



UNIVERSITAS INDONESIA

**HIDROGENASI MINYAK JARAK DENGAN
MENGUNAKAN KATALIS NIKEL/ZEOLIT ALAM PADA
TEKANAN RENDAH UNTUK PEMBUATAN
ASAM 12-HIDROKSISTEARAT**

SKRIPSI

**RAY ANDHIKA PUTRA
0806333442**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**HIDROGENASI MINYAK JARAK DENGAN
MENGUNAKAN KATALIS NIKEL/ZEOLIT ALAM PADA
TEKANAN RENDAH UNTUK PEMBUATAN
ASAM 12-HIDROKSISTEARAT**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**RAY ANDHIKA PUTRA
0806333442**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Ray Andhika Putra

NPM : 0806333442

Tanda Tangan : 

Tanggal : 1 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

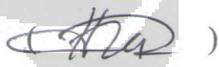
Nama : Ray Andhika Putra
NPM : 0806333442
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Hidrogenasi Minyak Jarak dengan Menggunakan Katalis Nikel/Zeolit Alam pada Tekanan Rendah untuk Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Ir. Sukirno, M.Eng ()

Penguji : Ir. Dewi Trisnantini, MT, PhD ()

Penguji : Bambang Heru S., ST, MT ()

Penguji : Dr. Muhammad Sahlan, S.Si, M.Eng ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 28 Juni 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yesus karena atas berkat rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Program Studi Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai penyusunan skripsi ini, tidaklah mudah untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Dr. Ir. Sukirno, M.Eng, sebagai dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran, serta kesabaran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini;
2. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA, sebagai Kepala Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia;
3. Prof. Dr. Ir. Mohammad Nasikin, M.Eng, sebagai Kepala Laboratorium RPKA;
4. Seluruh dosen Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia;
5. Kang Djajat dan Mang Ijal, laboran Laboratorium RPKA, yang telah membantu dalam membuat dan memperbaiki reaktor hidrogenasi;
6. Mas Eko, laboran Laboratorium DPK, yang telah membantu selama melakukan pengujian bilangan iodin;
7. Kedua orang tua saya, Papa Robby Nursamsu dan Mama Lusie Widjaja, yang telah membesarkan dan merawat saya serta senantiasa memberikan dukungan moril dan materil selama penyusunan skripsi ini;
8. Adik saya, Liestya Stefani yang banyak menemani selama pengetikan skripsi;
9. Om Rudy Noersamsoe, atas bantuannya yang memotivasi saya untuk menjadi orang yang lebih bermanfaat bagi keluarga;
10. Steffi Link Charis, orang pertama yang akan memberikan motivasi di saat sulit, mengingatkan untuk terus menjaga kesehatan, dan selalu sabar menghadapi keluhan, kemalasan, dan kenakalan saya;

11. Fikri, Andre, Hendri, dan Ariyani, sahabat-sahabat satu grup penelitian atas kerja sama, motivasi, dan bantuannya dalam penyusunan skripsi ini;
12. Sahabat-sahabat saya, Antoni, Nandy, Kenny, Haryo, Ichwan, Julian, Ivan Mery, Marcho, Tias, Tania, Marcel, Bowie;
13. Irene dan Ellen, teman kelompok PKMP yang akhirnya berhasil mendapatkan dana penelitian dari Dikti;
14. Teman-teman Teknik Kimia UI 2008 yang lain atas dukungannya;
15. Semua pihak yang telah memberikan bantuan dan tidak dapat disebutkan satu demi satu.

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yesus berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini dapat membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan.

Depok, 1 Juli 2012

Ray Andhika Putra

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Ray Andhika Putra
NPM : 0806333442
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Skripsi

demikian demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty- Free Right)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

Hidrogenasi Minyak Jarak dengan Menggunakan Katalis Nikel/Zeolit Alam pada Tekanan Rendah untuk Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat

berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di: Depok

Pada tanggal: 1 Juli 2012

Yang menyatakan



(Ray Andhika Putra)

ABSTRAK

Nama : Ray Andhika Putra
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Hidrogenasi Minyak Jarak dengan Menggunakan Katalis Nikel/Zeolit Alam pada Tekanan Rendah untuk Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat

