

**PENGARUH PENAMBAHAN ASAM ASETAT SEBAGAI
DISPLACING ACID PADA REAKSI HIDROLISIS MINYAK
KELAPA SAWIT DENGAN KATALIS ASAM SULFAT**

SKRIPSI

Oleh

EKI LISTYA RINI
04 04 06 022 5



**SKRIPSI INI DIAJUKAN UNTUK MELENGKAPI SEBAGIAN
PERSYARATAN MENJADI SARJANA TEKNIK**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
GENAP 2007/2008**

PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI

Saya menyatakan dengan sesungguhnya bahwa skripsi dengan judul:

**PENGARUH PENAMBAHAN ASAM ASETAT SEBAGAI *DISPLACING*
ACID PADA REAKSI HIDROLISIS MINYAK KELAPA SAWIT
DENGAN KATALIS ASAM SULFAT**

yang dibuat untuk melengkapi sebagian persyaratan menjadi Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, sejauh yang saya ketahui bukan merupakan tiruan atau duplikasi dari skripsi yang sudah dipublikasikan dan atau pernah dipakai untuk mendapatkan gelar kesarjanaan di lingkungan Universitas Indonesia maupun di Perguruan Tinggi atau Instansi manapun, kecuali bagian yang sumber informasinya dicantumkan sebagaimana mestinya.

Depok, 15 Juli 2008

Eki Listya Rini

NPM 04 04 06 022 5

PENGESAHAN

Skripsi dengan judul:

**PENGARUH PENAMBAHAN ASAM ASETAT SEBAGAI *DISPLACING*
ACID PADA REAKSI HIDROLISIS MINYAK KELAPA SAWIT
DENGAN KATALIS ASAM SULFAT**

dibuat untuk melengkapi sebagian persyaratan menjadi Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Skripsi ini telah diujikan pada sidang ujian skripsi pada tanggal 9 Juli 2008 dan dinyatakan memenuhi syarat/sah sebagai skripsi pada Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Depok, 15 Juli 2008

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II

Ir. Rita Arbianti, M.Si

NIP. 132.137.888

Tania Surya Utami, S.T, M.T

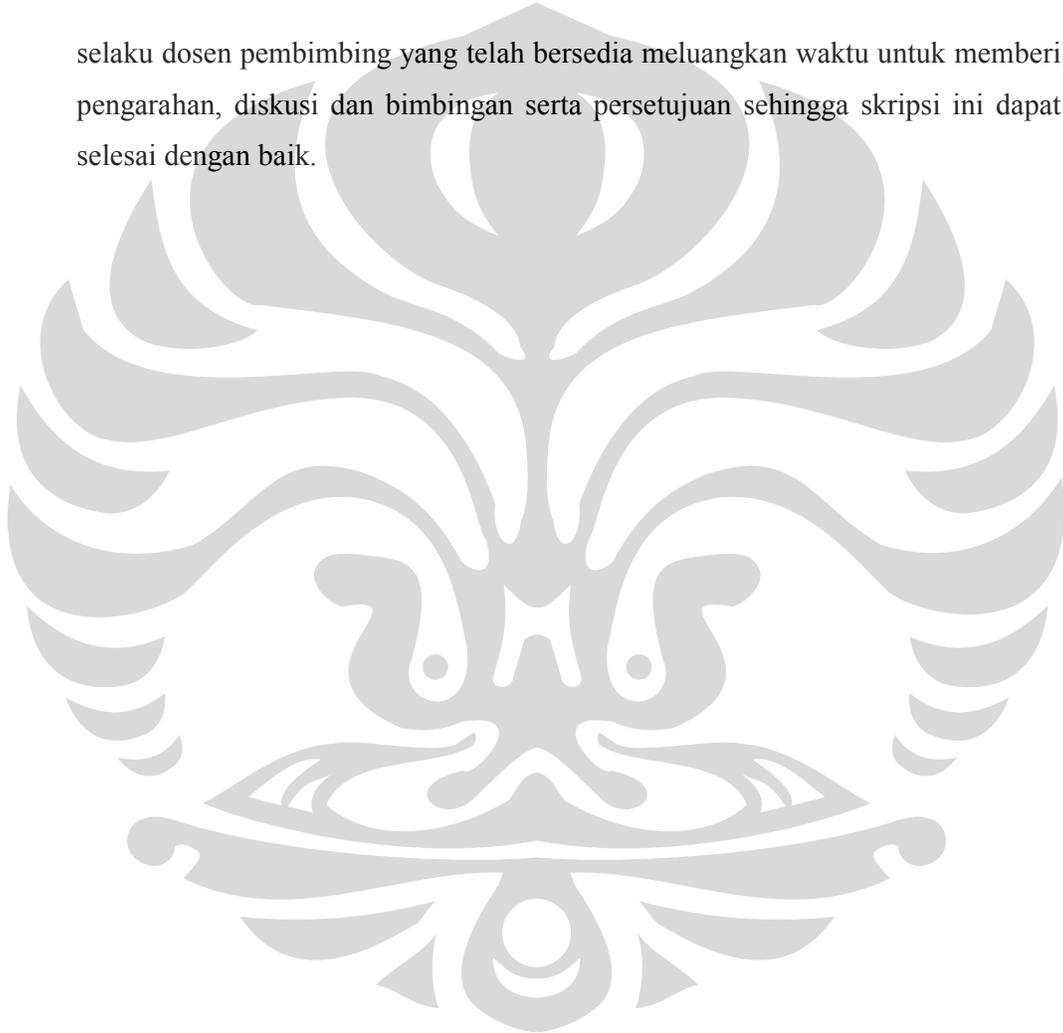
NIP.132.206.932

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

Ir. Rita Arbianti, M.Si
Tania Surya Utami, S.T, M.T

selaku dosen pembimbing yang telah bersedia meluangkan waktu untuk memberi pengarahan, diskusi dan bimbingan serta persetujuan sehingga skripsi ini dapat selesai dengan baik.



Eki Listya Rini
NPM 04 04 06 022 5
Departemen Teknik Kimia

Dosen Pembimbing
I. Ir. Rita Arbianti, M.Si
II. Tania Surya Utami, S.T, M.T

PENGARUH PENAMBAHAN ASAM ASETAT SEBAGAI *DISPLACING ACID* PADA REAKSI HIDROLISIS MINYAK KELAPA SAWIT DENGAN KATALIS ASAM SULFAT

ABSTRAK

Peningkatan laju pertumbuhan produksi kelapa sawit, mendorong proses diversifikasi kelapa sawit menjadi produk lain yang memiliki nilai ekonomis lebih tinggi. Salah satu produk diversifikasi dari kelapa sawit adalah produk oleokimia berupa asam lemak. Asam lemak merupakan salah satu *building block* utama dalam proses produksi oleokimia, terutama surfaktan berbasis minyak nabati. Oleokimia yang diproduksi dari minyak nabati mudah terurai secara biologi (*biodegradable*) sehingga tidak mencemari lingkungan. Kesenambungan pengadaannya juga terjamin karena minyak nabati merupakan sumber daya alam yang dapat diperbaharui. Secara khusus, minyak kelapa sawit dipilih sebagai bahan baku oleokimia yang sangat potensial karena memiliki distribusi rantai karbon yang sesuai untuk berbagai jenis produk oleokimia yang akan dihasilkan. Reaksi hidrolisis dari minyak kelapa sawit merupakan tahapan awal dari proses produksi oleokimia berbasis minyak nabati. Dalam reaksi hidrolisis dapat dilakukan penambahan asam karboksilat tertentu sebagai *displacing acid*.

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji variabel-variabel reaksi serta untuk menentukan kondisi optimum reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan katalis asam sulfat dan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid*. Selain itu, penelitian ini juga bertujuan untuk menentukan pengaruh penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* dalam reaksi hidrolisis tersebut. Proses hidrolisis menggunakan asam sulfat sebagai katalis dan minyak kelapa sawit. Variabel yang divariasikan adalah waktu reaksi (60, 95, 120, 150 dan 180 menit), rasio berat air terhadap minyak (1:4, 1:2, 1:1, 2:1, dan 3:1 {gr air:gr minyak}), konsentrasi katalis asam sulfat (1%, 5%, 7,5%, 9,2%, dan 12,5% {gr katalis/gr minyak}), dan suhu reaksi (85, 90, 95, 100, dan 105 °C), untuk mengkaji pengaruhnya terhadap derajat hidrolisis reaksi tersebut.

Derajat hidrolisis ditentukan dengan membagi bilangan asam dan bilangan saponifikasi produk asam lemak. Bilangan asam dan bilangan saponifikasi ditentukan secara titrimetrik. Derajat hidrolisis terbaik pada penelitian ini diperoleh pada variasi waktu 95 menit, rasio air dengan minyak 1:4, persen katalis asam sulfat 9,2% dan suhu hidrolisis 100 °C. Selain itu, hasil penelitian menunjukkan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* pada reaksi hidrolisis menghasilkan derajat hidrolisis yang lebih besar daripada reaksi hidrolisis tanpa penambahan asam asetat.

Kata kunci : Hidrolisis, Minyak kelapa sawit, *Displacing acid*, Asam lemak, Derajat hidrolisis

Eki Listya Rini
NPM 04 04 06 022 5
Chemical Department Engineering

Counsellor
I. Ir. Rita Arbianti, M.Si
II. Tania Surya Utami, S.T, M.T

**EFFECT OF ACETIC ACID ADDITION AS DISPLACING ACID
IN HYDROLYSIS OF PALM OIL WITH SULFURIC ACID CATALYST**

ABSTRACT

Increasing of palm production has encouraged diversification of palm to other products that have higher economic value. One kind of diversification products from palm is oleochemical, such as fatty acid. Fatty acid has become one of the main building blocks in production of oleochemical, especially in surfactant based on vegetable oil. Oleochemical which is produced from vegetable oil is biodegradable thereby it won't harm our environment. Besides that, it is a renewable resource, so its continuity of provisioning is also ensured. In this case, palm oil has been worthy of special attention because of satisfactory yields and suitable carbon chain distributions for various kinds of oleochemical. Hydrolysis of palm oil is one of the oleochemical production routes that based on vegetable oil as raw material. There is an addition of carboxylic acid which acts as displacing acid in hydrolysis of oil.

The aims of this research are to examine the reaction variables effect on hydrolysis and to define the optimum condition of palm oil hydrolysis with sulfuric acid catalyst and addition of acetic acid as displacing acid. Variable is varied are time of reaction (60, 95, 120, 150 and 180 minutes), weight ratio between water and palm oil (1:4, 1:2, 1:1, 2:1 and 3:1), percent weight of sulfuric acid catalyst (1%, 5%, 7,5%, 9,2%, and 12,5%), and temperature of reaction (85, 90, 95, 100, and 105 °C) to examine its effect on degree of hydrolysis.

Degree of hydrolysis is calculated by the ratio of acid value and saponification value of fatty acid product. Both of them are calculated by titrimetric method. The optimum degree of hydrolysis is accomplished on 95 minutes, ratio between water and oil of 1:4, percent weight of sulfuric acid catalyst of 9.2%, and temperature hydrolysis of 100°C. Besides that, degree of hydrolysis with addition of acetic acid as displacing acid in hydrolysis is higher than degree of hydrolysis without addition of displacing acid.

Keywords : Hydrolysis, Palm oil, Displacing acid, Fatty acid, Degree of hydrolysis

DAFTAR ISI

	Halaman
SKRIPSI	i
PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI	ii
PENGESAHAN	iii
UCAPAN TERIMA KASIH	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 LATAR BELAKANG	1
1.2 PERUMUSAN MASALAH	3
1.3 TUJUAN PENELITIAN	3
1.4 BATASAN MASALAH	4
1.5 SISTEMATIKA PENULISAN	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 MINYAK KELAPA SAWIT	6
2.1.1 Triglicerida pada Minyak Kelapa Sawit	6
2.1.2 Non Triglicerida pada Minyak Kelapa Sawit	8
2.2 HIDROLISIS	9
2.2.1 Hidrolisis Minyak Kelapa Sawit	11
2.2.2 Displacing Acid pada Reaksi Hidrolisis	15
2.2.3 Derajat Hidrolisis	16
2.3 ASAM LEMAK	17
2.4 ANALISIS TITRIMETRIK	21
2.4.1 Titrasi Asam Basa (<i>Aqueous</i>)	22
2.4.2 Titrasi Asam-Basa (<i>Non-Aqueous</i>)	23
2.5 GC/MS (GAS CROMATOGRAPHY/MASS SPECTOMETRY)	24
2.5.1 Instrumen Kromatografi Gas	24

2.5.2 Instrumentasi Spektroskopi Massa	27
2.5.3 Analisis Kualitatif	28
2.5.4 Analisis Kuantitatif	29
2.5.4.1 Analisis berbasiskan tinggi puncak	29
2.5.4.2 Analisis berbasiskan daerah puncak	29
2.5.4.3 Kalibrasi dengan analit standar	29
BAB III METODE PENELITIAN	30
3.1 VARIABEL PENELITIAN	31
3.2 ALAT DAN BAHAN	32
3.3 PROSEDUR PENELITIAN	33
3.3.1 Penentuan Sifat Kimia Minyak Goreng Kelapa Sawit dan Sampel Produk Asam Lemak	33
3.3.1.1 Penentuan bilangan asam	33
3.3.1.2 Penentuan bilangan saponifikasi	34
3.3.2 Reaksi Hidrolisis Minyak Kelapa Sawit	35
3.3.3 Analisis GC/MS Produk Asam Lemak	36
3.3.4 Pengolahan Data	37
3.4 LOKASI PENELITIAN	37
3.5 GAMBAR ALAT PENELITIAN	38
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	39
4.1 PENENTUAN SIFAT KIMIA MINYAK KELAPA SAWIT	39
4.1.1 Penentuan Bilangan Asam Minyak Kelapa Sawit	39
4.1.2 Penentuan Bilangan Saponifikasi Minyak Kelapa Sawit	40
4.2 REAKSI HIDROLISIS MINYAK KELAPA SAWIT	40
4.2.1 Pengaruh Waktu Reaksi	41
4.2.2 Pengaruh Persen Berat Katalis	43
4.2.3 Pengaruh Suhu Reaksi	45
4.2.4 Pengaruh Rasio Berat Reaktan	47
4.2.5 Pengaruh Penambahan <i>Displacing Acid</i>	49
BAB V KESIMPULAN	54
DAFTAR ACUAN	55
LAMPIRAN	58

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1. Trigliserida	7
Gambar 2.2. Reaksi hidrolisis	10
Gambar 2.3. Reaksi hidrolisis dengan katalis asam	10
Gambar 2.4. Mekanisme serangan nukleofil dalam hidrolisis asam	10
Gambar 2.5. Mekanisme deprotonasi ester pada reaksi hidrolisis dengan katalis asam	11
Gambar 2.6. Reaksi hidrolisis pada trigliserida	11
Gambar 2.7. Reaksi <i>acidolysis</i> pada methyl ester	15
Gambar 2.8. Mekanisme reaksi <i>acidolysis</i>	16
Gambar 2.9. Presentase volum versus nilai untuk hidrofobik surfaktan di Eropa Barat, 1997	20
Gambar 2.10. Presentase volum penggunaan asam lemak dalam berbagai kelas surfaktan, Eropa Barat, 1997	20
Gambar 2.11. Jalur konversi asam lemak menjadi surfaktan	21
Gambar 2.12. Reaksi dalam analisis titrimetri	21
Gambar 2.13. Reaksi alkali dengan karbondioksida dalam titrasi asam-basa	23
Gambar 2.14. Instrumentasi kromatografi gas	25
Gambar 3.1. Diagram alir rancangan penelitian	30
Gambar 3.2. Alat penelitian yang digunakan	38
Gambar 4.1. Pengaruh waktu reaksi terhadap derajat hidrolisis	41
Gambar 4.2. Mekanisme serangan nukleofil dalam hidrolisis asam	43
Gambar 4.3. Pengaruh persen berat katalis H ₂ SO ₄ terhadap derajat hidrolisis	44
Gambar 4.4. Pengaruh suhu reaksi terhadap derajat hidrolisis	46
Gambar 4.5. Pengaruh rasio berat reaktan terhadap derajat hidrolisis	48

Gambar 4.6. Pengaruh penambahan <i>displacing acid</i> terhadap derajat hidrolisis	49
Gambar 4.7. Reaksi hidrolisis dengan penambahan <i>displacing acid</i> (asam asetat)	50
Gambar 4.8. Asam lemak bebas dalam produk hasil analisis GC/MS	52



DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1. Komposisi Trigliserida dalam CPO	7
Tabel 2.2. Komposisi Asam Lemak dalam CPO	8
Tabel 2.3. Komposisi Senyawa yang Tak Tersabunkan dalam Minyak Sawit	9
Tabel 2.4. Asam Lemak Bebas dan Sifat Fisiknya	18
Tabel 3.1. Peralatan penelitian	32
Tabel 3.2. Bahan-bahan penelitian	33
Tabel 3.3. Spesifikasi Analisis GC/MS yang Digunakan	36

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 LATAR BELAKANG

Indonesia memiliki 5,6 juta hektar lahan kebun sawit dari 11 juta hektar lahan kebun sawit dunia. Pada tahun 2005 laju pertumbuhan produksi kelapa sawit di Indonesia mencapai 8,44 persen per tahun [1]. Peningkatan produksi kelapa sawit tersebut akan memberikan dampak positif terhadap pendapatan masyarakat Indonesia. Dimana hal ini akan tercapai jika peningkatan tersebut disertai dengan upaya peningkatan nilai ekonomis kelapa sawit dengan peningkatan daya guna yang menghasilkan produk bernilai ekonomi tinggi.

Di Indonesia, produk pengolahan minyak kelapa sawit yang memiliki nilai ekonomis masih terbatas pada produk pangan seperti minyak goreng dan margarin serta produk non pangan berupa produk oleokimia, seperti asam lemak, *fatty alcohol*, dan gliserin. Hingga saat ini, konsumsi minyak kelapa sawit domestik diperkirakan sekitar 50-60 persen dari total produksinya. Sebagian besar penggunaannya untuk industri produk pangan, yaitu sebesar 80-85 persen, sementara untuk industri produk oleokimia masih relatif lebih kecil yaitu 15-20 persen [2].

Berdasarkan *Oil World and Reuters*, industri oleokimia dasar di Indonesia baru mampu menyumbangkan produksi sebesar 3,6 persen dari produksi oleokimia dunia [3]. Padahal, produk-produk oleokimia tersebut memiliki nilai tambah yang cukup besar dibandingkan dengan produk pengolahan minyak kelapa sawit lainnya, yaitu berkisar 20 hingga 600 persen dari nilai mentahnya [4]. Oleh karena itu, diperlukan upaya diversifikasi minyak kelapa sawit menjadi produk oleokimia yang lebih beragam untuk meningkatkan nilai ekonomisnya.

Secara umum, sebagian besar produk-produk oleokimia diproduksi melalui asam lemak maupun metil ester. Melalui asam lemak dapat diproduksi produk bernilai ekonomi tinggi seperti surfaktan yang digunakan dalam produk pembersih maupun produk kosmetika. Dibandingkan dengan surfaktan berbahan

baku petrokimia, surfaktan yang diproduksi dengan basis minyak nabati bersifat *biodegradable* dan tidak beracun sehingga bersifat aman untuk lingkungan. Selain itu, kesinambungan pengadaannya lebih terjamin karena minyak nabati merupakan sumber daya alam yang dapat diperbarui [5].

