar trigliserida sisanya dan reaksi dilangsungkan dalam waktu 1 jam.

Dari cuplikan yang diperoleh, asam lemak dipisahkan dari gliserol untuk dianalisa lebih lanjut. Sampel dimasukkan ke dalam oven untuk diuapkan airnya. Setelah didinginkan dalam desikator, asam lemak bebas dalam sampel dianalisa dengan metode volumetric untuk mengetahui kadar trigiserida yang tidak bereaksi.

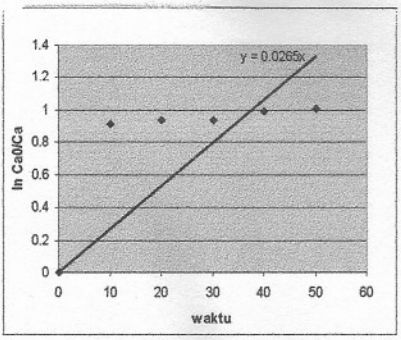
HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses hidrolisa menggunakan pengadukan dengan kecepatan 300 rpm. Hasil yang diperoleh dari percobaan adalah kadar asam lemak bebas = 0,14828 mgrek/gram, asam lemak total = 2,45747 mgrek/gram dan trigliserida mula-mula (C_{A0}) = 2,30919 mgrek/gram.

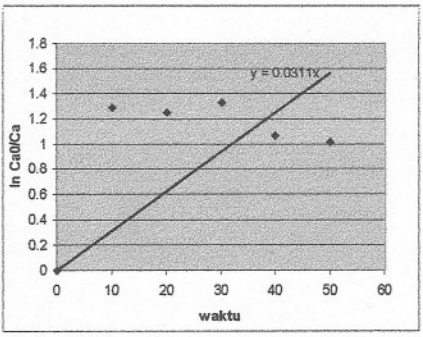
Dari percobaan terlihat bahwa suhu reaksi berbanding lurus dengan konversi. Pada suhu $50\,^{\circ}C$, $60\,^{\circ}C$, $70\,^{\circ}C$, konsentrasi trigliserid sisa semakin menurun pada waktu yang sama dan konversinya cenderung naik. Hal ini sesuai dengan persamaan (6).



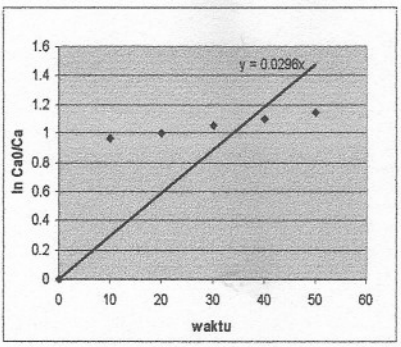
Gambar 2 Hub. waktu vs ln C_{A0}/C_A pada suhu 50 $^{\circ}C$



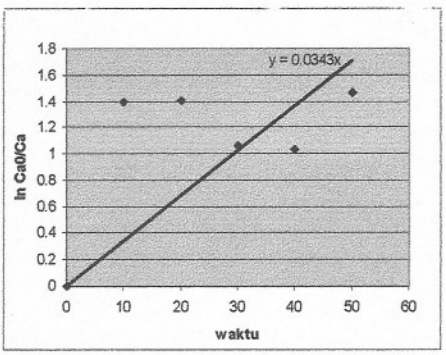
Gambar 3. Hub. waktu vs ln C_{A0}/C_A pada suhu 60 °C