Asam 12-hidroksistearat (12-HSA) sebagai bahan baku gemuk pelumas saat ini masih diimpor oleh Indonesia. Sedangkan, data mencatat potensi minyak jarak Indonesia masih sangat besar untuk dikembangkan. Kandungan asam risinoleatnya yang tinggi dapat disintesis menjadi 12-HSA. Pada penelitian ini dilakukan hidrogenasi minyak jarak menjadi *hydrogenated castor oil* sebagai bahan baku 12-HSA dengan menggunakan katalis nikel dan *support* zeolit alam. Katalis dipreparasi dengan metode presipitasi menggunakan prekursor klorida. Suhu hidrogenasi divariasikan dari 110-190°C. Hidrogenasi direaksikan pada tekanan rendah, yaitu 2 dan 3 atm. Tingkat keberhasilan hidrogenasi ditentukan dari jumlah pemutusan ikatan rangkap yang ditunjukkan oleh penurunan bilangan iodin dan kenaikan titik tuang. Penelitian ini berhasil menurunkan bilangan iodin minyak jarak dari 81 menjadi 61 dan menaikkan titik tuangnya dari -10°C menjadi -4°C. Produk yang terbaik didapat pada hidrogenasi dengan suhu 150°C dan tekanan 3 atm dimana konversinya mencapai 24,84%.

Kata kunci:

Hidrogenasi, minyak jarak, asam 12-hidroksistearat, katalis nikel/zeolit alam

ABSTRACT

Name : Ray Andhika Putra
Study Program : Chemical Engineering
Title : Low Pressure Hydrogenation of Castor Oil Using Nickel/Natural Zeolite Catalysts for The Making of 12-Hydroxystearic Acid

12-hydroxystearic acid (12-HSA) as a raw material for grease is still imported by Indonesia. Meanwhile, the data noted potential of castor oil in Indonesia is still very huge to be developed. Its high ricinoleic acid content can be synthesized into 12-HSA. In this research, we carried out the hydrogenation of castor oil to be hydrogenated castor oil as raw material of 12-HSA using nickel catalyst and natural zeolite support. The catalysts were prepared by precipitation method using chloride precursor. Hydrogenation temperature was varied from 110-190°C. Hydrogenation reacted at low pressure approximately 2 and 3 atm. The success rate of hydrogenation is determined from the termination of the double bond indicated by iodine value decreasing and pour point increasing. The research was successful in reducing the iodine value of castor oil from 81 to 61 and raising the pour point from -10°C to -4°C. The best product obtained in hydrogenation with 150°C of temperature and 3 atm of pressure where the conversion reached 24,84%.

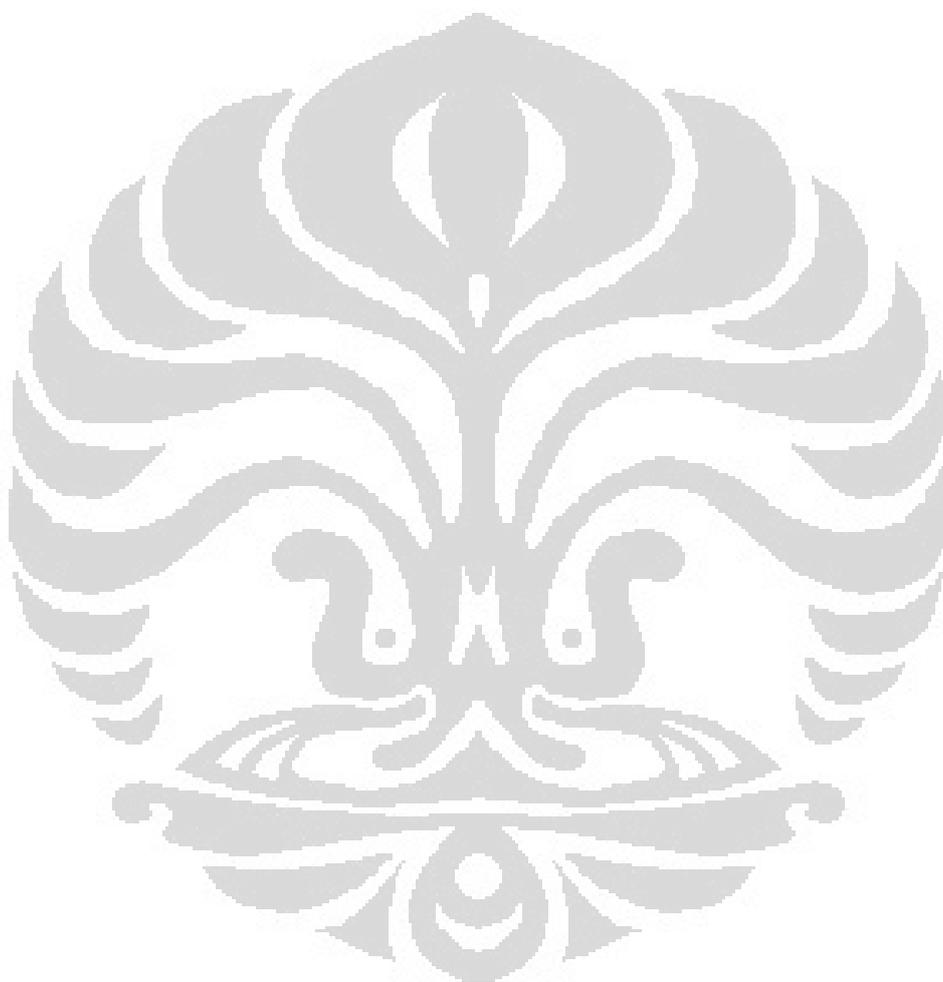
Key words:

Hydrogenation, castor oil, 12-hydroxystearic acid, nickel/natural zeolite catalysts

DAFTAR ISI

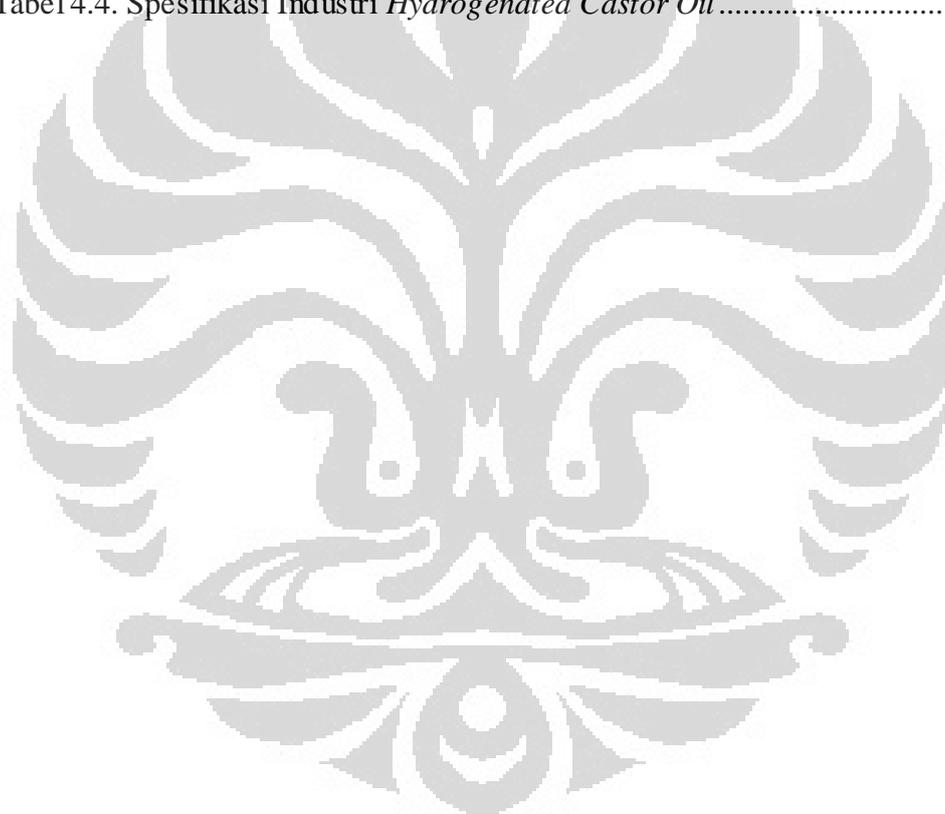
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Batasan Masalah.....	3
1.5 Sistematika Penulisan.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Gemuk dan Sabun.....	5
2.2 Asam 12-Hidroksistearat	5
2.2.1 Sifat Fisika dan Kimia	6
2.2.2 Manfaat dan Kegunaan	7
2.2.3 Karakteristik.....	8
2.3 Bahan Baku Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat.....	10
2.3.1 Minyak Jarak.....	10
2.3.2 Hidrogen.....	16
2.3.3 Katalis	17
2.3.4 Natrium Hidroksida	22
2.3.5 Asam Klorida	22
2.4 Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat.....	23
2.4.1 Hidrogenasi.....	24
2.4.2 Hidrolisis	28
2.5 Penentuan Bilangan Iodin.....	29
2.6 Penentuan Titik Tuang	31
2.7 <i>State of The Art</i>	32
2.7.1 Hidrogenasi Minyak Jarak pada Tekanan Atmosferik dengan Variasi Suhu	32
2.7.2 Hidrogenasi Minyak Jarak pada Tekanan Rendah.....	33
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	35
3.1 Diagram Alir Penelitian.....	35
3.2 Alat dan Bahan	36
3.2.1 Reaksi Hidrogenasi Minyak Jarak	36
3.2.2 Pengujian Minyak Jarak Terhidrogenasi	38
3.3 Prosedur Penelitian.....	39
3.3.1 Reaksi Hidrogenasi Minyak Jarak	39
3.3.2 Pengujian Minyak Jarak Terhidrogenasi	39
3.3.4 Rancangan Penelitian.....	42
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	46