Minyak kelapa sawit banyak digunakan sebagai bahan baku oleokimia yang sangat potensial karena memiliki distribusi rantai karbon yang sesuai untuk berbagai jenis produk yang akan dihasilkan, sehingga dapat menghasilkan produk yang cukup memuaskan [5]. Minyak kelapa sawit tersebut merupakan hasil pengolahan buah kelapa sawit dengan komponen penyusun utama trigliserida dan nontrigliserida [6]. Trigliserida merupakan ester dari gliserol dengan tiga molekul asam lemak [7]. Untuk memperoleh produk oleokimia, trigliserida tersebut diubah menjadi asam lemak melalui reaksi hidrolisis.

Reaksi hidrolisis merupakan proses transformasi satu molekul organik, RX, yang bereaksi dengan air, membentuk ikatan karbon-oksigen dan memotong satu ikatan karbon-X dalam molekul organik awal. Reaksi hidrolisis minyak nabati telah dilaporkan oleh beberapa peneliti. Logan, *et al* (1978) melaporkan reaksi hidrolisis trigliserida dengan air 10-100% berat trigliserida untuk menghasilkan asam karboksilat dengan bantuan katalis asam sulfat 2-20% berat trigliserida dan penambahan katalis *displacing acid* 50-500% berat trigliserida. Adapun katalis *displacing acid* yang digunakan dapat berupa asam format, asam asetat maupun asam propionat. Dengan proses *batch* pada suhu sekitar 50-180 °C, dihasilkan *yield* dengan lebih dari 75% konversi dalam waktu reaksi kurang dari 1 jam dan lebih dari 90% konversi dalam waktu kurang dari 4 jam reaksi. Selain itu, Anozie dan Dzobo (2006) melaporkan kinetika reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis asam sulfat 10% volum air dan penambahan surfaktan (*linear alkyl benzene sulfonate*) sebesar 0,5% berat minyak. Reaksi dilakukan melalui proses dua tahap dengan air sebanyak 25% berat minyak pada suhu 100 °C. Fraksi konversi yang diperoleh mencapai 0,96 dalam waktu 6 jam dengan total waktu reaksi selama 12 jam.

Penambahan surfaktan, yaitu *sodium lauril sulfat*, dengan konsentrasi sebesar 25% dalam reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit telah diujikan pada tahap pra-penelitian ini. Pada kondisi reaksi hidrolisis yang serupa untuk kedua jenis zat

yang ditambahkan tersebut, diketahui produk asam lemak yang dihasilkan dengan penambahan *displacing acid* memiliki kandungan asam lemak bebas yang lebih besar dibandingkan dengan asam lemak yang dihasilkan dengan penambahan surfaktan. Oleh karena itu, penambahan *displacing acid* menjadi variabel yang diamati dalam penelitian ini.

Dalam penelitian ini, terdapat beberapa variabel reaksi hidrolisis yang mempengaruhi diantaranya ialah waktu reaksi hidrolisis, persen berat katalis, suhu reaksi hidrolisis dan rasio berat reaktan. Kondisi operasi reaksi hidrolisis tersebut jelas akan menentukan kuantitas dan kualitas asam lemak yang dihasilkan, yang selanjutnya akan menentukan pula kualitas oleokimia berbasis minyak kelapa sawit.

1.2 PERUMUSAN MASALAH

Berdasarkan latar belakang di atas, perumusan masalah dalam penelitian ini ialah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh variabel-variabel reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis asam sulfat dan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* terhadap derajat hidrolisis reaksi tersebut.
2. Bilamana kondisi optimum reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis asam sulfat dan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* untuk menghasilkan produk asam lemak.
3. Bagaimana pengaruh *displacing acid* dalam reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis asam sulfat terhadap derajat hidrolisis reaksi tersebut.

1.3 TUJUAN PENELITIAN

Tujuan penelitian ini ialah sebagai berikut:

1. Mengkaji pengaruh variabel-variabel reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis asam sulfat dan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* terhadap derajat hidrolisis reaksi tersebut.

2. Menentukan kondisi optimum reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis asam sulfat dan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* untuk menghasilkan produk asam lemak.
3. Mengkaji pengaruh *displacing acid* dalam reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis asam sulfat terhadap derajat hidrolisis reaksi tersebut.

1.4 BATASAN MASALAH

Penelitian yang dilakukan memiliki batasan masalah sebagai berikut:

1. Minyak kelapa sawit yang digunakan sebagai reaktan dalam reaksi hidrolisis ini ialah minyak kelapa sawit komersial.
2. Variabel-variabel reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit yang dianalisis adalah waktu reaksi hidrolisis, persen berat katalis asam sulfat, suhu reaksi hidrolisis dan rasio berat air dengan minyak kelapa sawit.
3. *Displacing acid* yang digunakan dalam reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit tersebut adalah asam asetat.
4. Derajat hidrolisis dihitung dengan membagi nilai bilangan asam (*acid value*) dengan bilangan penyabunan (*saponification value*) produk asam lemak yang diperoleh dari reaksi hidrolisis tersebut.
5. Nilai bilangan asam dan bilangan penyabunan diperoleh melalui metode titrimetri.
6. Produk asam lemak dianalisis dengan menggunakan metode GC/MS (*Gas Chromatography/Mass Spectrometry*).

1.5 SISTEMATIKA PENULISAN

Sistematika penulisan yang digunakan dalam makalah skripsi ini adalah:

BAB I PENDAHULUAN

Bab ini terdiri atas latar belakang, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini menjelaskan berbagai informasi yang didapatkan dari berbagai pustaka mengenai minyak kelapa sawit, reaksi hidrolisis, *displacing acid*, derajat hidrolisis, asam lemak, metode titrimetrik dan GC/MS (*Gas Chromatography/Mass Spectometry*).

BAB III METODE PENELITIAN

Bab ini terdiri atas mekanisme dan prosedur penelitian.

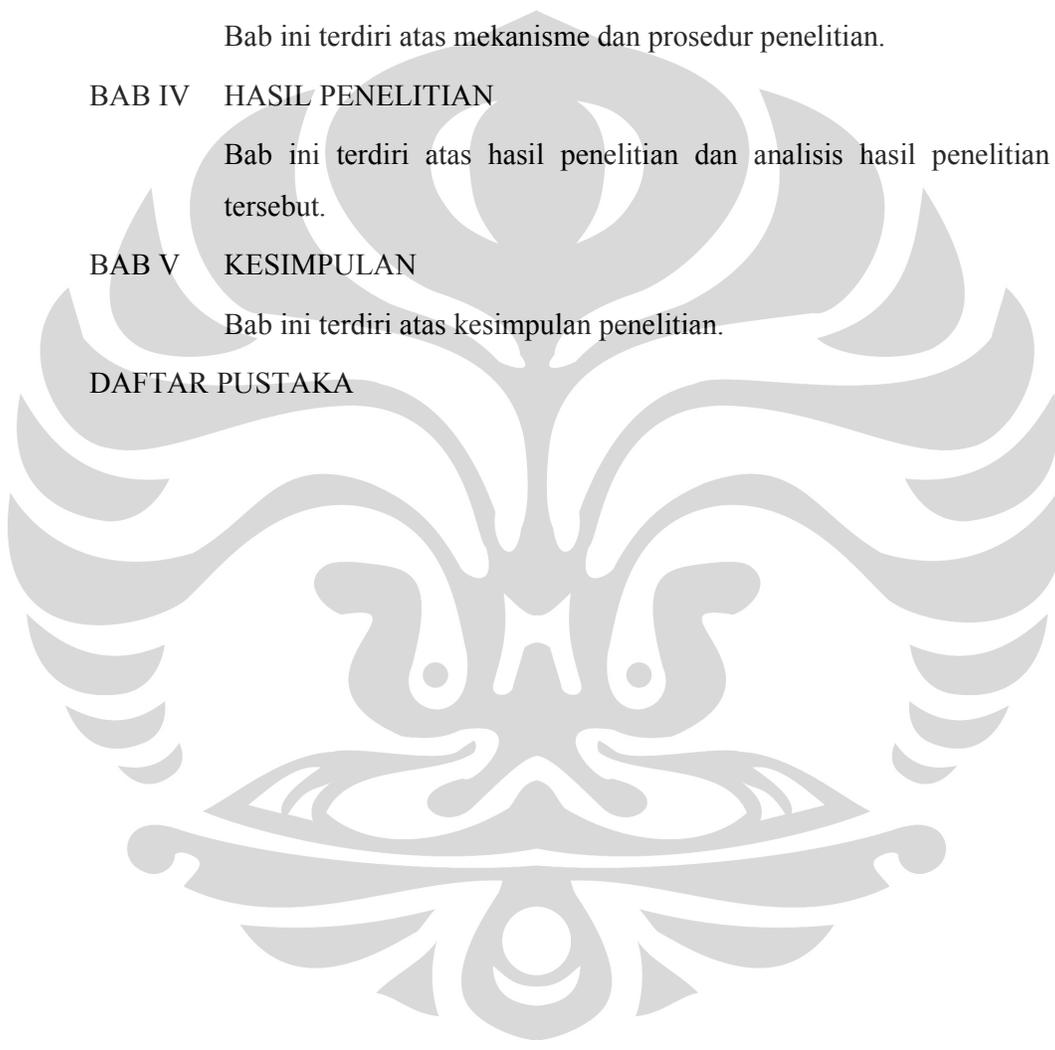
BAB IV HASIL PENELITIAN

Bab ini terdiri atas hasil penelitian dan analisis hasil penelitian tersebut.

BAB V KESIMPULAN

Bab ini terdiri atas kesimpulan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 MINYAK KELAPA SAWIT

Kelapa sawit merupakan *monocotyledon* yang termasuk genus *Elaeis*. Genus *Elaeis* terdiri atas dua spesies, yaitu *E. Guineensis* dan *E. Oleifera*. Memiliki nama binomial *Elaeis jacq.* Bunga dan buahnya berupa tandan dan bercabang banyak. Bagian buahnya terdiri atas tiga lapisan yaitu:

1. *Pericarp*: bagian kulit buah yang berwarna kemerahan dan licin
2. *Mesocarp*: bagian serabut buah
3. *Endocarp*: bagian cangkang pelindung inti

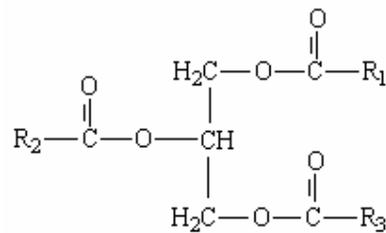
Di dalam buah terdapat inti sawit (*kernel*). Inti sawit merupakan endosperm dan embrio dengan kandungan minyak inti berkualitas tinggi [8]. *Mesocarp* mengandung kadar minyak rata-rata sebanyak 56%, inti mengandung minyak sebesar 44%, dan *endocarp* tidak mengandung minyak [6].

Minyak yang dihasilkan dari spesies *Elaeis* ini terdiri dari dua tipe. Minyak yang biasa disebut *Crude Palm Oil* (CPO) atau minyak kelapa sawit adalah minyak yang diambil dari *mesocarp* kelapa sawit. Tipe kedua adalah *Palm Kernel Oil* (PKO), yaitu minyak yang diambil dari bagian inti sawit.

CPO seperti umumnya minyak nabati lainnya merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, dengan komponen penyusunnya yang utama adalah trigliserida dan non trigliserida [6].

2.1.1 Trigliserida pada Minyak Kelapa Sawit

Seperti halnya lemak dan minyak lainnya, CPO terdiri atas trigliserida yang merupakan ester dari gliserol dengan tiga molekul asam lemak dengan struktur molekul sebagai berikut [7].



Gambar 2.1. Trigliserida [7]

Bila $R_1 = R_2 = R_3$ atau ketiga asam lemak penyusunnya sama maka trigliserida ini disebut trigliserida sederhana dan apabila salah satu atau lebih asam lemak penyusunnya tidak sama maka disebut trigliserida campuran. Adapun komposisi trigliserida dalam CPO ialah sebagai berikut.

Tabel 2.1. Komposisi Trigliserida dalam CPO

Trigliserida	Jumlah (%)
Tripalmitin	3 - 5
Dipalmito - Stearin	1 - 3
Oleo - Miristopalmitin	0 - 5
Oleo - Dipalmitin	21 - 43
Oleo - Palmitostearin	10 - 11
Palmito - Diolein	32 - 48
Stearo - Diolein	0 - 6
Linoleo - Diolein	3 - 12

Sumber: S. Ketaren, 1986

Karakteristik asam lemak yang terkandung dalam CPO dan minyak inti sawit menunjukkan perbedaan. Asam lemak yang paling banyak terkandung dalam CPO adalah asam lemak dengan rantai karbon panjang, yaitu $C_{16}-C_{18}$ (atom karbon 16-18). Sedangkan asam lemak terbanyak dalam minyak inti sawit adalah asam lemak dengan rantai karbon $C_{12}-C_{14}$. Kandungan asam lemak pada CPO dapat dilihat pada Tabel 2.2 berikut ini.

Tabel 2.2. Komposisi Asam Lemak dalam CPO

Jenis asam lemak	Persen komposisi
Asam laurat (C12:0)	0-0,4
Asam miristat (C14:0)	0,6-1,7
Asam palmitat (C16:0)	41,1-47,0
Asam stearat (C18:0)	3,7-5,6
Asam oleat (C18:1)	38,2-43,6
Asam linoleat (C18:2)	6,6-11,9
Asam linolenat (C18:3)	0-0,6

Sumber: Choo Yuen May, 2004.

Pada suhu ruang, CPO adalah lemak semi solid yang mempunyai komposisi yang tetap. Bentuk semi solid CPO disebabkan oleh kandungan asam lemak jenuh yang tinggi, sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 2.2 [9]. Pada tabel tersebut teramati hampir sekitar 50% asam lemak yang ada merupakan asam lemak jenuh dengan komponen utama asam palmitat (C16:0). Sekitar 40% adalah asam lemak jenuh tunggal (asam oleat) dan sekitar 10% merupakan asam lemak jenuh ganda (asam linoleat).

2.1.2 Non Trigliserida pada Minyak Kelapa Sawit

Selain trigliserida masih terdapat senyawa non trigliserida dalam jumlah kecil dalam CPO. Senyawa ini antara lain ialah monogliserida, digliserida, fosfatida, karbohidrat, turunan karbohidrat, protein, beberapa bahan berlendir atau getah (*gum*) serta zat-zat berwarna yang memberikan warna serta rasa dan bau yang tidak diinginkan [10].

Dalam proses pemurnian dengan penambahan alkali (biasanya disebut dengan proses penyabunan) beberapa senyawa non trigliserida ini dapat dihilangkan, kecuali beberapa senyawa yang disebut dengan senyawa yang tak tersabunkan seperti tercantum dalam Tabel 2.3 [10].

Tabel 2.3. Komposisi Senyawa yang Tak Tersabunkan dalam Minyak Sawit

Senyawa	Persen	PPM
Karotenoida		
α - Karotenoida	36,2	500 – 700
β - Karotenoida	54,4	
γ - Karotenoida	3,3	
Likopene	3,8	
Xantophyl	2,2	
Tokoperol		
α - tokoperol	35	500 – 800
γ - tokoperol	35	
δ - tokoperol	10	
$\Sigma + \text{H} + \text{tokoperol}$	20	
Sterol		
Kolesterol	4	mendekati 300
Kompesterol	21	
Stigmaterol	21	
β - sitosterol	63	
Phospatida	80	
Alkohol Total	26	
Triterpenik alkohol		mendekati 800
Alifatik alkohol		

Sumber: Nurhida Pasaribu, 2004

2.2 HIDROLISIS

Hidrolisis adalah suatu proses transformasi dimana satu molekul organik, RX, bereaksi dengan air, membentuk suatu ikatan karbon-oksigen dan memotong satu ikatan karbon-X dalam molekul organik awal. Reaksi umumnya didefinisikan sebagai pemindahan langsung X oleh OH dimana X dapat mewakili satu bentuk grup fungsional [11].



Gambar 2.2. Reaksi hidrolisis [11]

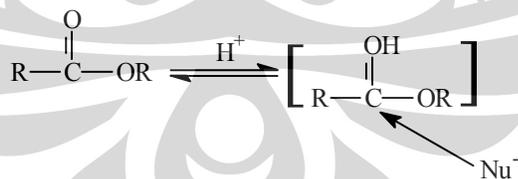
Reaksi hidrolisis ester dengan katalis asam merupakan reaksi balik dari esterifikasi Fischer [12]. Bila reaksi esterifikasi sebagai tujuan, maka menggunakan alkohol berlebih atau mengurangi produk air yang dihasilkan agar reaksi berlangsung ke pembentukan ester. Sementara, untuk membuat reaksi kebalikannya, yaitu hidrolisis berkatalis asam menjadi asam karboksilat, digunakan air berlebih. Kelebihan air tersebut akan menggeser kesetimbangan ke arah sisi asam karboksilat [12,13].

Jika air yang digunakan diberi oksigen bertanda yaitu oksigen-18 dalam reaksi hidrolisis tersebut, maka oksigen bertanda ini akan berada dalam asam karboksilat. Hal ini disebabkan karena air menyerang gugus karbonil, dimana ikatan RO tidak putus dalam reaksi hidrolisis tersebut [14, 13].



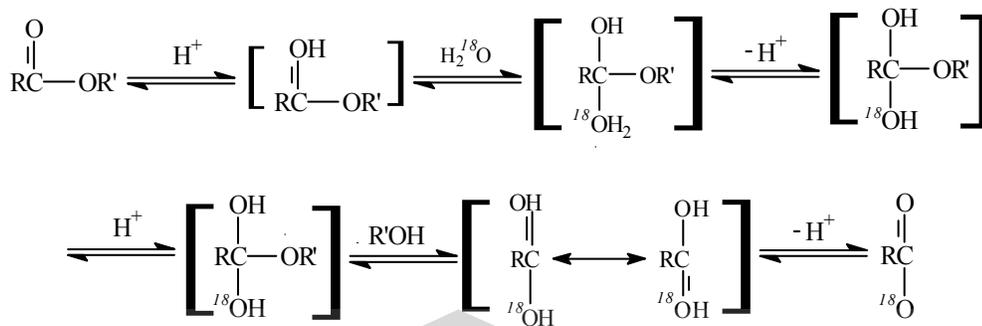
Gambar 2.3. Reaksi hidrolisis dengan katalis asam [13]

Dalam larutan asam, oksigen karbonil dari suatu ester dapat diprotonkan. Kemudian karbon yang bermuatan positif parsial, dapat diserang oleh nukleofil lemah seperti air [13].



Gambar 2.4. Mekanisme serangan nukleofil dalam hidrolisis asam [13]

Mekanisme deprotonasi ester dalam reaksi hidrolisis terjadi dalam beberapa tahap yaitu protonasi yang selanjutnya diikuti dengan adisi H₂O, kemudian eliminasi R'OH dan akhirnya disusul dengan deprotonasi [13].