Gambar 5. Hub. waktu vs ln C_{A0}/C_A pada suhu 80 °C



Gambar.4. Hub. waktu vs ln C_{A0}/C_A pada suhu 70 °C



Gambar 6. Hub. waktu vs ln C_{A0}/C_A pada suhu 90 °C

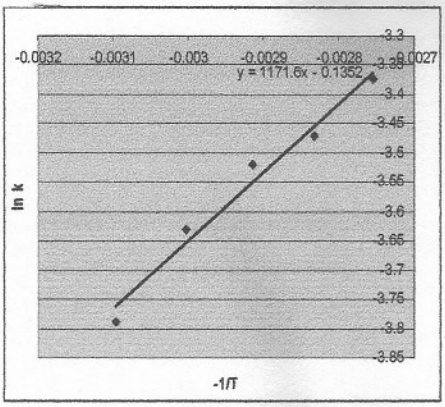
Sedangkan pada suhu 80 °C dan 90 °C konversi maupun konsentrasi trigliserid sisa nilainya naik turun. Hal ini sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa pada suhu tinggi asam lemak tak jenuh lebih mudah terurai atau terputus menjadi rantai yang lebih pendek dan terkonversi menjadi senyawa lain yang bukan asam lemak. Misalnya : lipoperoksida, aldehid, asam ketohidroksi, epoksi, dan polimer. Terputusnya rantai trigliserida menyebabkan destruksi atau kerusakan asam lemak sehingga mengganggu kestabilan minyak. (Ketaren, 1986).

Nilai konstanta kecepatan reaksi (k) sebagai fungsi suhu diperoleh secara grafis. Dengan regresi linier antara suhu versus nilai k maka besarnya energi aktivasi dan faktor pengadukan dapat dihitung dengan persamaan Arrhenius.

Tabel 1 Konstanta kecepatan reaksi

Suhu (K)	k (menit^{-1})
323	0,0226
333	0,0265
343	0,0296
353	0,0311
363	0,0343

Sesuai persamaan tersebut, dengan naiknya suhu, konstanta kecepatan reaksi cenderung naik. Nilai energi aktivasi reaksi sebesar 2327,9692 kal / mol dan faktor pengadukan 0,8735 / menit.



Gambar 7. Hubungan ln k vs -1/T

KESIMPULAN

Pada reaksi hidrolisa minyak biji karet dengan konsentrasi katalis (HCl) 0,4 gr/100 gr minyak, dan perbandingan minyak : air sebesar 1 : 10 mgek/mgek, diperoleh nilai faktor pengadukan (A) sebesar 0,8735 menit dengan energi aktifasi (E) sebesar 2327,9692 kal / mol.

Persamaan hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu adalah : ln k = ln 0,8735 – 2327,9692/ RT.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan pada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini dengan dana Hibah Pekerti 2006, serta Febe Prabaning Raras dan Jonas Nastiti yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

Griffin, R.C., 1927, "Technical Methods of Analysis", 2 ed., McGraw – Hill Book Company, Inc., New York.

Groggins, P.H., 1958, "Unit Processes in Organic Synthesis", 5 ed., McGraw – Hill Book Company, New York.

Ketaren, S., 1986, "Minyak dan Lemak Pangan", UI Press, Jakarta.

Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1980, "Encyclopedia of Chemical Technology",vol. 9, 3 ed., John Wiley and Sons, New York.

Nurbaiti, S., 1990, "Hidrolisis Minyak Biji Karet", Laporan Penelitian, Laboratorium Proses Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Ratnayake, W.M.N., Olsson, B., Matthews, D. and Ackman, R.G., 1988, "Preparation of Omega-3 PUFA Concentrates from Fish Oils via Urea Complexion", Fat. Sci. Technol., vol. 10 pp. 381-386.

Sediawan, W. B. dan Prasetya, A., 1997, "Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia", hl. 11-15, 32-34, Penerbit Andi, Yogyakarta.

Setyawardhani, D.A. dan Yustinah, 2004, "Asam Lemak Omega 3 dari Hidrolisa Minyak Hati Ikan Kod", Laporan Penelitian dengan dana Hibah SP4, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.

Sofiyah, 1989, "Hidrolisis Minyak Biji Karet dengan Katalisator Damar Penukar Kation", Laporan Penelitian, Laboratorium Proses Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Sukamto, 1986, "Hidrolisis Minyak Biji Karet", Laporan Penelitian, Laboratorium Proses Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Sediawan, W. B. dan Prasetya, A., 1997, "Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia", hl. 11-15, 32-34, Penerbit Andi, Yogyakarta.

Sofiyah, 1995, :Kinetika Reaksi Etanolisis Minyak Biji Kapuk dengan Katalisator NaOH dan Penambahan Bahan Organik", Tesis diajukan pada Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta.

Solomons, G.T.W., 1990, "Fundamental of Organic Chemistry", 3 ed., pp 894-902, John Wiley and Sons, New York.

Swern, D., 1982a, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", vol.1, 4 ed., John Wiley and Sons, New York

Swern, D., 1982b, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", vol.2, 4 ed., John Wiley and Sons, New York.

www. Agroindonesia. com