4.1 Proses Pereaksian Hidrogenasi Minyak Jarak	46
4.2 Analisis Bentuk Fisik Minyak Jarak Terhidrogenasi	47
4.3 Pengujian Perubahan Sifat Fisik Minyak Jarak Terhidrogenasi dengan Metode Pengujian Titik Tuang	48
4.4 Pengujian Ketidakhajenuan Minyak Jarak Terhidrogenasi dengan Metode Penentuan Bilangan Iodin.....	49
4.5 Analisis Kualitas Produk Minyak Jarak Terhidrogenasi	53
4.6 Analisis Pengaruh Laju Alir Hidrogen dan Kontak terhadap Laju Hidrogenasi.....	54
BAB 5 KESIMPULAN.....	56
DAFTAR REFERENSI	57



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Sifat Fisika dan Kimia Asam 12-Hidroksistearat.....	7
Tabel 2.2. Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Jarak	12
Tabel 2.3. Sifat Fisika dan Kimia Minyak Jarak.....	13
Tabel 2.4. Sifat Fisika dan Kimia Hidrogen.....	17
Tabel 2.5. Komposisi Kimia Penyusun Zeolit Alam Lampung	20
Tabel 2.6. Spesies dan Kandungan Zeolit Beberapa Tempat di Indonesia	20
Tabel 2.7. Sifat Fisika dan Kimia Natrium Hidroksida.....	22
Tabel 2.8. Sifat Fisika dan Kimia Asam Klorida	23
Tabel 2.9. Data Termodinamika Hidrogenasi Tristearat pada Kondisi Standar ...	26
Tabel 4.1. Data Variasi Tekanan, Suhu, dan Laju Alir Hidrogen	46
Tabel 4.2. Hasil Uji Penentuan Titik Tuang Minyak Jarak Terhidrogenasi	48
Tabel 4.3. Hasil Uji Penentuan Bilangan Iodin Minyak Jarak Terhidrogenasi.....	50
Tabel 4.4. Spesifikasi Industri <i>Hydrogenated Castor Oil</i>	54



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Asam 12-Hidroksistearat.....	6
Gambar 2.2. Struktur Kimia Asam 12-Hidroksistearat.....	6
Gambar 2.3. Struktur Asam Risinoleat	11
Gambar 2.4. Alur Reaksi Minyak Jarak Menjadi Produk Turunannya.....	16
Gambar 2.5. Ikatan Rangkap Tak Jenuh	24
Gambar 2.6. Ikatan Tunggal Tak Jenuh	24
Gambar 2.7. Pemutusan Ikatan Rangkap Menjadi Ikatan Tunggal.....	25
Gambar 2.8. Reaksi Hidrogenasi Minyak Jarak dan Produk Turunannya	27
Gambar 2.9. Mekanisme Reaksi Saponifikasi	29
Gambar 2.10. Peralatan Uji Titik Tuang ASTM D 97	32
Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian.....	35
Gambar 3.2. <i>Autoclave</i> yang Digunakan.....	37
Gambar 3.3. Skema Rancangan Penelitian	42
Gambar 4.1. Minyak Jarak Sebelum (Kiri) dan Setelah (Kanan) Hidrogenasi.....	47
Gambar 4.2. Grafik Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Titik Tuang.....	49
Gambar 4.3. Grafik Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Bilangan Iodin.....	51
Gambar 4.4. Grafik Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Konversi Hidrogenasi	52

BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Dalam dunia industri, pelumas adalah salah satu komponen penting pada mesin. Fungsinya adalah mengurangi gesekan serta keausan antara dua bidang atau permukaan yang bergesekan (Pribadi, 2011). Penggunaan pelumas bermanfaat untuk melindungi bagian penting di dalam mesin sehingga akan memperpanjang masa pakainya. Salah satu jenis pelumas yang banyak digunakan adalah pelumas gemuk. Gemuk adalah pelumas semi-solid yang berbeda dengan oli. Secara umum, gemuk lebih bersifat viskos dibandingkan oli. Secara fungsi, gemuk bertujuan untuk memberikan perlindungan terhadap bagian luar mesin, seperti rantai, *gear*, dan as roda. Hal ini dikarenakan sifat gemuk yang seperti krim lengket yang akan menempel pada permukaan dimana gemuk dioleskan.