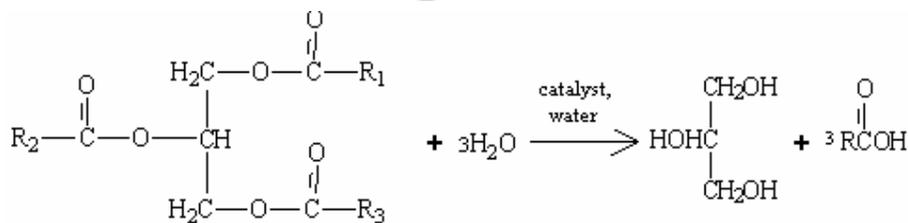


Gambar 2.5. Mekanisme deprotonasi ester pada reaksi hidrolisis dengan katalis asam [13]

2.2.1 Hidrolisis Minyak Kelapa Sawit

Dalam proses produksi oleokimia berbasis minyak nabati, minyak kelapa sawit merupakan bahan baku yang sangat potensial untuk digunakan. Selain karena kesinambungan pengadaannya, minyak kelapa sawit memiliki karakteristik distribusi rantai karbon yang sesuai untuk menghasilkan produk oleokimia yang diinginkan [5]. Secara khusus, minyak kelapa sawit merupakan salah satu pilihan utama dalam pembuatan asam lemak, selain minyak kelapa dan minyak inti sawit. Hal ini disebabkan ketiga jenis minyak tersebut memiliki bilangan iod (*iodine value, IV*) kurang dari 100 dengan distribusi jumlah atom karbon pada masing-masing minyak menyebar mulai C₆ hingga C₂₀. Bilangan iod yang relatif kecil dapat mencegah terbentuknya polimer yang tidak diinginkan selama proses hidrolisis. Dimana, pembentukan polimer dalam proses hidrolisis dapat menyebabkan reaksi berlangsung tidak efektif sehingga menjadi kurang ekonomis [15].

Reaksi hidrolisis pada minyak kelapa sawit sama halnya seperti reaksi hidrolisis yang umum pada trigliserida, yaitu sebagai berikut.



Gambar 2.6. Reaksi hidrolisis pada trigliserida [16]

Secara komersial, hidrolisis trigliserida untuk menghasilkan asam lemak dan gliserin, dilakukan pada kondisi tekanan dan suhu tinggi (misalnya, 700 psi dan 250°C), namun proses tersebut memerlukan alat yang sangat mahal [16]. Selain itu, hidrolisis trigliserida juga dapat dilakukan melalui proses Twitchell. Proses ini melibatkan reaksi trigliserida dengan air dan asam *petroleum-alkyl benzene sulfonic* dengan *steam* selama 36-48 jam. Proses Twitchell juga kurang menguntungkan karena mengakibatkan perubahan warna produk, memerlukan waktu reaksi yang sangat lama, serta mengkonsumsi *steam* yang sangat banyak [16].

Oleh karena itu, penelitian mengenai proses hidrolisis selain kedua proses tersebut di atas telah dilakukan. Meade dan Walder (1962) melaporkan reaksi trigliserida dalam asam asetat dengan menggunakan katalis asam kuat serta penambahan sejumlah air untuk menghasilkan asam karboksilat dan triasetin. Reaksi tersebut serupa dengan konversi trigliserida menjadi asam melalui reaksi *acidolysis* dimana asam karboksilat pertama direaksikan dengan ester gliserida dari asam karboksilat kedua, sehingga asam karboksilat kedua dapat dipindahkan dari gliserida ester oleh asam karboksilat pertama. Dibawah kondisi optimum Meade dan Walder, dapat menghasilkan produk asam karboksilat 65% *yield* setelah waktu dua jam, 75% *yield* setelah waktu empat jam, 85% *yield* setelah waktu delapan jam dan 90% *yield* setelah waktu 24 jam. Asam lemak kasar yang dihasilkan melalui proses *acidolysis* tersebut mengandung *diacetomono-glycerides*, *acetodiglycerides*, dan *acetoxyacids* jika menggunakan bahan baku minyak atau lemak tak jenuh [17].

Reaksi hidrolisis yang dilakukan oleh Meade dan Walder berlangsung pada kondisi yang sangat korosif, sehingga dilakukan uji korosivitas terhadap material yang digunakan. Uji korosivitas dilakukan untuk reaksi hidrolisis pada suhu 100°C dengan menggunakan katalis asam perklorat. Uji korosivitas tersebut menunjukkan bahwa material *Stainless Steel 304* dan *Carpenter 20* diserang dan mengkonsumsi sejumlah katalis, sehingga memperlambat laju reaksi hidrolisis. Pada material *Stainless Steel 306*, tidak menunjukkan adanya pengaruh terhadap laju reaksi maupun menunjukkan adanya korosi *pitting* yang terjadi, namun sejumlah nikel dan kromium yang terlarut mengakibatkan adanya perubahan

warna pada larutan yang diuji. Sementara material *Haynes 25* dan *Hastelloy C* menunjukkan hasil yang memuaskan [17].

Selain Meade dan Walder, reaksi hidrolisis trigliserida, yang memiliki kandungan asam lemak dengan rantai C_6 hingga C_{26} , juga telah dilaporkan oleh Logan et al (1978) untuk menghasilkan asam karboksilat dan gliserin. Reaksi hidrolisis tersebut melibatkan reaksi hidrolisis trigliserida dengan air serta kehadiran katalis *displacing acid* dan katalis asam kuat. Reaksi tersebut berlangsung pada tekanan dan suhu menengah, yaitu pada suhu 50 hingga 180°C serta pada tekanan atmosferik hingga 125 psig, baik secara *batch* (satu tahap atau multistap) maupun kontinu.

Logan et al melaporkan bahwa secara keseluruhan reaksi hidrolisis tersebut berlangsung melalui dua tahap reaksi. Tahap pertama melibatkan reaksi trigliserida dengan *displacing acid* dan terkadang dengan air untuk membentuk air yang terlarut dalam gliserida dan mungkin sejumlah gliserin, serta untuk menghasilkan asam karboksilat. Reaksi tahap ini dikatalis oleh katalis asam kuat, dimana aktivitas katalis tersebut dipromotori oleh kehadiran air. Hal yang penting dalam tahapan tersebut ialah menghasilkan gliserida dengan kelarutan air yang semakin tinggi jika dibandingkan dengan trigliserida aslinya. Selain itu, juga turut berperan untuk mengekstraksi sebagian gliserida ke dalam fase air. Kedua hal ini akan memberikan efek berupa pemindahan produk gliserida dari hasil reaksi tahap pertama sehingga menghasilkan kelarutan trigliserida yang lebih tinggi, yang pada akhirnya akan meningkatkan laju reaksi. Di samping itu, hal tersebut juga akan menghasilkan lingkungan dimana air terlarut dalam gliserida, sehingga akan memudahkan reaksi tahap selanjutnya serta dapat meningkatkan laju konversi ke arah produk [16].

Tahap selanjutnya melibatkan reaksi air yang terlarut dalam gliserida dengan gliserida tersebut untuk menghasilkan gliserin dan asam karboksilat, yang sesuai dengan kandungan asam karboksilat pada trigliserida, serta untuk membebaskan *displacing acid* yang terikat pada rantai gliserin, yang mungkin terjadi selama kedua tahap tersebut. Sama halnya dengan reaksi tahap pertama, tahap tersebut juga dikatalis oleh asam kuat. Produk gliserin terlarut dalam fase air, sementara produk asam karboksilat terlarut pada fase minyak [16].

Logan et al melaporkan bahwa reaktan trigliserida yang digunakan memiliki asam karboksilat dengan rantai C_6 hingga C_{26} , berupa rantai alifatik yang bersifat jenuh maupun tak jenuh. Dimana, masing-masing rantai asam karboksilat tersebut dapat serupa maupun berbeda. Beberapa jenis trigliserida yang dapat digunakan ialah minyak kelapa, minyak rami, minyak zaitun, minyak kelapa sawit, minyak kernel sawit, minyak kacang tanah, minyak wijen, minyak kedelai, minyak biji matahari hingga lemak babi.

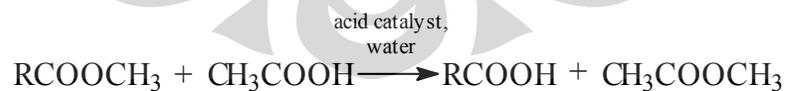
Air yang digunakan dalam reaksi hidrolisis tersebut, berdasarkan laporan Logan et al, memiliki tiga peran. Pertama, seperti yang telah dijelaskan pada tahap reaksi di atas, air berperan pada reaksi *acidolysis* trigliserida untuk membentuk air yang terlarut dalam gliserida, dimana air berperan sebagai promotor bagi katalis asam kuat. Hal tersebut meningkatkan aktivitas katalis sehingga dapat meningkatkan laju reaksi. Kedua, membentuk fase air yang berperan untuk mengekstraksi gliserida, yang selanjutnya akan mendorong kelarutan trigliserida sehingga akan meningkatkan reaksi ke arah produk. Terakhir, air bereaksi dengan gliserida untuk menghasilkan gliserin dan asam karboksilat serta untuk membebaskan *displacing acid* sehingga meningkatkan kelarutan trigliserida [16]. Adapun jumlah air yang digunakan dalam reaksi hidrolisis tersebut ialah 10% hingga 100% persen berat air terhadap trigliserida.

Selanjutnya, Logan et al melaporkan bahwa katalis *displacing acid* berperan untuk melarutkan trigliserida dengan cara bereaksi dengan trigliserida tersebut, namun dinyatakan sebagai katalis karena tidak dikonsumsi dalam keseluruhan reaksi. Meskipun secara umum berbagai asam karboksilat dengan massa molekul ringan dapat digunakan sebagai *displacing acid*, namun secara praktis kelompok *displacing acid* tersebut terbatas pada asam format, asam asetat dan asam propionat [16]. Adapun jumlah *displacing acid* yang digunakan ialah sekitar 10% hingga 1200% persen berat *displacing acid* terhadap trigliserida. Jika digunakan *displacing acid* kurang dari 10% akan mengakibatkan reaksi berlangsung sangat lambat. Kemudian tanpa adanya penambahan *displacing acid* akan dibutuhkan waktu reaksi berhari-hari atau kondisi reaksi yang lebih tinggi dibandingkan dengan kondisi reaksi tersebut di atas [16].

Berbeda halnya dengan katalis *displacing acid*, katalis asam yang digunakan dapat berupa asam anorganik maupun organik namun bukan berupa karboksilat. Asam anorganik yang sesuai untuk digunakan ialah asam anorganik yang memiliki nilai pK_a dibawah 4.0 dalam larutan air pada suhu ruang seperti, asam sulfat, asam klorida, asam perklorat, asam nitrat, asam fosforat dan asam fluorat. Sementara asam organik yang sesuai untuk digunakan ialah asam organik nonkarboksilat yang memiliki nilai pK_a dibawah 2.0 dalam larutan air pada suhu ruang diantaranya ialah, *methane sulfonic acid*, *naphthalene sulfonic acid*, *trifluoromethyl sulfonic acid*, dan *toluene sulfonic acid* [13]. Katalis yang disarankan untuk digunakan ialah asam sulfat dengan jumlah sebanyak 2% hingga 20% dari massa trigliserida.

2.2.2 Displacing Acid pada Reaksi Hidrolisis

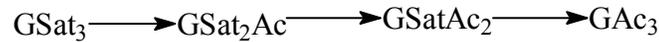
Logan et al melaporkan bahwa katalis *displacing acid* berperan untuk melarutkan trigliserida dengan cara bereaksi dengan trigliserida tersebut melalui reaksi *acidolysis*. Pada prinsipnya, reaksi *acidolysis* merupakan reaksi hidrolisis yang diikuti dengan reaksi reesterifikasi [17]. Reaksi *acidolysis* tersebut melibatkan asam lemak dan asam karboksilat rantai pendek, yang berperan sebagai katalis *displacing acid* dengan disertai kehadiran air dan katalis asam [18]. Pada umumnya, reaksi *acidolysis* merupakan reaksi *acetolysis*. Asam asetat berperan sebagai *displacing acid*. Contohnya, dalam konteks metil ester asam karboksilat C_5-C_{11} , reaksi *acidolysis* berarti reaksi ester tersebut dengan asam asetat untuk menghasilkan asam karboksilat C_5-C_{11} dan metil asetat [18]. Berikut ialah persamaan reaksi yang berlangsung.



Gambar 2.7. Reaksi *acidolysis* pada methyl ester [18]

Displacing acid merupakan asam karboksilat yang akan dipertukarkan dengan asam karboksilat yang terikat pada gugus ester. Oleh karena itu, pada reaksi *acidolysis*, *displacing acid* akan bereaksi dengan ester, sehingga asam

karboksilat pada ester dapat dipindahkan dari ester tersebut oleh *displacing acid* [16]. Menurut Meade, reaksi *acidolysis* akan berlangsung secara bertahap dengan mekanisme sebagai berikut.



Gambar 2.8. Mekanisme reaksi *acidolysis* [17]

$GSat_3$ merupakan trigliserida jenuh yang bereaksi dengan *displacing acid*, yang selanjutnya *displacing acid* akan melepaskan atau menukar posisi asam karboksilat pada salah satu ikatan ester trigliserida tersebut, dan seterusnya. Pada akhir reaksi akan diperoleh trigliserida dengan masing-masing ester terikat dengan *displacing acid* tersebut.

2.2.3 Derajat Hidrolisis

Salah satu parameter analisis produk asam lemak yang dihasilkan melalui reaksi hidrolisis ialah derajat hidrolisis [19]. Sturzenegger merumuskan derajat hidrolisis sebagai rasio asam lemak bebas terhadap asam lemak total dimana keduanya dihitung pada sampel yang sama. Asam lemak bebas diketahui melalui bilangan asam (*acid value, AV*) sementara asam lemak total diketahui melalui bilangan penyabunan (*saponification value, SV*), sebagai penyederhanaan [20]. Maka, derajat hidrolisis dapat diketahui dengan persamaan sebagai berikut.

$$\text{derajat hidrolisis} = \frac{AV}{SV} \times 100\% \quad (2.1)$$

Sturzenegger menguji Persamaan 2.1 di atas, yaitu membandingkan perhitungan derajat hidrolisis yang diperoleh dengan Persamaan 2.1 tersebut terhadap perhitungan derajat hidrolisis yang diperoleh dengan menggunakan persamaan Sturm dan Frei, sebagai berikut:

$$\text{derajat hidrolisis} = \frac{3100 \times \% \text{ air}}{(31 \times \% \text{ air} + \text{bilangan penyabunan trigliserida})} \quad (2.2)$$

Hasil pengujian menunjukkan bahwa perhitungan derajat hidrolisis dengan menggunakan Persamaan 2.1 menghasilkan selisih nilai sebesar dua digit dengan perhitungan derajat hidrolisis dengan menggunakan persamaan Sturm dan Frei (Persamaan 2.2) [20].

2.3 ASAM LEMAK

Asam lemak adalah asam karboksilat yang diperoleh dari hidrolisis suatu lemak atau minyak. Hampir semua asam lemak yang terdapat di alam memiliki rantai hidrokarbon panjang dan tidak bercabang dengan jumlah atom karbon yang genap karena asam ini dibiosintesis dari gugus asetil berkarbon dua dalam asetil koenzim A. Asam-asam lemak mempunyai jumlah atom C genap dari C₂ sampai C₃₀ dan ditemukan dalam bentuk bebas atau ester dengan gliserol. Rantai hidrokarbon dalam suatu asam lemak dapat bersifat jenuh atau dapat pula bersifat tak jenuh [21].

Deskripsi singkat untuk sebuah molekul asam lemak adalah dengan menyatakan jumlah atom karbon dan ikatan rangkap yang dimilikinya (misalnya C18:0 atau C18:1). C18:0 berarti rantai karbon dalam asam lemak tersebut terdiri dari 18 atom karbon dan tidak mengandung (nol) ikatan rangkap di dalamnya. Sementara, C18:1 menggambarkan rantai karbon 18 dengan satu buah ikatan rangkap di dalamnya. Masing-masing ikatan rangkap dapat berupa konformasi *cis*- maupun *trans*- dan berada pada posisi yang berbeda dilihat dari karbon terminalnya. Karena itu, tidak semua C18:1, misalnya, bersifat identik.

Asam lemak jenuh tidak mengandung ikatan rangkap atau grup fungsional lainnya sepanjang rantai hidrokarbonnya. Asam lemak ini membentuk rantai zig-zag yang cocok satu sama lain dan termampatkan sehingga gaya tarik van der Waalsnya tinggi. Oleh karena itu asam-asam lemak jenuh tersebut bersifat padat. Pada asam lemak tak jenuh, dengan menggunakan sinar infra merah, diperoleh bahwa ikatan *cis*- lebih sering terdapat pada ikatan rangkap dalam asam lemak daripada ikatan *trans*-. Ikatan *cis*- molekulnya tidak membentuk kisi yang mampat dan rapat dan cenderung untuk melingkar. Struktur yang demikian menyebabkan titik leleh minyak itu rendah. Maka trigliserida tak jenuh cenderung berbentuk

minyak. Isomer *trans*- dapat terbentuk dalam keadaan panas hidrogenasi, atau karena katalis lain. Pada umumnya, asam lemak tersebut disebut dengan *trans fatty acid* [21].

Asam lemak dengan atom C lebih dari 12 tidak larut dalam air dingin maupun panas. Asam lemak dari C₄, C₆, C₈ dan C₁₀ dapat menguap, dan asam lemak C₁₄ sedikit menguap. Garam-garam dari asam lemak dengan berat molekul rendah dan tak jenuh lebih mudah larut dalam alkohol dibandingkan garam-garam dari asam lemak dengan berat molekul tinggi dan ikatan jenuh [21]. Berikut ini adalah tabel yang menunjukkan beberapa asam lemak dan sifat fisiknya.

Tabel 2.4. Asam Lemak Bebas dan Sifat Fisiknya

Nama IUPAC	Nama Komersil	Rumus Molekul	Berat Molekul	Titik Leleh(°C)	Titik Didih(°C)
Dekanoat	As. Kaprat	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.27	31.3	270
Dodekanoat	As. Laurat	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	186.28	44.0	298
Tetradekanoat	As. Miristat	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.38	54.4	191.4
Hexadekanoat	As. Palmitat	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.43	62.9	210.6
Heptadekanoat	As. Margarat	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.46	61.3	219.7
Oktadekanoat	As. Stearat	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.49	69.6	228.7
(Z)-9-oktadekanoat	As. Oleat	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47	13.4	223
(Z,Z)-9,12-oktadekadienoat	As. Linoleat	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.45	-5	224
(Z,Z,Z)-9,12,15-oktadekatrienoat	As. Linolenat	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.44	-11	245

Sumber: U. Luthfiana, 2005

Dalam proses produksi oleokimia, khususnya surfaktan berbasis minyak nabati, asam lemak merupakan salah satu *building blocks* utama selain *fatty methyl ester* dan *fatty alcohol*. Ketiga senyawa tersebut secara umum digunakan sebagai sumber hidrofobik dalam proses produksi surfaktan. Dimana, asam lemak

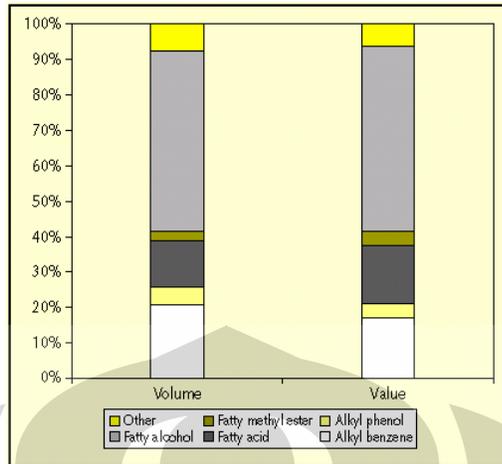
telah menjadi sumber hidrofobik utama selama kurang lebih selama 4500 tahun sejak pertama kali digunakan dalam pembuatan sabun [22].

Asam lemak digunakan sebagai salah satu bahan baku utama hidrofobik surfaktan karena asam lemak dapat disintesis dari minyak maupun lemak alami, dimana kesinambungan penyediaan dan pengadaannya lebih terjamin dibandingkan dengan bahan petrokimia. Selain itu, asam lemak memiliki karakteristik rantai karbon yang sesuai dengan jenis surfaktan yang akan dihasilkan. Beberapa karakteristik yang memenuhi kriteria tersebut diantaranya ialah:

- Rantai utama asam lemak merupakan rantai karbon lurus.
- Asam lemak memiliki jumlah atom karbon sebanyak 8 hingga 22 buah.
- Ketidakjenuhan dalam rantai karbon merupakan konformasi *cis*-.
- Ketidakjenuhan tersebut pada umumnya tidak ditemui di salah satu ujung rantai karbon.
- Ketidakjenuhan tersebut pada umumnya muncul di atom karbon C₁₆ atau rantai karbon yang lebih panjang.

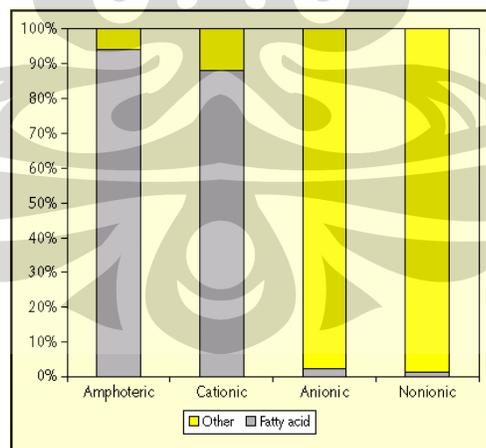
Karakteristik tersebut berperan dalam menghasilkan produk surfaktan yang lebih baik. Rantai karbon dalam asam lemak bersifat lurus, sehingga memungkinkan surfaktan tersebut bersifat *biodegradable*. Selain itu, panjang rantai karbon dan letak grup reaktif yang dimiliki oleh asam lemak akan memberikan performa surfaktan yang lebih tinggi [22].

Asam lemak pada umumnya digunakan pada surfaktan dengan nilai tambah yang jauh lebih tinggi. Di Eropa, asam lemak memiliki presentase volum sekitar 13% dengan presentase nilai sebesar 17% jika dibandingkan dengan bahan baku hidrofobik lainnya, seperti yang digambarkan pada diagram berikut [22].



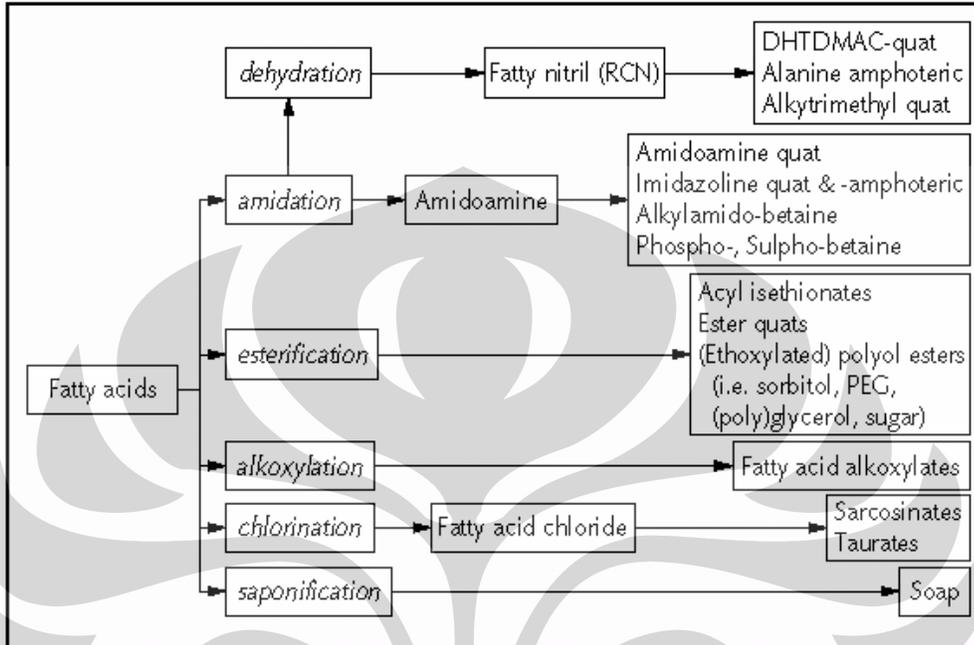
Gambar 2.9. Presentase volum versus nilai untuk hidrofobik surfaktan di Eropa Barat, 1997 [22]

Berdasarkan Gambar 2.8 di atas dapat dijelaskan bahwa dengan persentase volum yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan hidrofobik surfaktan lainnya, asam lemak memiliki presentase nilai yang cukup signifikan. Hal ini disebabkan karena asam lemak sebagian besar digunakan dalam surfaktan amphoteric dan kationik, dimana jenis surfaktan tersebut memiliki nilai tambah yang jauh lebih besar dibandingkan dengan surfaktan jenis anionik dan nonionik surfaktan seperti yang dijelaskan dalam Gambar 2.9 berikut [22].



Gambar 2.10. Presentase volum penggunaan asam lemak dalam berbagai kelas surfaktan, Eropa Barat, 1997 [22]

Sebelum digunakan sebagai surfaktan maupun surfaktan menengah, asam lemak mengalami proses konversi melalui salah satu dari kelima reaksi kimia sebagai berikut.



Gambar 2.11. Jalur konversi asam lemak menjadi surfaktan [22]

2.4 ANALISIS TITRIMETRIK

Analisis titrimetrik digunakan untuk mengukur jumlah reagen, atau yang disebut sebagai titran, yang dibutuhkan untuk mencapai reaksi sempurna dengan *analyte*, atau zat yang dianalisis. Meskipun berbagai reaksi kimia dapat digunakan dalam analisis titrimetrik, namun yang umum digunakan ialah reaksi asam-basa (*Bronsted-Lowry*), reaksi oksidasi reduksi, reaksi presipitasi dan reaksi pembentukan senyawa kompleks.

Reaksi kimia dalam analisis titrimetrik secara umum dinyatakan sebagai berikut.



Gambar 2.12. Reaksi dalam analisis titrimetrik [23]

Dengan a , jumlah mol *analyte* A yang terkandung di dalam sampel yang bereaksi dengan t , jumlah mol titran T dalam larutan titran. Dalam titrasi volumetrik, nilai

n_A , jumlah mol *analyte* yang terkandung dalam sampel dapat diketahui dengan menggunakan persamaan sebagai berikut

$$n_A = \frac{a}{t} C_T V_T \quad (2.3)$$

Dengan C_T ialah konsentrasi larutan titran dan V_T ialah volum titran yang dibutuhkan untuk mencapai titik akhir (*end point*) [23].

Dalam menentukan nilai kuantitatif konsentrasi *analyte* dibutuhkan hal-hal sebagai berikut [23]:

1. Reaksi stoikiometrik antara *analyte* dan titran, dimana reaksi berlangsung cepat, stabil, mencapai sempurna serta dapat terdeteksi dimana masing-masing nilai a dan t dapat diketahui.
2. Konsentrasi larutan titran, C_T dapat ditentukan secara akurat. Larutan titran harus terstandarisasi, baik dengan menggunakan standar tertentu maupun, yang lebih umum, dengan mentitrasi larutan tersebut dengan larutan standar.
3. Volume akhir (*end point*) dapat diukur secara akurat dengan menggunakan indikator kimia yang sesuai atau dengan menggunakan instrumen lainnya.

2.4.1 Titrasi Asam Basa (*Aqueous*)

Titration tersebut melibatkan reaksi perpindahan proton dalam air yang berlangsung cukup cepat. Titrasi larutan asam-basa *aqueous* sangat sesuai untuk digunakan pada berbagai asam maupun basa *Bronsted*. Agar reaksi sempurna antara *analyte* dengan larutan titran dapat tercapai, secara praktis, nilai pK_a atau pK_b dari larutan *analyte* sebaiknya kurang dari 10 (yaitu, pK_a atau $pK_b < 10$) [23].

Pada prinsipnya, asam terkuat yang dapat bertahan dalam air ialah ion hidronium, H_3O^+ . Ion tersebut berasal dari reaksi sempurna antara asam kuat HA dengan air. Sehingga, titrasi *analyte* basa dengan menggunakan asam kuat sama seperti mentitrasi *analyte* dengan ion hidronium. Hal yang serupa, basa terkuat yang dapat bertahan di dalam air ialah ion hidroksida, OH^- [23]. Berikut ialah hal-hal yang menjadi pertimbangan dalam titrasi asam-basa [23]:

1. Titrasi asam atau yang disebut dengan *acidimetric titration*, menggunakan larutan basa kuat seperti KOH, NaOH maupun Ba(OH)₂. Larutan-larutan tersebut dapat distandarisasi dengan menggunakan KHP (kalium hidrogen phthalate). Namun, beberapa larutan alkali dapat mengikat karbon dioksida di udara sehingga mendorong terjadinya reaksi sebagai berikut



Gambar 2.13. Reaksi alkali dengan karbondioksida dalam titrasi asam-basa [23]

2. Titrasi basa atau yang disebut dengan *alkalimetric titration*, menggunakan larutan asam kuat seperti HCl, H₂SO₄, maupun HClO₄. Larutan-larutan tersebut dapat distandarisasi dengan menggunakan *tris* atau (*hydroxymethyl*)aminomethane, (HOCH₂)₃CNH₂ maupun menggunakan natrium karbonat, Na₂CO₃.

2.4.2 Titrasi Asam-Basa (*Non-Aqueous*)

Titrasi asam-basa terkadang dilakukan dengan menggunakan pelarut selain air. Berikut ialah beberapa pertimbangan yang digunakan dalam menggunakan titrasi tersebut [23]:

1. Sampel yang akan dianalisis tidak larut dalam air.
2. Sampel dan/atau larutan titran dapat bereaksi dengan air.
3. Digunakan dalam menganalisis asam maupun basa yang sangat lemah.

Beberapa larutan yang dapat digunakan sebagai larutan titran, diantaranya ialah:

1. Titrasi basa
 - HCl dalam isopropanol
 - HClO₄ dalam asam asetat glasial
2. Titrasi asam
 - KOH dalam etanol, methanol atau isopropanol
 - NaOCH₃ dalam methanol atau klorobenzena

2.5 GC/MS (GAS CROMATOGRAPHY/MASS SPECTOMETRY)

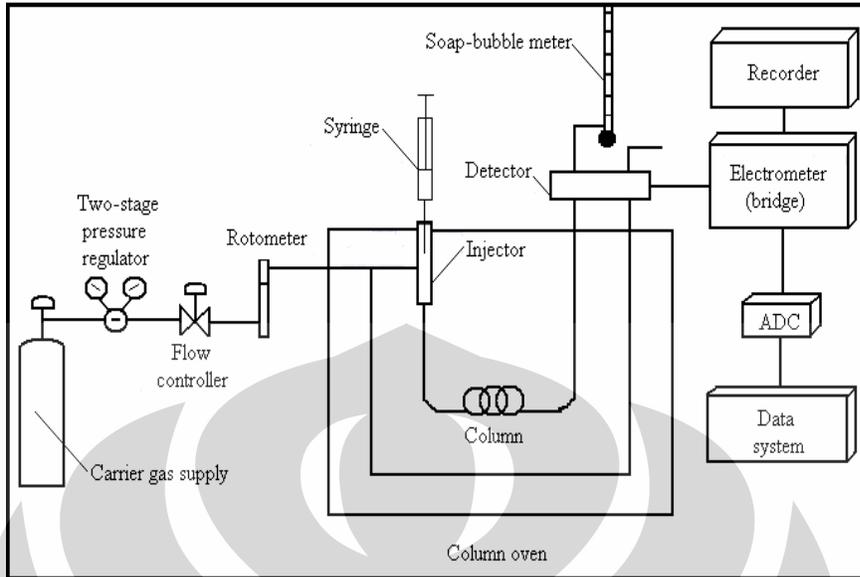
Gas chromatography (kromatografi gas) merupakan salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya. Kromatografi gas biasa digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas dan juga mempunyai peranan penting dalam mengestimasi konsentrasi suatu senyawa dalam fasa gas. Data-data yang dihasilkan oleh detektor kromatografi gas adalah kromatogram yang pembacaannya memiliki fungsi tertentu tiap spesifikasinya.

Penggunaan kromatografi gas dapat dipadukan dengan spektroskopi massa. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam pengidentifikasian senyawa yang dilengkapi dengan struktur molekulnya.

2.5.1 Instrumen Kromatografi Gas

Kromatografi gas adalah salah satu bentuk pemisahan campuran zat yang kemudian menguap kedalam aliran gas pembawa (fasa bergerak), selanjutnya melewati kolom yang dapat menyerap secara selektif lalu hasil pemisahan keluar dari kolom untuk dievaluasi dan dideteksi secara elektrik dengan alat pencatat.

Suatu sampel misalnya A dan B diinjeksikan dan masuk kedalam fasa bergerak, sampel terlebih dahulu diubah ke dalam fasa uapnya. Sampel yang mengandung zat A dan B akan dibawa ke kolom yang berisi fasa yang tidak bergerak. Sampel berinteraksi dengan isi kolom sehingga gerak sampel terhambat. Kandungan sampel yang lebih besar akan berinteraksi dengan fasa tetap dan akan tertinggal, sementara itu fasa yang tidak tertinggal akan terus bergerak keluar kolom. Hal ini menyebabkan komponen-komponen dalam sampel memisah.



Gambar 2.14. Instrumentasi kromatografi gas

Instrumentasi kromatografi gas terbagi menjadi tiga sistem, yaitu:

1. Sistem tekanan dan sampel

- a) Gas pembawa adalah gas yang digunakan untuk membawa sampel. Gas inert yang biasa digunakan adalah Nitrogen dan Helium. Gas pembawa harus inert agar tidak bereaksi dengan sampel dan harus cocok dengan detektor yang digunakan. Gas pembawa perlu dialirkan melalui penyaring (*silica gel*) untuk menyerap air dan oksigen yang mungkin terdapat pada gas pembawa. Gas ini ditempatkan dalam sebuah tabung gas bertekanan yang dilengkapi dengan alat pengontrol tekanan dan kecepatan aliran selama proses berlangsung, kecepatan aliran gas pembawa harus konstan.
- b) Injektor
Injektor adalah tempat sampel masuk dan diuapkan. Suhu dalam injektor dibuat memungkinkan untuk menguapkan sampel tetapi tidak menguraikan sampel.
- c) Piroliser
Piroliser berfungsi untuk menurunkan suhu sampel sebelum masuk ke dalam kolom.

2. Sistem kolom

a) Kolom pemisah

Sebuah tabung yang berisi fasa diam yang dilapiskan pada bahan penyangga inert atau dinding kolom. Kolom biasanya dibuat dari bahan kaca atau terkadang logam anti karat (*teflon/stainless steel*). Kolom diletakan dalam oven pemanas yang suhunya tetap konstan. Sebelum digunakan kolom harus dialirkan gas pembawa selama beberapa jam pada suhu yang lebih tinggi diatas suhu yang akan digunakan, tetapi tidak melebihi suhu tertinggi yang dianjurkan.

b) Oven pemanas/ pengatur suhu

Pengatur suhu berfungsi untuk mengatur suhu kolom, detektor, dan injektor.

c) Bahan penyangga alat

Bahan peyangga alat adalah bahan yang terdapat didalam kolom. Bahan penyangga padat berfungsi untuk menahan dan melewatkan kandungan sampel berdasarkan prinsip distribusi dan sifat kepolaran komponen penyusun sampel. Bahan padat tidak beraksi dengan sampel, hanya menahan kandungan sampel. Bahan penyangga harus inert, mempunyai ukuran partikel yang sama dan berinteraksi penyerapan dengan sampel dengan minimal. Bahan dapat dikurangi reaktivitasnya dengan dicampur dengan peraksi silinasi.

d) Fasa cair /Fasa tidak bergerak.

Fasa cair yang digunakan adalah polietilen-glikol dan esternya, amida berbobot molekul tinggi, *gum silicon*, silikon cair, hidrokarbon, dan sebagainya. Fasa cair tidak menguap pada suhu pengujian, tahan panas dan pelarut yang baik bagi komponen sampel. Jika kelarutannya rendah, komponen cepat terelusi, sehingga hasil pemisahan kurang baik.

3. Sistem detektor dan alat elektrik

a) Detektor

Detektor berfungsi untuk mendeteksi komponen dari sampel. Sinyal listrik dari detektor diteruskan ke amplifier lalu ke pencatat sinyal.

b) Sumber listrik

c) Rekorder (alat pencatat secara visual)

2.5.2 Instrumentasi Spektroskopi Massa

Kromatografi gas dan spektrometri massa adalah dua alat yang berbeda, tetapi dapat dirangkaikan menjadi satu kesatuan alat dengan menggunakan metode *interface* yang menghubungkan keduanya. Spektrometri massa mempunyai tekanan operasi tertentu yang berbeda dengan tekanan operasi kromatografi gas. Tekanan operasi kromatografi gas berada disekitar 10^{-4} torr untuk menjaga kerja filamen agar tetap baik. *Interface* berfungsi untuk memperkenalkan sampel yang dipisahkan dengan kromatografi gas ke kromatografi massa agar tidak terjadi pengurangan sampel. *Interface* yang baik secara keseluruhan harus mentransfer analit, mengurangi tekanan dan *flow rate sample* agar spektrometri massa dapat menerima sampel dengan baik.

Berikut ialah cara kerja spektrometri massa. Pertama, sampel dimasukkan ke *ionization chamber* (yang bertekanan tinggi) untuk diionisasi, kemudian ion dari sampel tersebut dibombardir dengan elektron untuk memecah ion-ionnya (fragmentasi). Pecahan yang bersifat positif yang membentuk kation dan radikal kation akan dipercepat diruang vakum melalui medan magnet menuju ke *analyzing tube*. Pada *analyzer*, ion yang mempunyai massa rendah (momentum rendah) akan dibelokan oleh medan magnet dan bertabrakan dengan dinding *analyzer*. Ion yang mempunyai momentum tinggi tidak dibelokan tetapi tetap bertabrakan dengan dinding *analyzer*. Ion yang mempunyai *massa per muatan* yang cukup akan mengikuti alur *analyzer*, keluar melalui *slit* dan bertabrakan dengan kolektor. Hal ini menimbulkan arus listrik yang kemudian dideteksi dan diimplifikasi oleh detektor. Output dari spektrometri massa akan membentuk plot *intesitas relative vs massa* (per muatan m/e).

Instrumentasi spektrometri massa terdiri dari empat sistem sebagai berikut:

1) *Ionization chamber*

Sampel di-ionisasi dibawah tekanan tinggi. Ion-ion kemudian dipecahkan dengan bombardir elektron (elektron berasal dari *filament tungsten*). Pecahan yang bersifat positif menjadi kation & radikal kation.

2) Sistem vakum

Agar proses dalam spektrometri massa berjalan dengan baik maka diperlukan keadaan yang vakum untuk meningkatkan *free mean path* (jalan bebas rata-rata) dari ion. Semakin tinggi *free mean path* akan meningkatkan kualitas fragmentasi (pemecahan molekul) sehingga spektrometri massa akan lebih sensitif. Ruang vakum meningkatkan kecepatan kation dan radikal kation menuju ke *analyzer*.

3) *Mass analyzer tube*

Fungsi utama dari *mass analyzer* adalah untuk memisahkan ion dengan perbedaan rasio massa per muatan yang telah terbentuk di *ionization chamber*. Ion yang mempunyai rasio per massa muatan yang cukup akan mengikuti alur dari *analyzer* dan keluar dari *analyzer*.