Gemuk dapat dibuat dari bahan dasar minyak nabati atau hewani (Malchev, 2008). Gemuk dihasilkan dengan mencampurkan *base oil* ditambah pengental. Berdasarkan *thickening agent* yang digunakan, gemuk dibagi menjadi dua jenis, yaitu gemuk sabun dan gemuk non sabun. Sabun dibentuk melalui proses penyabunan asam lemak dengan alkali, seperti litium, kalsium, dan aluminium (Pribadi, 2011). Asam 12-hidroksistearat (12-HSA) merupakan salah satu asam lemak yang digunakan sebagai pembentuk sabun.

Saat ini, 12-HSA yang dipakai pada industri di Indonesia masih diimpor dari luar negeri, seperti Amerika Serikat, Cina, dan India, padahal Indonesia sendiri merupakan produsen gemuk. Kondisi ini membuat *cost* produksi yang dikeluarkan terbilang besar. Oleh karena itu, industri di Indonesia harus mengembangkan inovasi lain untuk mengurangi impor 12-HSA. Salah satunya adalah membuat sendiri 12-HSA dengan menggunakan sumber daya alam Indonesia. Salah satu bahan alam yang dapat digunakan adalah minyak jarak. Potensi pengembangan minyak jarak di Indonesia mencapai lebih dari 35 ribu hektar pada tahun 2010. Di dalam minyak jarak terkandung berbagai jenis asam lemak dengan komposisi utama asam risinoleat yang mencapai 85-95% (Ramadhan, 2010). Asam lemak ini yang dapat direaksikan untuk memperoleh 12-HSA.

Metode yang digunakan untuk menghasilkan minyak jarak terhidrogenasi (*hydrogenated castor oil*) sebagai bahan baku 12-HSA pada penelitian ini adalah dengan cara mereaksikan asam lemak yang terkandung di dalam minyak jarak dengan reaksi hidrogenasi. Ikatan rangkap pada asam risinoleat akan dihidrogenasi sehingga menjadi ikatan tunggal dengan tujuan mengurangi derajat ketidakjenuhan (Ramadhan, 2010). Selain itu, ikatan tunggal akan menyebabkan titik lebur suatu senyawa meningkat (Rahmiyati, 2011).

Reaksi hidrogenasi memerlukan katalis untuk mempercepat reaksi (aktivitas) dan menghasilkan produk yang tepat (selektivitas). Pada penelitian ini, digunakan katalis heterogen nikel dengan penyangga zeolit alam. Nikel dipilih karena mempunyai satu orbital d kosong yang dapat berikatan dengan hidrogen untuk memutus ikatan rangkap (Hasibuan, 2009). Sedangkan zeolit alam dipilih sebagai penyangga karena mempunyai ketersediaan, afinitas, luas permukaan, dan porositas yang tinggi. Fungsi aktivitas dan selektivitas katalis tersebut dipengaruhi oleh preparasi katalis. Zeolit alam terlebih dahulu melalui proses dealuminasi, pertukaran ion dan kalsinasi untuk menghilangkan pengotor dan meningkatkan nilai asam dan luas permukaan. Metode preparasi katalis yang dipakai pada penelitian ini adalah metode presipitasi karena menghasilkan katalis dengan *loading* dan luas permukaan yang tinggi (Widyarti dan Wuryaningsih, 2009). Karakterisasi BET dan XRD dilakukan untuk menguji luas permukaan, struktur, *loading*, dan bilangan asam katalis agar sesuai dengan reaksi hidrogenasi.

Reaksi hidrogenasi minyak jarak telah dilakukan sebelumnya dan hasilnya adalah pemutusan ikatan rangkap pada rantai karbonnya (Ramadhan, 2010). Penggunaan katalis diharapkan akan menunjang hasil penelitian yang sesuai terutama jika dilakukan pada tekanan rendah. Reaksi hidrogenasi minyak jarak pada tekanan rendah, yaitu berkisar 2,0 sampai 2,5 kg/cm² dan pada suhu 125 sampai 135°C akan menghasilkan padatan jenuh yang kaya dengan asam stearat (Trivedi dan Vasishtha, 1988). Tekanan 2 atm yang digunakan sebagai kondisi operasi memerlukan reaktor tertutup, yaitu bejana bertekanan atau *autoclave* yang dilengkapi dengan *stirrer*, *thermocouple*, *pressure gauge*, dan sistem penginjeksian hidrogen secara *continuous*.