4) Detektor

Fungsi umum dari detektor mendeteksi sinyal listrik yang dihasilkan sampel kemudian diimpilfikasikan dan dibaca oleh perangkat *output*.

2.5.3 Analisis Kualitatif

Pada pembacaan kromatogram perlu diperhatikan bahwa ketidakhadiran suatu senyawa pada campuran yang dianalisis (sampel) yang ditandai dengan tidak adanya puncak pada waktu retensi yang sama dengan yang dihasilkan oleh kromatogram pada senyawa referensi (standar). Tidak adanya puncak pada waktu retensi yang sama tidak selalu diakibatkan karena ketidakhadiran senyawa tersebut namun dapat juga diakibatkan oleh konsentrasi senyawa (sampel) yang berada dibawah batas deteksi alat.

2.5.4 Analisis Kuantitatif

Penggunaan kromatografi untuk tujuan analisis kuantitatif berdasarkan pada perbandingan pembacaan ketinggian atau daerah puncak (kromatogram) yang dihasilkan oleh suatu sampel dengan analit standarnya. Apabila kondisi tetap terjaga dengan baik, perbandingan keduanya (analit sampel dengan standar) akan berhubungan secara linear.

2.5.4.1 Analisis berbasis tinggi puncak

Tinggi dari sebuah puncak pada kromatogram merupakan jarak tegak lurus antara puncak dengan garis hubung puncak. Ketinggian puncak dipengaruhi oleh kondisi kolom, terutama adalah suhu, laju alir, dan kecepatan injeksi sampel kedalam kolom. Seluruh variabel tersebut harus dikontrol dengan baik untuk menghindari masuknya sampel pada kolom secara berlebihan.

2.5.4.2 Analisis berbasis daerah puncak

Karakteristik daerah puncak tidak terpengaruh kepada variabel-variabel yang telah disebutkan sebelumnya sehingga penggunaannya lebih baik dibandingkan dengan tinggi puncak untuk menganalisis senyawa. Peralatan kromatografi modern biasanya telah dilengkapi dengan integrator sehingga sangatlah mudah untuk menentukan variabel-variabel yang berhubungan dengan daerah puncak (luas, lebar, dan sebagainya).

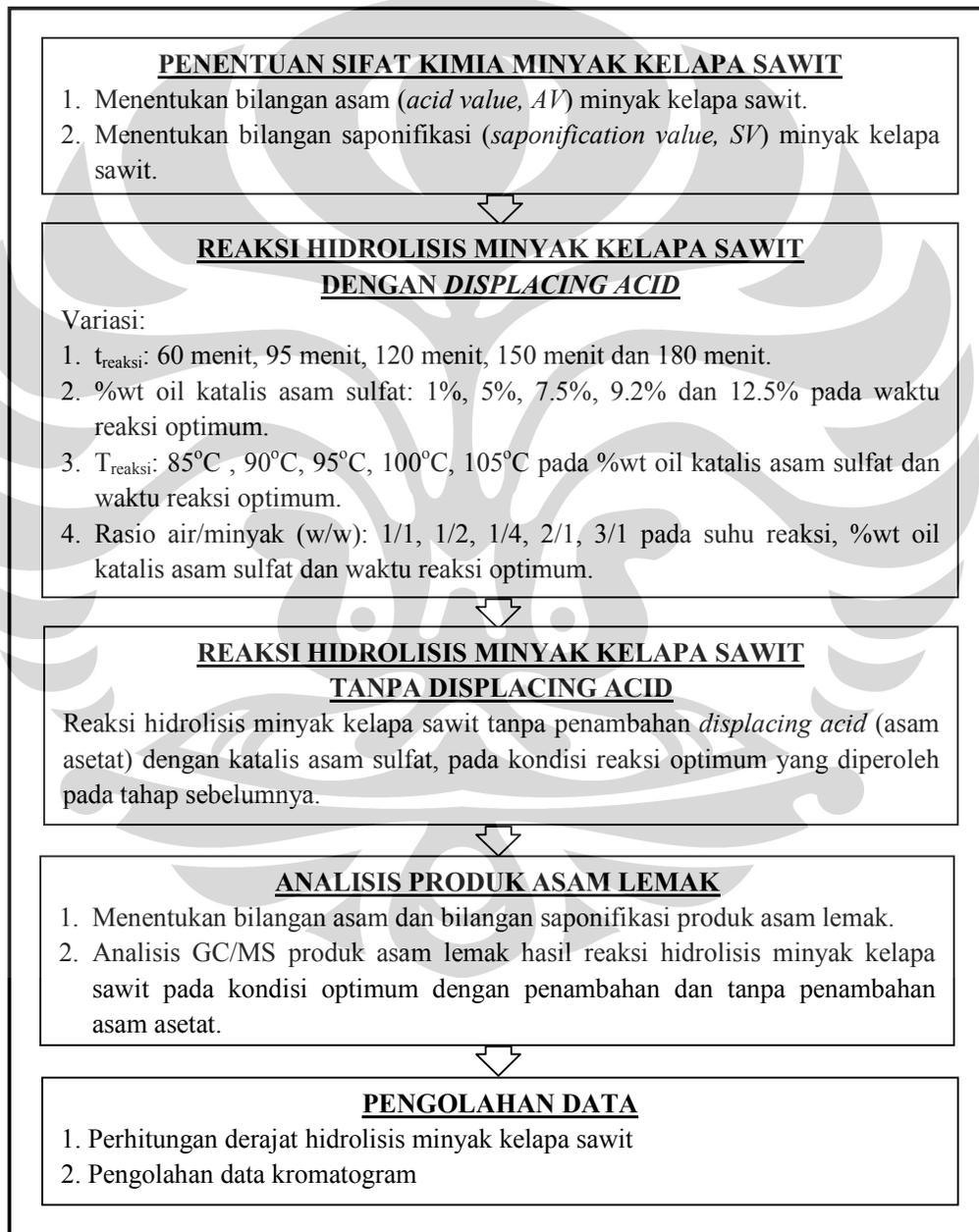
2.5.4.3 Kalibrasi dengan analit standar

Metode ini dilakukan dengan menggunakan analit standar sebagai pembanding. Biasanya digunakan analit standar (untuk senyawa tertentu) dengan berbagai variasi konsentrasi yang kemudian didapatkan data pembanding (kromatogram) untuk tiap variasi konsentrasi. Variasi data yang didapatkan kemudian dikalibrasikan dengan hubungan tertentu (biasanya tinggi puncak dengan konsentrasi larutan). Kemudian analisis kuantitatif senyawa sampel (kromatografi) dilakukan dengan menggunakan persamaan hasil kalibrasi analit standar untuk mengetahui nilai yang dicari.

BAB III

METODE PENELITIAN

Secara umum, penelitian ini terdiri dari beberapa tahapan yaitu, tahap penentuan sifat kimia minyak kelapa sawit, reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit, analisis produk, dan pengolahan data.



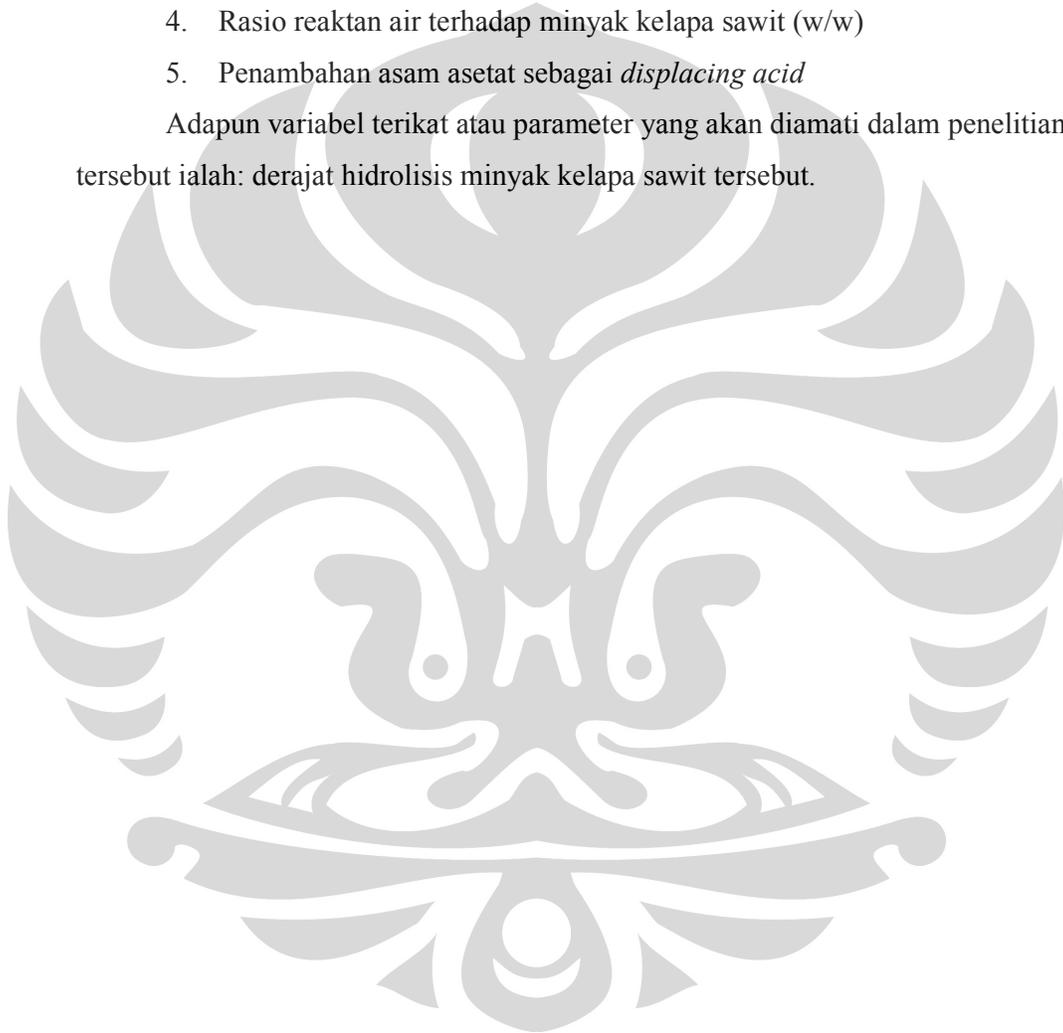
Gambar 3.1. Diagram alir rancangan penelitian

3.1 VARIABEL PENELITIAN

Variabel bebas yang akan divariasikan dalam penelitian tersebut ialah variabel reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit yang terdiri atas:

1. Waktu reaksi
2. Konsentrasi katalis asam (%wt oil)
3. Suhu reaksi
4. Rasio reaktan air terhadap minyak kelapa sawit (w/w)
5. Penambahan asam asetat sebagai *displacing acid*

Adapun variabel terikat atau parameter yang akan diamati dalam penelitian tersebut ialah: derajat hidrolisis minyak kelapa sawit tersebut.



3.2 ALAT DAN BAHAN

Peralatan dan bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

Tabel 3.1. Peralatan penelitian

Peralatan	Kegunaan
Agitator	Mengaduk reaktan agar campuran reaktan homogen
<i>Beaker glass</i>	Wadah pencampuran larutan, wadah larutan titrasi
Buret	Wadah larutan titran yang digunakan dalam titrasi
Corong	Memasukkan larutan ke dalam buret atau gelas ukur sehingga larutan tidak tumpah
Gelas ukur	Mengukur volume larutan
<i>Hot plate</i>	Memanaskan larutan
HPLC	Menganalisis produk
Labu erlenmeyer	Wadah pencampuran larutan, wadah larutan titrasi
Labu pisah	Memisahkan produk
<i>Magnetic stirrer</i>	Mengaduk larutan
Neraca analitik	Mengukur massa zat
Pipet ukur	Mengukur volume larutan
Pipet tetes	Mengambil zat cair
Spatula	Mengambil zat dan mengaduk larutan
Reaktor <i>batch</i> kepala tiga	Wadah terjadinya reaksi
Refluks	<i>Recovery</i> air dan katalis asam yang menguap selama reaksi hidrolisis
<i>Stop watch</i>	Menghitung waktu reaksi
Termometer	Mengukur suhu reaksi
<i>Water bath</i>	Memanaskan reaktor sehingga suhunya konstan

Tabel 3.2. Bahan-bahan penelitian

Bahan-bahan	Kegunaan
Minyak goreng kelapa sawit	Reaktan hidrolisis
Aquades	Reaktan hidrolisis dan pelarut
Asam sulfat	Katalis pada reaksi hidrolisis
Asam asetat	Katalis <i>displacing acid</i> pada reaksi hidrolisis
Etanol	Pelarut KOH yang digunakan dalam titrasi bilangan asam maupun bilangan saponifikasi
Toluol	Pelarut sampel dalam titrasi bilangan saponifikasi
HCl	Larutan standar dalam titrasi bilangan asam maupun bilangan saponifikasi
KOH	Larutan KOH yang digunakan dalam titrasi bilangan asam maupun bilangan saponifikasi
Indikator Phenophtalin	Indikator dalam titrasi bilangan asam dan bilangan saponifikasi

3.3 PROSEDUR PENELITIAN

3.3.1 Penentuan Sifat Kimia Minyak Goreng Kelapa Sawit dan Sampel Produk Asam Lemak

3.3.1.1 Penentuan bilangan asam

Bilangan asam didefinisikan sebagai jumlah miligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam satu gram minyak atau lemak [24]. Berikut ialah prosedur untuk menentukan bilangan asam [24]:

1. Membuat larutan KOH 0,1 N dalam etanol.
2. Melakukan titrasi 10 ml larutan KOH 0,1 N dengan menggunakan larutan HCl 0,1 N sebagai titran, dengan penambahan indikator phenolphthalein 1% sebanyak 2 tetes. Titrasi dilakukan hingga terjadi

perubahan warna larutan KOH 0,1 N dari ungu menjadi bening. Titrasi tersebut merupakan standarisasi larutan titran yang akan digunakan.

3. Melakukan titrasi 15 ml etanol dengan menggunakan larutan KOH 0,1 N sebagai titran, dengan penambahan indikator phenolphthalein 1% sebanyak 2 tetes. Titrasi dilakukan hingga terjadi perubahan warna etanol dari bening menjadi keunguan.
4. Menambahkan 1 gram sampel ke dalam larutan etanol yang telah dititrasi dan menambahkan indikator phenolphthalein 1% sebanyak 2 tetes.
5. Melanjutkan titrasi etanol dengan menggunakan larutan KOH 0,1 N hingga terjadi perubahan warna larutan etanol dari bening menjadi keunguan.

Selanjutnya, bilangan asam dihitung dengan persamaan berikut [24]:

$$\text{Bilangan asam} = \frac{56,11 \times T \times N}{W} \quad (3.1)$$

dengan:

T: volum larutan KOH 0,1 N yang digunakan dalam titrasi sampel (dalam mL)

N: normalitas larutan KOH yang digunakan setelah terstandarisasi (dalam N)

W: berat sampel yang dititrasi (dalam gram)

56,11: berat molekul KOH

3.3.1.2 Penentuan bilangan saponifikasi

Bilangan saponifikasi (penyabunan) didefinisikan sebagai jumlah miligram KOH yang digunakan untuk menyabunkan satu gram minyak atau lemak [25]. Bilangan saponifikasi merupakan ukuran yang menyatakan jumlah asam lemak bebas dan trigliserida yang terdapat di dalam sampel. Berikut ialah prosedur untuk menentukan bilangan saponifikasi [25]:

1. Membuat larutan HCl 0,5 N dan larutan KOH 0,5 N dalam etanol.
2. Menimbang 4 gram sampel dan menambahkan larutan etanol-toluol (2:1) sebanyak 25 mL dan larutan KOH 0,5 N sebanyak 50 mL dalam labu erlenmeyer.
3. Memanaskan campuran tersebut dengan penangas pada suhu 60°C dan menghubungkannya dengan kondenser refluks selama 1 jam.

4. Melakukan titrasi campuran tersebut dalam kondisi campuran masih hangat dengan menggunakan larutan HCl 0,5 N sebagai titran, dengan penambahan indikator phenolphthalein 1% sebanyak 2 tetes. Titrasi dilakukan hingga terjadi perubahan warna campuran dari ungu menjadi bening atau putih.
5. Melakukan titrasi terhadap blangko dengan menggunakan larutan HCl 0,5 N sebagai titran. Blangko dibuat dengan mencampurkan 25 ml larutan etanol-toluol (2:1) sebanyak 25 mL dan larutan KOH 0,5 N sebanyak 50 mL.

Selanjutnya, bilangan saponifikasi dihitung dengan persamaan berikut [21]:

$$\text{Bilangan penyabunan} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 56,11}{W} \quad (3.2)$$

dengan:

V_2 : volum larutan HCl 0,5 N yang digunakan dalam titrasi blangko (dalam mL)

V_1 : volum larutan HCl 0,5 N yang digunakan dalam titrasi sampel (dalam mL)

N : normalitas HCl yang digunakan dalam titrasi, yaitu 0,5N

W : berat sampel yang dititrasi (dalam gram)

56,11: berat molekul KOH

3.3.2 Reaksi Hidrolisis Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit direaksikan dengan aquades dengan menggunakan katalis asam sulfat dan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid*. Reaksi dilakukan dalam reaktor berpengaduk berkepala tiga yang dilengkapi dengan kondenser refluks. Prosedur reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit ialah sebagai berikut:

1. Memasukkan 40 gr minyak kelapa sawit dan menambahkan 44 mL asam asetat (100% vol. oil) ke dalam reaktor. Selanjutnya memasukkan reaktor tersebut ke dalam *water bath* yang berisi air dimana suhu pada *water bath* diatur pada suhu yang diinginkan.
2. Setelah suhu campuran minyak kelapa sawit dan asam asetat tercapai, menambahkan aquades dan katalis asam sulfat sesuai dengan rasio jumlah reaktan (% wt oil) dan rasio katalis asam sulfat (% wt oil) yang telah ditentukan ke dalam reaktor secara perlahan-lahan sambil terus

mengaduk. Reaksi dilakukan sesuai dengan waktu reaksi yang telah ditentukan.

3. Setelah reaksi selesai, mematikan *water bath*, menyiram refluks dengan aquades, dan selanjutnya mendinginkan campuran asam lemak dan gliserol dalam reaktor secara langsung di dalam air untuk menghentikan reaksi.
4. Kemudian memasukkan campuran ini ke dalam labu pisah selama semalam pada suhu ruang, untuk memisahkan campuran asam lemak dan gliserol.
5. Memisahkan campuran asam lemak dan gliserol, menghitung massa masing-masing produk.

3.3.3 Analisis GC/MS Produk Asam Lemak

Identifikasi komponen asam lemak dalam sampel dilakukan dengan menggunakan *Agilent GC/MS* di Pusat Laboratorium Forensik Mabes Polri, Jakarta Selatan, dengan spesifikasi alat dan kondisi operasi sebagai berikut:

Tabel 3.3. Spesifikasi Analisis GC/MS yang Digunakan

Komponen GC	Spesifikasi
Injektor	Mode operasi: SPLIT Suhu <i>heated inlet port</i> : 270°C Tekanan: 9.3825 psi Laju linear gas pembawa: 20 mL/min setelah 5 menit Rasio pemisahan: 200:1 dengan laju 200 mL/min
Kolom	Tipe: FRONTIER 412272B, 30 m x 250µm x 0,25 µm, Ultra-alloy 1 (MS/HT) Fasa gerak: Helium dengan laju 1 mL/min Fasa diam: 100% Dimetilpolysiloxane Mode operasi: FLOW Suhu operasi: 80°C hingga 290°C dengan peningkatan suhu 10°C/min dan ditahan selama 30 menit.

Sumber: Pusat Laboratorium Forensik, Mabes Polri

3.3.4 Pengolahan Data

Produk asam lemak yang telah dipisahkan dari gliserol dihitung bilangan asam dan bilangan penyabunannya, dengan prosedur seperti pada Subbab 3.3.1.1 dan 3.3.1.2. Kedua tetapan tersebut digunakan untuk menghitung derajat hidrolisis reaksi. Derajat hidrolisis dinyatakan dengan Persamaan 3.3.

$$\text{derajat hidrolisis} = \frac{AV}{SV} \times 100\% \quad (3.3)$$

dengan:

AV: bilangan asam (*Acid Value*) dari produk asam lemak

SV: bilangan penyabunan (*Saponification Value*) dari produk asam lemak

Selanjutnya, hasil perhitungan derajat hidrolisis akan ditampilkan dalam bentuk grafik terhadap variabel kondisi reaksi hidrolisis. Grafik yang diperoleh ialah sebagai berikut:

- Grafik waktu reaksi terhadap derajat hidrolisis
- Grafik persen berat katalis asam sulfat terhadap derajat hidrolisis
- Grafik suhu reaksi terhadap derajat hidrolisis
- Grafik rasio berat reaktan terhadap derajat hidrolisis
- Grafik pengaruh penambahan *displacing acid* terhadap derajat hidrolisis

Selain itu, berdasarkan data kromatogram GC/MS yang diperoleh, akan dihitung persen volum asam lemak bebas yang terkandung di dalam sampel produk. Hasil pengolahan data kromatogram tersebut akan ditampilkan dalam bentuk grafik persen volum asam lemak bebas yang terkandung di dalam produk hidrolisis yang diperoleh dengan dan tanpa penambahan *displacing acid*.

3.4 LOKASI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Dasar Proses Kimia Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok, Jawa Barat.

3.5 GAMBAR ALAT PENELITIAN

Berikut ialah gambar alat yang digunakan dalam penelitian ini.



Gambar 3.2. Alat penelitian yang digunakan

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh berbagai variabel reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan katalis asam sulfat dan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* terhadap derajat hidrolisis yang dicapai pada reaksi tersebut. Variabel yang diamati adalah waktu reaksi, persen berat katalis asam sulfat, suhu reaksi, rasio berat air terhadap minyak, dan pengaruh penambahan *displacing acid* terhadap derajat hidrolisis yang dicapai. Setelah proses hidrolisis, produk asam lemak dipisahkan dengan gliserol. Selanjutnya, bilangan asam dan bilangan saponifikasi asam lemak ditentukan dengan menggunakan metode titrimetrik. Bilangan asam dan bilangan saponifikasi asam lemak digunakan sebagai data perhitungan derajat hidrolisis. Derajat hidrolisis tersebut merupakan parameter yang digunakan untuk mengetahui tingkat keberhasilan reaksi hidrolisis yang dilakukan.

4.1 PENENTUAN SIFAT KIMIA MINYAK KELAPA SAWIT

Tujuan penentuan sifat kimia ini adalah untuk mengetahui mutu minyak kelapa sawit yang digunakan. Terdapat dua tetapan kimiawi minyak kelapa sawit yang ditentukan dalam penelitian ini, yaitu bilangan asam dan bilangan saponifikasi.

4.1.1 Penentuan Bilangan Asam Minyak Kelapa Sawit

Bilangan asam didefinisikan sebagai jumlah miligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam setiap gram minyak atau lemak [24]. Besarnya bilangan asam menunjukkan kandungan asam lemak bebas di dalam minyak. Berdasarkan penelitian Ooi dan Pee, nilai bilangan asam pada CPO berkisar antara 2-15 mg KOH/g minyak [26].

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh nilai bilangan asam minyak kelapa sawit adalah 0,8 mg KOH/g minyak kelapa sawit. Angka tersebut memiliki nilai di bawah nilai literatur. Hal ini disebabkan minyak kelapa sawit yang digunakan

ialah minyak kelapa sawit komersial. Minyak kelapa sawit komersial diperoleh dari CPO yang telah melalui tahap penyulingan, penjernihan dan penyaringan [27], sehingga kandungan asam lemak bebas yang terdapat di dalam minyak telah dikurangi untuk menghindari terjadinya oksidasi pada minyak tersebut.

4.1.2 Penentuan Bilangan Saponifikasi Minyak Kelapa Sawit

Bilangan saponifikasi (penyabunan) didefinisikan sebagai jumlah miligram KOH yang digunakan untuk menyabunkan satu gram minyak atau lemak [25]. Besarnya bilangan saponifikasi menunjukkan kandungan asam lemak total yang terdapat di dalam minyak. Berdasarkan penelitian Ooi dan Pee, nilai bilangan saponifikasi pada CPO berkisar antara 196-202 mg KOH/g minyak [26].

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh nilai bilangan saponifikasi minyak kelapa sawit adalah 177,6 mg KOH/g minyak kelapa sawit. Angka tersebut memiliki nilai di bawah nilai literatur. Sama halnya dengan bilangan asam, hal ini disebabkan minyak kelapa sawit yang digunakan ialah minyak kelapa sawit komersial. Minyak kelapa sawit komersial diperoleh dari CPO yang telah melalui tahap penyulingan, penjernihan dan penyaringan [27], sehingga kandungan asam lemak total yang terdapat di dalam minyak telah berkurang.

4.2 REAKSI HIDROLISIS MINYAK KELAPA SAWIT

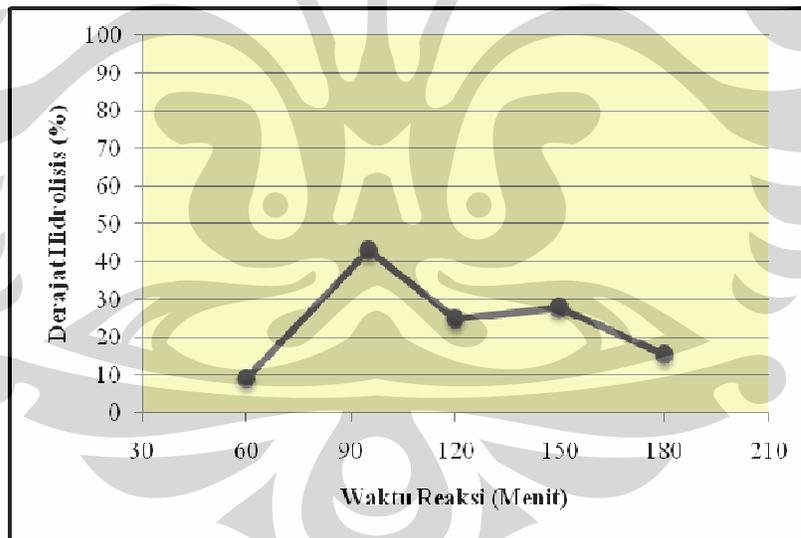
Reaksi hidrolisis dalam penelitian ini dilakukan secara *batch* dengan menggunakan pengaduk listrik. Kecepatan pengadukan merupakan variabel tetap, yang ditetapkan sebesar ± 160 rpm. Nilai tersebut digunakan karena dapat menghasilkan pengadukan yang cukup homogen tanpa menyebabkan pusaran. Selanjutnya, kondisi operasi ditentukan sesuai dengan variabel yang akan diteliti.

Terdapat beberapa variabel reaksi hidrolisis yang dikaji pengaruhnya terhadap derajat hidrolisis yang dicapai, yaitu waktu reaksi, persen berat katalis asam sulfat, suhu reaksi, rasio berat air terhadap minyak, dan pengaruh penambahan *displacing acid*.

4.2.1 Pengaruh Waktu Reaksi

Dalam variabel waktu reaksi, waktu 60 menit ditentukan sebagai titik awal variabel pengamatan. Selanjutnya, diikuti dengan kenaikan waktu sebesar 35 menit, dan seterusnya diikuti dengan kenaikan waktu 30 menit hingga mencapai 180 menit. Waktu reaksi 60 menit ditentukan sebagai titik awal karena berdasarkan penelitian Logan et al (1978) konversi hidrolisis dapat mencapai 75% dalam waktu reaksi kurang dari satu jam. Pengamatan selanjutnya dilakukan setiap kenaikan 30 menit hingga mencapai 180 menit untuk mengetahui pengaruhnya terhadap derajat hidrolisis yang dapat dicapai. Hal ini ditentukan demikian karena berdasarkan penelitian Logan et al (1978) konversi hidrolisis telah mencapai 90% dalam waktu reaksi kurang dari empat jam.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh hubungan antara waktu hidrolisis dengan derajat hidrolisis yang diperoleh pada Gambar 4.1 berikut ini.



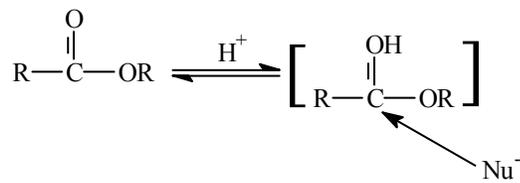
Gambar 4.1. Pengaruh waktu reaksi terhadap derajat hidrolisis

Berdasarkan grafik di atas, diketahui bahwa derajat hidrolisis meningkat seiring dengan kenaikan waktu hingga 95 menit, yang merupakan waktu optimum untuk reaksi hidrolisis minyak sawit dengan penambahan asam asetat. Namun, akan terjadi penurunan nilai derajat hidrolisis yang cukup signifikan setelah waktu reaksi tersebut.

Berdasarkan penelitian Meade dan Walder (1962) hidrolisis akan mencapai konversi yang lebih besar dalam waktu yang lebih lama hingga mencapai kesetimbangannya. Sesuai dengan hal tersebut, grafik di atas menunjukkan bahwa kenaikan waktu reaksi hingga 95 menit memberikan derajat hidrolisis yang lebih besar dibandingkan dengan waktu 60 menit. Hal ini disebabkan semakin lama reaksi hidrolisis berlangsung, semakin lama pula waktu kontak antara air dengan minyak sehingga akan mendorong reaksi ke arah pembentukan produk hingga mencapai kesetimbangannya.

Pada hidrolisis dengan waktu reaksi yang lebih besar dari 95 menit, yaitu 120 menit dan seterusnya, akan mengakibatkan penurunan nilai derajat hidrolisis yang cukup signifikan. Produk asam lemak yang dihasilkan pada waktu reaksi yang lebih lama, ternyata lebih sedikit dibandingkan pada waktu reaksi optimum. Secara teoritis, reaksi hidrolisis ester merupakan reaksi dapat balik atau *reversible*. Pada waktu reaksi 95 menit, produk asam lemak telah mencapai kesetimbangannya, sehingga kenaikan waktu reaksi tidak menghasilkan produk asam lemak secara signifikan. Bahkan, kenaikan waktu reaksi mengakibatkan produk asam lemak yang terbentuk bereaksi kembali dengan gliserol maupun gliserida. Hal ini mendorong terjadinya reaksi ke arah reaktan atau reaksi balik dan bukan ke arah pembentukan produk. Secara langsung, hal tersebut mengakibatkan produk asam lemak yang dihasilkan pada kenaikan waktu lebih dari 95 menit berkurang, sehingga menurunkan nilai asam produk asam lemak, yang selanjutnya menurunkan nilai derajat hidrolisis yang dicapai.

Fenomena penurunan nilai derajat hidrolisis setelah mencapai optimum dapat pula didukung oleh faktor lainnya. Seperti yang telah dipaparkan dalam pembahasan sebelumnya, reaksi hidrolisis senyawa ester dengan katalis asam berlangsung karena adanya protonasi oksigen karbonil pada ester tersebut. Selanjutnya karbon yang bermuatan positif parsial dapat diserang oleh nukleofil lemah, dalam hal ini air, seperti yang dijelaskan dalam gambar berikut.



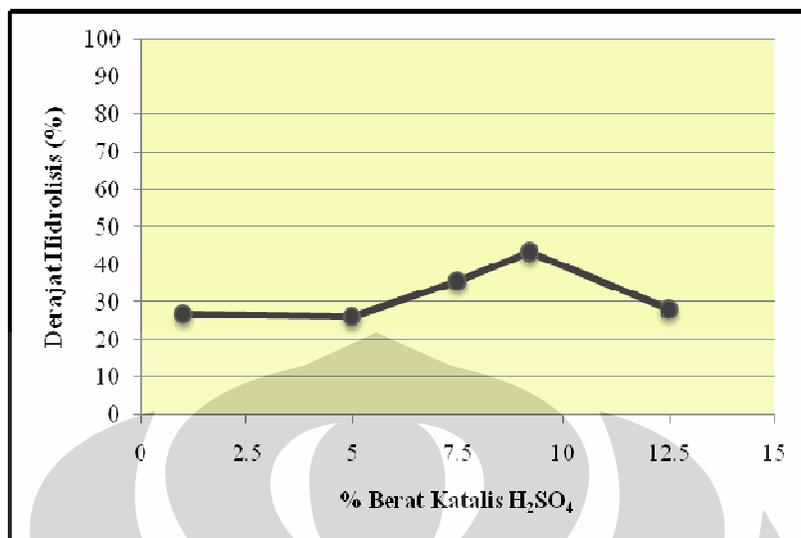
Gambar 4.2. Mekanisme serangan nukleofil dalam hidrolisis asam

Berdasarkan reaksi di atas, kenaikan waktu reaksi akan meningkatkan kandungan senyawa karbonil. Hal ini disebabkan semakin besar kenaikan waktu akan memperbesar waktu kontak antara senyawa ester dengan katalis asam, sehingga semakin banyak senyawa karbonil yang terprotonasi. Meskipun demikian, hal ini tidak disertai dengan ketersediaan air yang berimbang. Padahal, air berperan sebagai nukleofil untuk menyerang karbonil terprotonasi sehingga menghasilkan produk asam lemak. Hal ini dapat disebabkan karena reaksi berlangsung pada kondisi operasi (tekanan atmosferik dan suhu 100°C) dimana sebagian air berubah fasa menjadi uap. Semakin besar kenaikan waktu, semakin sedikit air (sebagai nukleofil) yang tersedia serta semakin sedikit kontak antara senyawa karbonil terprotonasi dengan nukleofil tersebut. Selanjutnya, akan mengakibatkan berkurangnya produk asam lemak yang terbentuk atau derajat hidrolisis yang dicapai.

4.2.2 Pengaruh Persen Berat Katalis

Berdasarkan penelitian Logan et al (1978) katalis asam yang ditambahkan dalam reaksi hidrolisis ialah berkisar 2-20% wt oil. Oleh karena itu, dalam variabel persen berat katalis, persen berat katalis ditentukan sebesar 1%; 5%; 7,5%; 9,2% dan 12,5% wt oil untuk mengetahui pengaruh penambahan katalis terhadap derajat hidrolisis yang dicapai. Setelah mencapai penambahan 12,5%, tidak dilakukan penambahan katalis yang lebih besar karena pada titik tersebut telah terjadi penurunan derajat hidrolisis secara signifikan.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh hubungan antara persen berat katalis dengan derajat hidrolisis yang diperoleh pada Gambar 4.3 berikut ini.



Gambar 4.3. Pengaruh persen berat katalis H₂SO₄ terhadap derajat hidrolisis

Berdasarkan grafik di atas, diketahui bahwa derajat hidrolisis meningkat seiring dengan meningkatnya persen berat katalis asam sulfat hingga mencapai 9,2% wt oil, yang merupakan persen berat katalis optimum untuk reaksi hidrolisis minyak sawit dengan penambahan asam asetat.

Secara teoritis, Meade dan Walder (1962) melaporkan bahwa penambahan jumlah katalis akan meningkatkan konversi hidrolisis yang dicapai. Selain itu, Meade dan Walder (1962) turut melaporkan bahwa persentase katalis yang cukup tinggi dengan disertai suhu reaksi yang tinggi, dapat mengakibatkan korosi material logam oleh katalis asam yang digunakan sehingga menurunkan laju reaksi yang berlangsung.

Sesuai dengan literatur tersebut, penambahan jumlah katalis hingga 9,2% wt oil meningkatkan derajat hidrolisis yang dicapai. Hal ini disebabkan penambahan katalis meningkatkan laju reaksi ke arah pembentukan produk sehingga akan meningkatkan produk yang terbentuk. Seperti yang telah dijelaskan dalam Gambar 4.2, penambahan jumlah katalis asam, meningkatkan ketersediaan ion hidrogen sehingga dapat meningkatkan terjadinya protonasi senyawa karbonil. Selanjutnya, penambahan protonasi senyawa karbonil akan meningkatkan laju reaksi hidrolisis, yang pada akhirnya akan meningkatkan jumlah asam lemak yang terbentuk. Maka dalam waktu yang sama, reaksi hidrolisis dengan jumlah katalis yang lebih besar akan menghasilkan produk asam lemak yang lebih banyak.

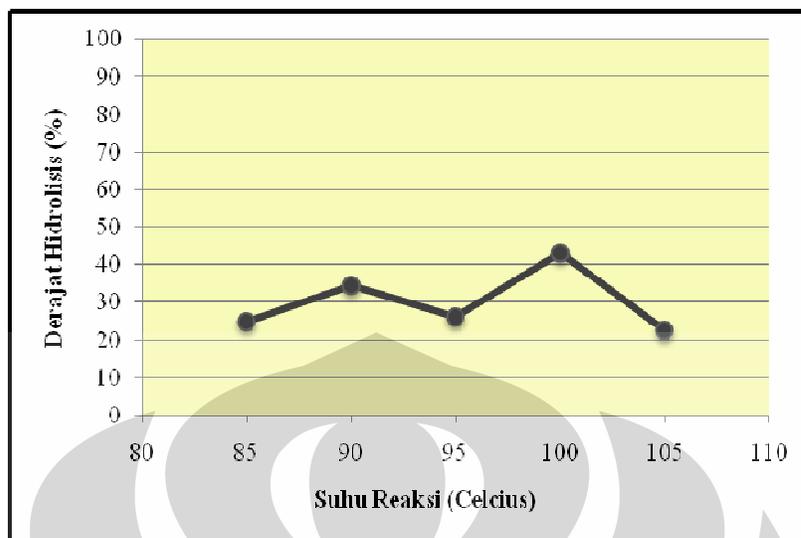
Berbeda dengan kondisi sebelumnya, penambahan persen berat katalis hingga mencapai 12,5% wt oil justru mengakibatkan penurunan derajat hidrolisis secara signifikan. Pada variasi penambahan jumlah katalis sebesar 12,5% wt oil, menunjukkan terjadinya perubahan warna produk gliserol yang dihasilkan. Produk gliserol seharusnya berwarna bening atau bening kekuningan, namun pada penambahan jumlah katalis sebesar 12,5% wt oil, gliserol yang dihasilkan berwarna kehijauan. Selain itu, pada bagian permukaan agitator terlihat adanya korosi dimana permukaan logam menjadi kasar dan berwarna agak kehitaman. Seperti yang telah dilaporkan oleh Meade dan Walder, hal ini mengindikasikan telah terjadi korosi logam pada penambahan katalis asam sebesar 12,5% wt oil karena kondisi larutan yang sangat asam dan suhu reaksi yang cukup tinggi.