Penelitian ini bertujuan menghasilkan *hydrogenated castor oil* dengan *yield* yang baik dan memiliki kemiripan dengan *hydrogenated castor oil* industri yang diimpor dari luar negeri sehingga dapat dihidrolisa menjadi 12-HSA. Minyak jarak dan katalis yang digunakan diperoleh dari sumber daya alam Indonesia sehingga memiliki sifat ramah lingkungan. Hal ini menjadi salah satu keunggulan penelitian ini seiring dengan meningkatnya kepekaan masyarakat dunia terhadap lingkungan. Dengan menggunakan 12-HSA dari minyak jarak, industri pelumas di Indonesia tidak perlu mengimpor lagi dari luar negeri sehingga harga jualnya dapat lebih kompetitif. Secara nasional, penelitian ini dapat menurunkan konsumsi 12-HSA komersial impor, mengurangi *cost* yang dikeluarkan untuk impor, sekaligus mendukung proyek berbasis ramah lingkungan.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dijelaskan sebelumnya, perumusan masalah pada penelitian ini adalah:

1. Bagaimana kondisi operasi yang optimum untuk reaksi hidrogenasi minyak jarak pada tekanan rendah dengan bantuan katalis nikel/zeolit alam?
2. Bagaimana karakteristik produk minyak jarak terhidrogenasi yang diperoleh dilihat dari pemutusan ikatan rangkap dan sifat fisiknya?
3. Apakah produk yang diperoleh memenuhi spesifikasi untuk menghasilkan asam 12-hidroksistearat sebagai bahan baku pelumas gemuk?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah mendapatkan produk minyak jarak terhidrogenasi dengan konversi hidrogenasi yang tinggi pada tekanan yang rendah, sehingga jika dihidrolisa akan menghasilkan asam 12-hidroksistearat sebagai *thickening agent* pelumas gemuk.

1.4 Batasan Masalah

Penelitian ini dibatasi dengan kondisi sebagai berikut:

1. Hidrogenasi dilakukan pada suhu 110, 130, 150, 170 dan 190°C.

2. Hidrogenasi dilakukan pada tekanan 2 dan 3 atm.
3. Katalis yang digunakan adalah Ni/ZAL *loading* 10% dengan prekursor klorida.
4. *Autoclave* yang digunakan terbuat dari *stainless steel* dengan kapasitas 1 L dilengkapi dengan *stirrer*, *thermocouple*, *pressure gauge*, dan sistem penginjeksian hidrogen secara *continuous*.
5. Pengujian produk dilakukan dengan metode penentuan bilangan iodin dan titik tuang.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan skripsi ini adalah sebagai berikut:

1. BAB 1 PENDAHULUAN

Bab ini menguraikan mengenai latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

2. BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisikan studi literatur secara umum dan secara khusus mengenai hal-hal yang berkaitan dengan penelitian seperti lemak, reaksi hidrogenasi, katalis yang digunakan, dan karakterisasi produk yang dilakukan.

3. BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

Bab ini berisikan diagram alir penelitian, alat dan bahan yang digunakan, prosedur kerja, variabel penelitian, serta cara mengolah dan menganalisis data.

4. BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisikan analisis dari hidrogenasi minyak jarak dan hasil pengujian yang dilakukan, serta pembahasan kondisi operasi yang optimum untuk menghasilkan produk yang berkualitas.

5. BAB 5 KESIMPULAN

Bab ini berisikan kesimpulan dari keseluruhan penelitian yang dilakukan.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Gemuk dan Sabun

Gemuk adalah bahan dasar minyak pelumas yang berfungsi untuk mengurangi gesekan serta keausan antara dua bidang yang bergesekan. Gemuk dibuat dari tiga jenis bahan dengan komposisi tertentu, yaitu *base oil*, *thickening agent*, dan aditif. Persentase komposisinya secara umum adalah *base oil* 75-95%, *thickening agent* 5-20%, dan aditif 0-15% (Adhvaryu *et al.*, 2004). *Base oil* merupakan minyak pelumas yang memberikan pelumasan sesungguhnya dalam gemuk. *Thickening agent* memberikan karakteristik konsistensi dan secara mikroskopis membentuk struktur tiga dimensi atau berbentuk spons yang menahan molekul-molekul minyak pelumas pada tempatnya. Sedangkan, aditif berguna untuk meningkatkan kemampuan gemuk dan melindungi gemuk dari kerusakan.

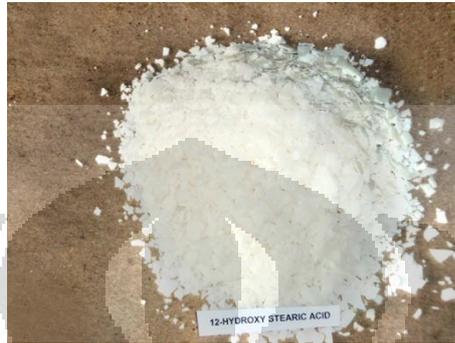
Berdasarkan *thickening agent*-nya, gemuk dibagi menjadi dua jenis, yaitu gemuk sabun dan gemuk non-sabun. Sabun merupakan bahan pengental yang terbentuk melalui mekanisme saponifikasi. Sedangkan, gemuk non-sabun tidak menggunakan sabun sebagai bahan pengental. Senyawa yang biasa dipakai adalah urea dan *bentonite*.