Adanya korosi material logam agitator oleh katalis asam mengakibatkan berkurangnya jumlah katalis asam yang berperan dalam protonasi senyawa karbonil. Selanjutnya, menurunnya protonasi senyawa karbonil mengakibatkan penurunan laju reaksi hidrolisis, sehingga jumlah asam lemak dan derajat hidrolisis yang dicapai berkurang secara signifikan.

4.2.3 Pengaruh Suhu Reaksi

Berdasarkan penelitian Logan et al (1978), reaksi hidrolisis dengan penambahan *displacing acid* dapat dilakukan pada kondisi atmosferik hingga 125 psig dengan suhu reaksi berkisar 50-180 °C. Selain itu, Anozie dan Dzobo (2006) turut melaporkan bahwa reaksi hidrolisis dengan penambahan surfaktan, dilakukan pada kondisi atmosferik dengan suhu reaksi berkisar 80-100 °C. Oleh karena itu, untuk mengamati pengaruh suhu reaksi, penelitian dilakukan pada kondisi atmosferik yang dimulai pada suhu 85°C. Selanjutnya pengamatan dilakukan dengan kenaikan suhu reaksi sebesar 5 °C hingga mencapai 105 °C untuk mengetahui pengaruhnya terhadap derajat hidrolisis yang dicapai.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh hubungan antara suhu reaksi dengan derajat hidrolisis yang diperoleh pada Gambar 4.4 berikut ini.



Gambar 4.4. Pengaruh suhu reaksi terhadap derajat hidrolisis

Berdasarkan grafik di atas, diketahui bahwa derajat hidrolisis meningkat seiring dengan meningkatnya suhu reaksi hingga mencapai 100 °C, yang merupakan suhu optimum untuk reaksi hidrolisis minyak sawit dengan penambahan asam asetat.

Secara teoritis, Meade dan Walder (1962) melaporkan bahwa kenaikan suhu reaksi akan meningkatkan konversi sekaligus *yield* yang dihasilkan. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian yang ditunjukkan pada kenaikan suhu 85 hingga 100 °C. Hal ini disebabkan karena reaksi hidrolisis ester merupakan reaksi endotermis sehingga kenaikan suhu akan mengakibatkan reaksi bergerak ke arah pembentukan asam karboksilat. Sebaliknya, penurunan suhu reaksi akan mengakibatkan penurunan laju dan kesempurnaan reaksi pembentukan sehingga produk asam lemak yang dihasilkan turut berkurang.

Derajat hidrolisis optimum diperoleh pada suhu 100 °C, namun setelah mencapai kondisi optimum terjadi penurunan derajat hidrolisis yang signifikan. Hal ini disebabkan pada suhu 105 °C dan tekanan ruang, air telah melampaui titik didihnya, yang selanjutnya diikuti dengan perubahan fasa sebagian jumlah air menjadi uap. Hal ini mengakibatkan reaksi hidrolisis tidak dapat berlangsung secara sempurna karena waktu kontak antara minyak dengan air menjadi lebih singkat. Selain itu, seperti yang telah dijelaskan pada subbab sebelumnya, perubahan fasa air akan mengakibatkan berkurangnya jumlah nukleofil yang

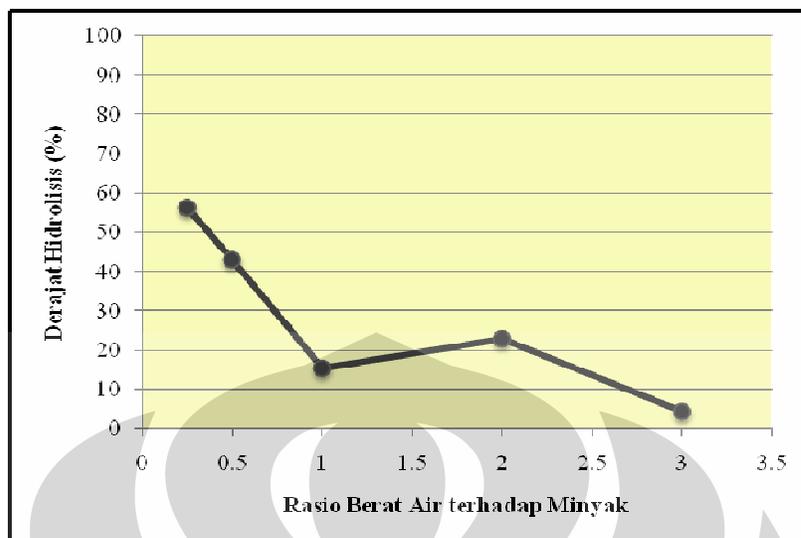
berperan dalam mekanisme reaksi hidrolisis. Air, sebagai nukleofil lemah, dapat menyerang senyawa karbonil terprotonasi dan membentuk senyawa asam karboksilat. Menurunnya jumlah nukleofil dan singkatnya waktu kontak antara reaktan mengakibatkan jumlah asam lemak yang terbentuk semakin berkurang yang selanjutnya akan menurunkan derajat hidrolisis yang dicapai.

Selain itu, penurunan derajat hidrolisis juga terjadi pada suhu 95 °C. Pada variasi suhu tersebut terjadi perubahan warna produk asam lemak dan gliserol yang dihasilkan. Produk gliserol seharusnya berwarna bening atau bening kekuningan, sementara produk asam lemak seharusnya berwarna kekuningan. Namun, pada variasi suhu tersebut, baik gliserol maupun asam lemak yang dihasilkan berwarna kemerahan. Secara visual, tidak terdapat gejala korosi pada material agitator. Maka, penurunan derajat hidrolisis yang terjadi pada suhu tersebut tidak disebabkan karena adanya korosi material logam oleh asam, namun dapat disebabkan karena adanya kontaminasi pada peralatan maupun prosedur kerja yang dilakukan dalam reaksi hidrolisis.

4.2.4 Pengaruh Rasio Berat Reaktan

Berdasarkan penelitian Logan et al (1978) jumlah air yang digunakan dalam reaksi hidrolisis berkisar antara 10-100% wt oil. Selain itu, penambahan jumlah air lebih dari 100% wt oil dapat menyebabkan reaksi berlangsung secara tidak efisien. Oleh karena itu, untuk mengetahui pengaruh rasio jumlah reaktan terhadap derajat hidrolisis yang dicapai, rasio jumlah reaktan ditentukan secara bervariasi sebesar 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 dan 3:1 rasio berat air terhadap minyak.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh hubungan antara rasio berat reaktan dengan derajat hidrolisis yang diperoleh pada Gambar 4.5 berikut ini.



Gambar 4.5. Pengaruh rasio berat reaktan terhadap derajat hidrolisis

Berdasarkan grafik di atas, diketahui bahwa seiring menurunnya rasio berat air terhadap minyak, semakin tinggi derajat hidrolisis yang tercapai. Derajat hidrolisis optimum dicapai pada rasio berat air terhadap minyak sebesar 1:4.

Berdasarkan prinsip *Le Chatelier*, dalam suatu reaksi kesetimbangan, penambahan reaktan akan menggeser reaksi ke arah produk, sehingga akan meningkatkan konversi reaktan menjadi produk. Sesuai dengan prinsip tersebut, derajat hidrolisis semakin meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah reaktan. Penambahan reaktan minyak kelapa sawit akan meningkatkan jumlah reaktan yang digunakan. Kemudian, penambahan jumlah reaktan akan menggeser reaksi kesetimbangan ke arah reaksi hidrolisis atau reaksi pembentukan asam lemak, sehingga meningkatkan derajat hidrolisisnya.

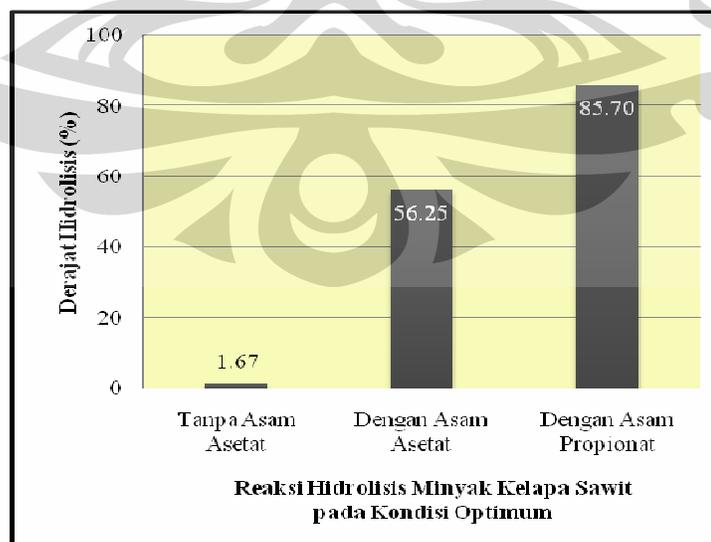
Penambahan reaktan minyak kelapa sawit secara simultan diikuti dengan peningkatan jumlah katalis dan peningkatan jumlah *displacing acid* yang ditambahkan ke dalam reaksi. Seperti yang telah dipaparkan sebelumnya, peningkatan katalis akan meningkatkan laju reaksi ke arah pembentukan produk asam lemak dan meningkatkan derajat hidrolisis yang dicapai. Selain itu, secara teoritis, penambahan *displacing acid* juga akan meningkatkan konversi yang dicapai. Hal ini disebabkan karena *displacing acid*, berupa asam karboksilat, akan memutuskan ikatan asam lemak dengan gliserol secara bertahap melalui reaksi *acidolysis*, sehingga meningkatkan produk asam lemak yang dihasilkan.

Namun, penambahan air sebagai reaktan tidak memberikan efek peningkatan derajat hidrolisis yang serupa dengan penambahan minyak kelapa sawit. Hal ini disebabkan, pada jumlah minyak kelapa sawit yang sama, kehadiran air yang melimpah tidak berimbang dengan jumlah senyawa karbonil (yang berasal dari ester/minyak kelapa sawit) yang tersedia, begitu pula halnya dengan jumlah katalis asam maupun katalis *displacing acid* yang digunakan. Di samping itu, meskipun secara teoritis kehadiran air dapat mempromosi aktivitas katalis tersebut, namun jumlah katalis yang tersedia sangat terbatas, sehingga tidak dapat mendorong terjadinya reaksi ke arah produk secara signifikan. Berdasarkan Logan et al (1978), hal ini disebabkan karena katalis tidak terlarut secara sempurna sehingga mengakibatkan laju reaksi terhenti menuju kesetimbangannya.

4.2.5 Pengaruh Penambahan *Displacing Acid*

Pada bagian berikut akan diamati pengaruh penambahan *displacing acid* terhadap derajat hidrolisis yang dicapai pada reaksi tersebut.

Untuk mengetahui pengaruh penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* terhadap derajat hidrolisis, dilakukan reaksi hidrolisis minyak sawit dengan katalis H_2SO_4 tanpa penambahan asam asetat pada kondisi optimum yang telah diperoleh. Hasil reaksi hidrolisis tanpa penambahan asam asetat menunjukkan nilai derajat hidrolisis yang jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan adanya penambahan asam asetat, seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 4.6 berikut ini.

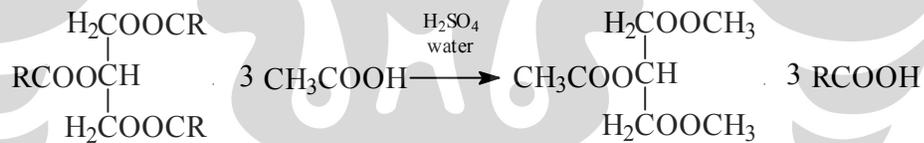


Gambar 4.6. Pengaruh penambahan *displacing acid* terhadap derajat hidrolisis

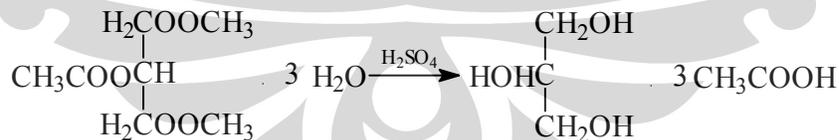
Nilai derajat hidrolisis yang diperoleh tanpa penambahan asam asetat ialah sebesar 1,67%; jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan derajat hidrolisis yang diperoleh dengan penambahan asam asetat, yaitu 56,25%. Rendahnya nilai derajat hidrolisis tersebut disebabkan minyak sawit dan air sebagai reaktan tidak dapat terlarut secara sempurna tanpa adanya penambahan asam asetat sebagai *displacing acid*. Kondisi ini mengakibatkan singkatnya kontak antara kedua reaktan, yaitu terbatas pada daerah *interface* air-minyak, sehingga reaksi tidak dapat berlangsung sempurna.

Sebaliknya, penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* memberikan kenaikan nilai derajat hidrolisis secara signifikan. Secara teoritis, seperti yang dilaporkan oleh Logan et al (1978), hal ini disebabkan *displacing acid* berfungsi untuk memutus ikatan asam lemak dengan gliserol secara bertahap melalui reaksi *acidolysis*, sehingga asam lemak yang dihasilkan meningkat. Reaksi *acidolysis* tersebut selanjutnya diikuti dengan hidrolisis ester. Reaksi yang berlangsung dapat dijelaskan dengan Persamaan berikut.

Acidolysis



Hidrolisis



Gambar 4.7. Reaksi hidrolisis dengan penambahan *displacing acid* (asam asetat)

Selain pengaruh reaksi *acidolysis*, kenaikan derajat hidrolisis juga disebabkan kontak antara minyak dengan air yang semakin besar. Kemampuan *displacing acid* untuk melarutkan air dengan minyak disebabkan karena karakteristik molekulnya. *Displacing acid* merupakan asam karboksilat berantai pendek, seperti asam format, asam asetat maupun asam propionat. Secara teoritis,

Wilbraham dan Matta menyatakan molekul asam karboksilat tersebut terdiri atas: gugus karboksil yang bersifat polar yang mudah berikatan dengan molekul air; dan rantai hidrokarbon yang bersifat nonpolar. Hal ini mengakibatkan asam karboksilat berperan sama halnya seperti surfaktan, sehingga mampu melarutkan air dan minyak, dimana gugus karboksil (sebagai kepala) berikatan dengan air sementara rantai hidrokarbon (sebagai ekor) berikatan dengan minyak.

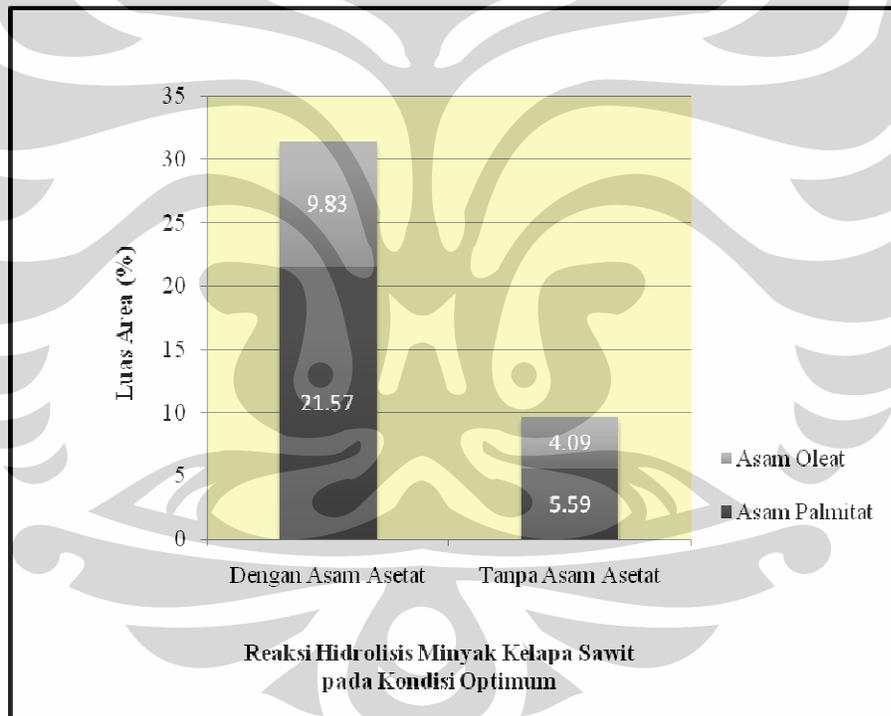
Berdasarkan spektogram produk yang diperoleh dengan analisis GC/MS diketahui bahwa produk yang dihasilkan sebagian besar merupakan asam lemak bebas berupa asam palmitat maupun asam oleat. Dalam spektogram tersebut tidak ditunjukkan adanya senyawa *diacetomonoglycerides*, *acetodiglycerides*, maupun *acetoxycids*. Padahal, menurut Meade dan Walder (1962) secara teoritis penambahan *displacing acid* akan mendorong terjadinya reaksi *acidolysis* yang ditunjukkan dengan adanya kehadiran senyawa-senyawa tersebut dalam produk asam lemak. Ketidakhadiran senyawa-senyawa tersebut dalam produk asam lemak hasil penelitian tersebut dapat disebabkan oleh dua hal, yaitu: konsentrasi senyawa-senyawa tersebut dalam produk sangat kecil, sehingga tidak terdeteksi oleh kromatograf; atau senyawa-senyawa tersebut memang tidak terdapat di dalam produk. Karena hal tersebut itu, dalam penelitian tersebut disimpulkan bahwa *displacing acid* tidak berperan secara langsung melalui reaksi *acidolysis*, namun berfungsi seperti halnya surfaktan untuk mencampur reaktan sehingga reaksi berlangsung lebih sempurna dan meningkatkan derajat hidrolisis yang dicapai.

Meskipun demikian, pada kondisi reaksi hidrolisis optimum, penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* tidak memberikan hasil sebaik penambahan asam propionat sebagai *displacing acid*. Ira Setiawati (2008) melaporkan bahwa penambahan asam propionat sebagai *displacing acid* pada kondisi reaksi hidrolisis optimum dapat menghasilkan derajat hidrolisis hingga mencapai 85,70%, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.6.

Meningkatnya derajat hidrolisis yang dicapai dengan penambahan asam propionat disebabkan oleh karakteristik molekulnya. Seperti yang telah dipaparkan sebelumnya, asam karboksilat dapat berperan sama halnya seperti surfaktan karena adanya gugus karboksil dan rantai hidrokarbon yang dimilikinya.

Secara teoritis, semakin panjang rantai hidrokarbon yang terdapat dalam molekul asam karboksilat, semakin tinggi pula kelarutannya dalam senyawa nonpolar. Hal ini mengakibatkan asam propionat, yang memiliki rantai hidrokarbon lebih panjang dari asam asetat, memiliki kelarutan yang lebih besar di dalam minyak. Selanjutnya, asam propionat akan memberikan kelarutan air-minyak yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan asam asetat. Hal ini mengakibatkan kontak reaktan menjadi lebih besar dan meningkatkan reaksi hidrolisis yang berlangsung.