Sabun adalah *thickening agent* yang terbentuk melalui proses penyabunan antara asam lemak dengan alkali. Asam lemak yang digunakan dapat berasal dari hewan maupun tumbuhan. Sedangkan, alkali yang digunakan adalah logam-logam dari golongan alkali dan alkali tanah. Ketika asam lemak dengan logam bereaksi, sabun terbentuk dan menghasilkan senyawa garam yang polar. Molekul polar pada gemuk sabun membentuk jaringan yang mampu menahan minyak pelumas dan membuat strukturnya menjadi padatan (Tambun, 2006).

2.2 Asam 12-Hidroksistearat

Asam 12-hidroksistearat (*12-hydroxystearic acid/12-HSA*) adalah asam lemak yang diperoleh melalui hidrogenasi minyak jarak dan hidrolisis minyak jarak terhidrogenasi. Karakteristik asam ini yaitu berbentuk padatan berwarna putih, tidak berbahaya, tidak beracun, larut dalam sejumlah pelarut organik, tetapi tidak larut dalam air. Asam 12-hidroksistearat memiliki ikatan jenuh sehingga

berbentuk padat pada suhu ruang dan tidak berbau tengik sehingga dapat disimpan dalam jangka waktu lama. Bentuk asam 12-hidroksistearat dapat dilihat pada gambar 2.1.



Gambar 2.1. Asam 12-Hidroksistearat

2.2.1 Sifat Fisika dan Kimia

Ikatan jenuh yang ada pada asam 12-hidroksistearat menyebabkan gugus hidroksil pada asam lebih stabil sehingga asam tidak bersifat toksik seperti halnya minyak jarak. Gugus hidroksil adalah gugus aktif pada minyak jarak yang bersifat oksidatif terhadap udara dan panas. Struktur kimia asam 12-hidroksistearat ,dapat dilihat pada gambar 2.2.



Gambar 2.2. Struktur Kimia Asam 12-Hidroksistearat

Sifat-sifat fisika dan kimia asam 12-hidroksistearat secara lengkap dapat dilihat pada tabel 2.1.

Tabel 2.1. Sifat Fisika dan Kimia Asam 12-Hidroksistearat

Rumus Kimia	$C_{18}H_{36}O_3$
Berat Molekul	300,48
<i>Physical State</i>	Padatan putih
Titik Lebur	72-84°C
Daya Larut dalam Air	Tidak larut
Bilangan Asam	170 min
Bilangan Hidroksil	155
Bilangan Iodin	4 max
Bilangan Saponifikasi	180 min
<i>Gardner Color</i>	5 max

Sumber: Ramadhan (2010)

2.2.2 Manfaat dan Kegunaan

Penggunaan asam 12-hidroksistearat secara luas dapat dilihat pada industri pelumas, pelarut, dan pelapis. Beberapa kegunaan asam-12 hidroksistearat pada industri, misalnya (Ramadhan, 2010):

1. Industri pelumas

Asam 12-hidroksistearat digunakan sebagai *thickening agent*/pengental pada pembuatan gemuk pelumas. Penambahan asam 12-hidroksistearat dapat meningkatkan kualitas gemuk secara keseluruhan dengan memberikan tekstur dan viskositas yang lebih baik, meningkatkan *heat stability* dan *dropping point*.

2. Industri kosmetik

Asam 12-hidroksistearat digunakan sebagai gel yang menjadi campuran pada pembuatan *cold cream* dan *vanishing cream*.

3. Industri cat

Asam 12-hidroksistearat digunakan sebagai reaktan penghasil polimer dengan cara mencampurkannya bersama *acrylic ester*. Polimer yang dihasilkan memiliki keunggulan dari sifat kekerasan yang lebih baik dan tahan alam sehingga dapat diaplikasikan oleh industri otomotif.

4. Industri karet

Asam 12-hidroksistearat digunakan sebagai *activator* dan *internal lubricant* untuk karet alam dan sintetik.

5. Industri tinta

Asam 12-hidroksistearat digunakan sebagai *modifier* untuk tinta.

6. Industri plastik

Asam 12-hidroksistearat digunakan sama seperti pada industri karet yaitu sebagai *internal lubricant* pada proses pembuatan plastik.