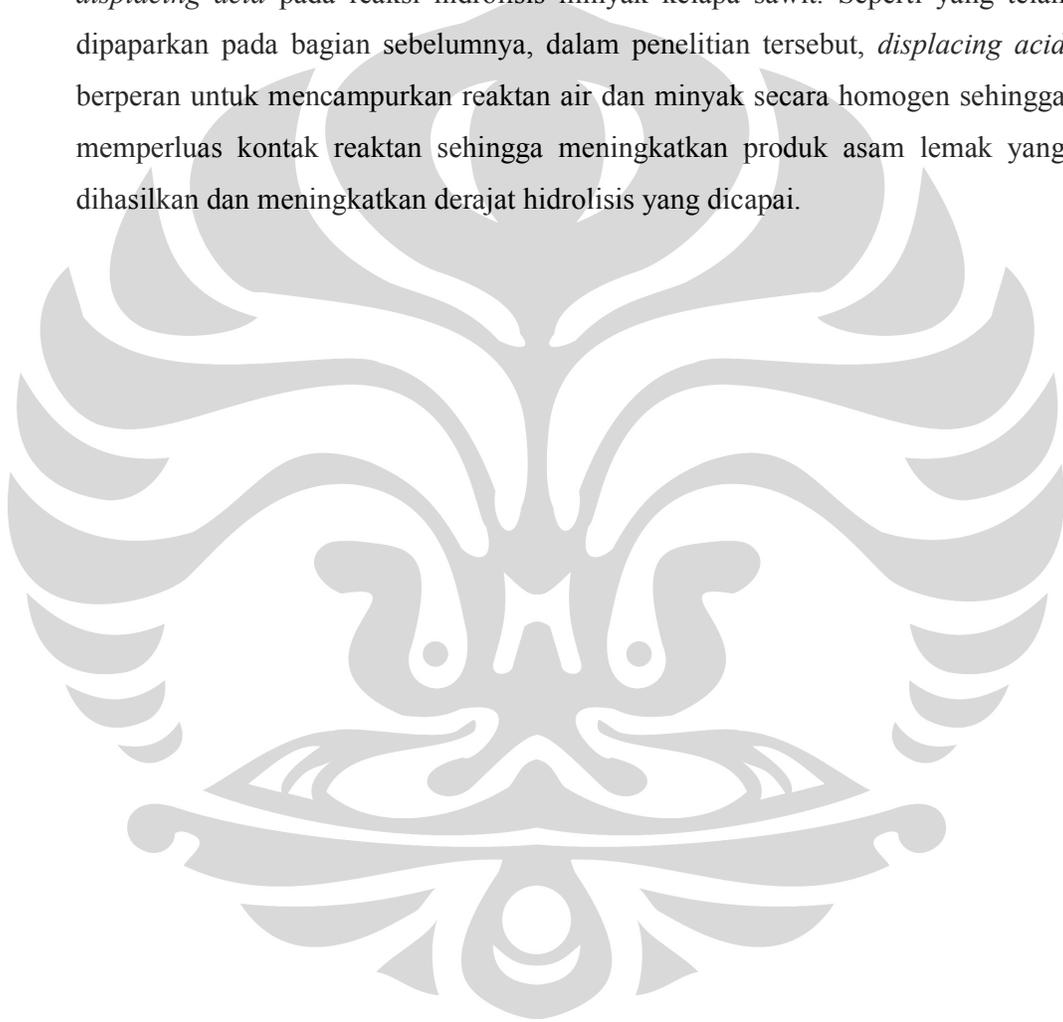
Berdasarkan kromatogram yang diperoleh dengan menggunakan analisis GC/MS, asam lemak bebas (% luas area) dalam produk hidrolisis minyak kelapa sawit pada kondisi optimum dengan penambahan asam asetat dan tanpa penambahan asam asetat, dapat dijelaskan pada Gambar 4.8 berikut ini.



Gambar 4.8. Asam lemak bebas dalam produk hasil analisis GC/MS

Dengan mengasumsikan bahwa persentase luas area dalam spektogram sebanding dengan konsentrasi asam lemak bebas yang terdapat dalam produk maka dapat disimpulkan bahwa semakin luas area dalam spektogram semakin besar konsentrasi asam lemak bebas yang terdapat dalam produk. Gambar 4.7 di

atas menunjukkan bahwa penambahan *displacing acid* pada reaksi hidrolisis memberikan produk asam lemak yang cukup signifikan. Dengan penambahan *displacing acid* diperoleh produk asam palmitat dan asam oleat masing-masing sebesar 21,57% dan 9,83%; sementara tanpa penambahan *displacing acid* produk asam palmitat dan asam oleat yang dapat diperoleh masing-masing hanya sebesar 5,59% dan 4,09%. Hasil kromatogram turut menunjukkan pengaruh penambahan *displacing acid* pada reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit. Seperti yang telah dipaparkan pada bagian sebelumnya, dalam penelitian tersebut, *displacing acid* berperan untuk mencampurkan reaktan air dan minyak secara homogen sehingga memperluas kontak reaktan sehingga meningkatkan produk asam lemak yang dihasilkan dan meningkatkan derajat hidrolisis yang dicapai.



BAB V

KESIMPULAN

Kesimpulan yang diperoleh dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Derajat hidrolisis meningkat seiring dengan kenaikan waktu reaksi dan diperoleh waktu reaksi 95 menit sebagai waktu reaksi optimum dalam reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit tersebut dengan derajat hidrolisis sebesar 43,19%.
2. Derajat hidrolisis meningkat seiring dengan penambahan persen berat katalis asam sulfat dan diperoleh 9,2% wt oil katalis sebagai persen berat katalis optimum dalam reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit tersebut dengan derajat hidrolisis sebesar 43,19%.
3. Derajat hidrolisis meningkat seiring dengan kenaikan suhu reaksi dan diperoleh suhu reaksi 100°C sebagai suhu reaksi optimum dalam reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit tersebut dengan derajat hidrolisis sebesar 43,19%.
4. Derajat hidrolisis meningkat seiring dengan penurunan rasio berat air dengan minyak dan diperoleh rasio berat air terhadap minyak 1:4 sebagai rasio reaktan optimum dalam reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit tersebut dengan derajat hidrolisis sebesar 56,25%.
5. Kondisi optimum yang diperoleh pada reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dengan katalis asam sulfat dan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* ialah pada 95 menit, 9,2% wt oil katalis H₂SO₄, suhu 100°C dan rasio air dengan minyak sebesar 1:4 dengan derajat hidrolisis sebesar 56,25%.
6. Reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit pada kondisi optimum dengan penambahan asam asetat sebagai *displacing acid* menghasilkan derajat hidrolisis yaitu 56,25%, lebih besar daripada derajat hidrolisis tanpa penambahan asam asetat yaitu 1,67%.

DAFTAR ACUAN

- [1] S. Rahmat (2005). "Prospek Pengembangan Produk Sawit". Diakses 6 Maret 2007, dari *Tribun-timur*.
<http://www.Tribun-timur.com>
- [2] Didiek Hadjar Goenadi, *et al.*, *Prospek dan Arah Pengembangan Agribisnis Kelapa Sawit di Indonesia* (Jakarta: Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian Departemen Pertanian Republik Indonesia, 2005) hal 9.
- [3] Didiek Hadjar Goenadi, *et al.*, *Prospek dan Arah Pengembangan Agribisnis Kelapa Sawit di Indonesia* (Jakarta: Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian Departemen Pertanian Republik Indonesia, 2005) hal 42.
- [4] Didiek Hadjar Goenadi, *et al.*, *Prospek dan Arah Pengembangan Agribisnis Kelapa Sawit di Indonesia* (Jakarta: Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian Departemen Pertanian Republik Indonesia, 2005) hal 48.
- [5] M. Nakamura, "Fatty Acid Methyl Ester and Its Relative Products from Palm Oil," *Journal Oleo Science* 50(5) 2001: hal 445 - 452.
- [6] Nurhida Pasaribu, *Minyak Buah Kelapa Sawit*, (Sumatera Utara: Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara, 2004) hal 1.
- [7] B. J. Tarigan, *Ester Asam Lemak*, (Sumatera Utara: Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara, 2002).
- [8] "Kelapa Sawit". Diakses 6 Maret 2007, dari Wikipedia Indonesia.
<http://www.in.wikipedia.co.id>
- [9] Nurhida Pasaribu, *Minyak Buah Kelapa Sawit*, (Sumatera Utara: Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara, 2004) hal 2.
- [10] Nurhida Pasaribu, *Minyak Buah Kelapa Sawit*, (Sumatera Utara: Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara, 2004) hal 3.
- [11] Alfaria Rizki, "Pengaruh Jumlah Substrat dan Waktu Reaksi dalam Reaksi Esterifikasi-Enzimatis Gliserol dengan Asam Laurat pada Pembuatan Emulsifier Lesitin dari CPO." Seminar, Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok, 2007, hal. 11.

- [12] Francis A. Carey, *Organic Chemistry (International Edition), Fifth Edition*, (New York: Mc Graw Hill, 2003) hal. 848.
- [13] Ralp J. Fessenden, Joan S. Fessenden, *Kimia Organik Jilid 2, Edisi Ketiga*, (Jakarta: Penerbit Erlangga, 1995).
- [14] Francis A. Carey, *Organic Chemistry (International Edition), Fifth Edition*, (New York: Mc Graw Hill, 2003) hal. 811.
- [15] M. Yusuf Ritonga, *Destilasi Asam Lemak*, (Sumatera Utara: Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sumatera Utara, 2004) hal 5.
- [16] Ted J. Logan, David C. Underwood, dan Tom C. Rheinecker, 1978, "Hydrolysis of Triglycerides", *United States Patent* 4218386.
- [17] Edwin M. Meade, Dilys M. Walder, "Acetolysis of Glycerides," *Journal of The American Oil Chemist Society* 39 1962: hal 1-6.
- [18] Michael S. Gibson, 1995, "Hydrolysis of Methyl Esters in Dimethylsulfoxide for Production of Fatty Acids", *United States Patent* 219066.
- [19] M. Yusuf Ritonga, *Pengaruh Bilangan Asam Terhadap Hidrolisa Minyak Kelapa Sawit*, (Sumatera Utara: Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sumatera Utara, 2004) hal 3.
- [20] August Sturzenegger, Hermann Sturm, "Hydrolysis of Fat at High Temperatures", *Journal of Industrial Engineering Chemistry* 43(2) 1949: hal 510-515.
- [21] U. Luthfiana, "Pembuatan Gliserol dari Minyak Kelapa Sawit sebagai Emulsifier", Seminar, Program Sarjana Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok, 2005.
- [22] P. E. L. Axel, "Fatty Acids; A Versatile and Suistainable Source of Raw Materials for The Surfactants Industry" *Oleagineux, Crop Gras, Lipides* 8(2) 2001: hal 145-151.
- [23] Stephen Bialkowski (2005). *Volumetric (Titrimetric) Analysis*. Diakses 3 Juni 2008, dari Utah State University.
<http://www.chem.usu.edu/htm>
- [24] S. Ketaren, *Minyak dan Lemak Pangan*, (Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia, 1986) hal 32.
- [25] S. Ketaren, *Minyak dan Lemak Pangan*, (Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia, 1986) hal 30.

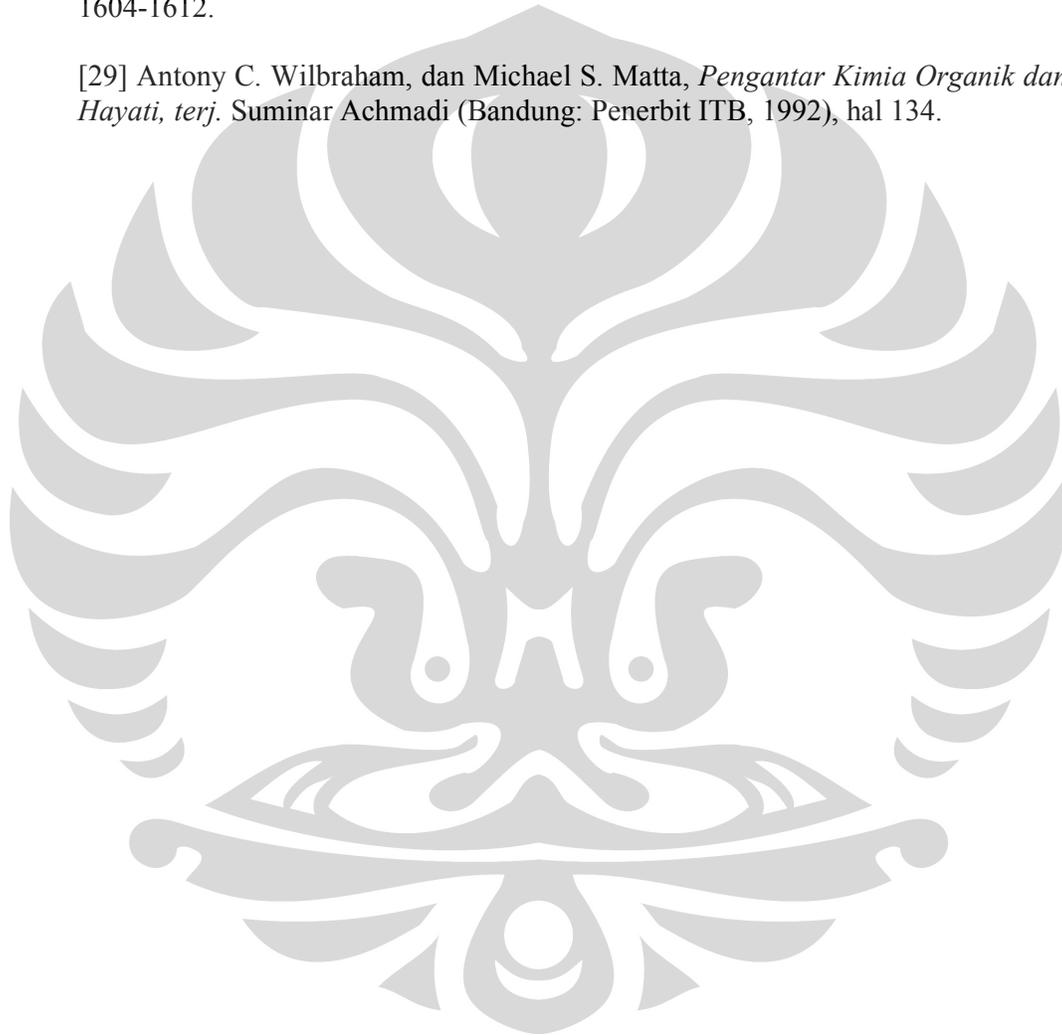
[26] S.L. Ooi, H.P. Pee, "Processing for Industrial Fatty Acids II", *Journal of American Oil Chemical Society* 62(2) 1985: hal 348-351.

[27] Anonim. *Gambaran Umum Produksi Minyak Kelapa Sawit*. Diakses 6 Maret 2007, dari Jakarta Futures Exchange.

<http://www.bbj-jfx.com>

[28] Ambrose N. Anozie, Joselin M. Dzobo, "Kinetics of The Hydrolysis of Palm Oil and Palm Kernel Oil", *Journal of American Chemical Society* 45 2006: hal 1604-1612.

[29] Antony C. Wilbraham, dan Michael S. Matta, *Pengantar Kimia Organik dan Hayati, terj. Suminar Achmadi* (Bandung: Penerbit ITB, 1992), hal 134.

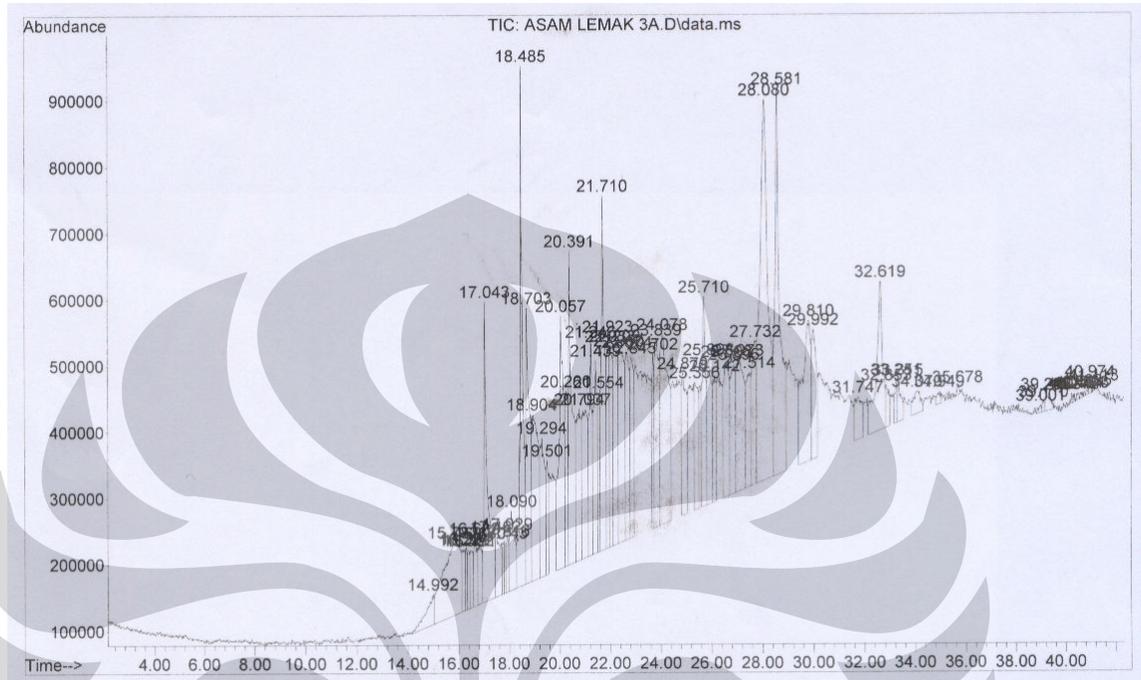


LAMPIRAN

Lampiran 1 Perhitungan Derajat Hidrolisis

Variasi waktu reaksi						
Rasio a/m	T(°C)	Katalis (%wt oil)	t (menit)	Asam Lemak		Derajat hidrolisis (%)
				AV	SV	
1:2	100	9.2	60	27.7500	299.0284	9.28
			95	87.1979	201.8852	43.19
			120	68.6350	274.0800	25.04
			150	61.5379	221.6433	27.76
			180	42.5120	275.6344	15.42
Variasi persen berat katalis						
Rasio a/m	T(°C)	Katalis (%wt oil)	t (menit)	Asam Lemak		Derajat hidrolisis (%)
				AV	SV	
1:2	100	1	95	60.2479	225.9003	26.67
		5		52.6900	202.5809	26.01
		7.5		71.2100	200.1160	35.58
		9.2		87.1979	201.8852	43.19
		12.5		39.1400	139.2170	28.11
Variasi suhu reaksi						
Rasio a/m	T(°C)	Katalis (%wt oil)	t (menit)	Asam Lemak		Derajat hidrolisis (%)
				AV	SV	
1:2	85	9.2	95	56.8087	227.6283	24.96
	90			75.2500	218.0186	34.52
	95			61.2721	233.9317	26.19
	100			87.1979	201.8852	43.19
	105			50.2600	221.1142	22.73
Variasi rasio berat air terhadap minyak						
Rasio a/m	T(°C)	Katalis (%wt water)	t (menit)	Asam Lemak		Derajat hidrolisis (%)
				AV	SV	
1:1	100	10	95	27.0400	175.1511	15.44
1:2				87.1979	201.8852	43.19
1:4				108.1591	192.2680	56.25
2:1				30.6650	133.1160	23.04
3:1				7.9200	180.4002	4.39
Variasi penambahan displacing acid pada kondisi reaksi optimum						
Kondisi reaksi (1:4, 100oC, 10% wt water katalis, 95 menit)				Asam Lemak		Derajat hidrolisis (%)
				AV	SV	
Reaksi dengan penambahan asam asetat				108.1591	192.2680	56.25
Reaksi tanpa penambahan asam asetat				2.7924	166.7272	1.67

Lampiran 2 Kromatogram Produk Asam Lemak Tanpa Penambahan Asam Asetat sebagai *Displacing Acid*



Lampiran 3 Kromatogram Produk Asam Lemak Dengan Penambahan Asam Asetat sebagai *Displacing Acid*