2.2.3 Karakteristik

Karakteristik asam 12-hidroksistearat meliputi titik lebur, bilangan asam, bilangan hidroksil, bilangan iodin, bilangan saponifikasi, dan *garder color*. Karakterisasi asam 12-hidroksistearat dapat dilakukan dengan berbagai metode yang bertujuan untuk mengukur ketidakjenuhan asam lemak, mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam asam lemak, dan membandingkan sifat fisika produk. Penjelasan mengenai masing-masing karakteristik adalah sebagai berikut:

1. Titik lebur

Titik lebur adalah suhu dimana suatu zat mencair. Titik lebur dapat diketahui dengan menggunakan *melting block* atau instrumen analisis Elektrothermal 9200.

2. Bilangan asam

Bilangan asam adalah bilangan yang menunjukkan banyaknya asam lemak bebas yang terkandung dalam suatu asam lemak. Bilangan ini dinyatakan sebagai jumlah natrium hidroksida dalam milligram yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terkandung dalam satu gram asam lemak.

$$\text{Bilangan asam} = \frac{(\text{ml NaOH})(N \text{ NaOH})(56,1)}{\text{gram sampel}} \quad (2.1)$$

3. Bilangan hidroksil

Bilangan hidroksil adalah bilangan yang menunjukkan jumlah kalium hidroksida dalam milligram yang dibutuhkan untuk menetralkan asam asetat yang diikuti dengan asetilasi satu gram sampel.

4. Bilangan iodin

Bilangan iodin adalah bilangan yang menunjukkan ketidakjenuhan lemak dan minyak yang menyusun asam lemak. Banyaknya iodin yang diikat menunjukkan banyaknya ikatan rangkap yang terdapat dalam asam lemak. Bilangan iodin dinyatakan sebagai *centigram iodine* yang diabsorpsi per satu gram sampel. Iodin beraksi dengan lemak dimana terdapat ikatan tidak jenuh pada atom-atom karbon. Jumlah iodin yang bereaksi bergantung pada jumlah ikatan tidak jenuhnya. Persamaan yang digunakan untuk menghitung bilangan iodin adalah:

$$\text{Bilangan iodin} = \frac{12,69 \times M(B-A)}{W} \quad (2.2)$$

dengan

12,69 = konstanta bilangan iodin

M = molaritas larutan standar tiosulfat

B = volum larutan standar tiosulfat (mL) untuk blanko

A = volum larutan standar tiosulfat (mL) untuk sampel

W = berat sampel

5. Bilangan saponifikasi

Bilangan saponifikasi adalah bilangan yang menunjukkan berat molekul asam lemak secara kasar. Asam lemak berantai karbon pendek akan memiliki bilangan saponifikasi yang lebih tinggi daripada asam lemak berantai karbon panjang karena berat molekulnya lebih kecil. Bilangan saponifikasi dinyatakan sebagai banyaknya natrium hidroksida

dalam milligram yang dibutuhkan untuk mensaponifikasi satu gram asam lemak.

$$\text{Bilangan saponifikasi} = \frac{(56,1)[(ml \text{ NaOH} \times N \text{ KOH}) - (ml \text{ HCL} \times N \text{ HCL})]}{\text{gram sampel}} \quad (2.3)$$

6. Gardner color

Gardner color adalah suatu skala yang menunjukkan tingkat warna kuning pada suatu cairan yang transparan. Hal ini dapat ditentukan dengan membandingkan sampel dengan larutan standar yang telah diketahui dan ditentukan skala sebelumnya.

2.3 Bahan Baku Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat

Bahan baku yang diperlukan dalam proses pembuatan asam 12-hidroksistearat terdiri dari minyak jarak, hidrogen, katalis nikel dengan support zeolit alam, natrium hidroksida, dan asam klorida. Minyak jarak, hidrogen, dan katalis nikel dengan *support* zeolit alam merupakan bahan baku yang dipakai untuk hidrogenasi minyak jarak. Sedangkan, natrium hidroksida dan asam klorida dipakai untuk hidrolisis minyak jarak terhidrogenasi dengan cara saponifikasi dan netralisasi.

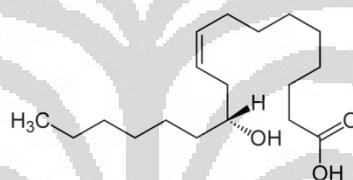
2.3.1 Minyak Jarak

Minyak jarak atau *castor oil* adalah minyak diperoleh dari tanaman jarak yang memiliki nama Latin *Ricinus communis* yang tumbuh di daerah tropis dan subtropis (Firdaus, 2005). Jarak merupakan tanaman semak dari keluarga *Euphorbiaceae*. Tanaman ini mulai berbuah setelah berusia lima bulan dan mencapai produktivitas penuh pada usia lima tahun. Umur tanaman ini bisa mencapai 50 tahun. Buahnya elips dengan panjang satu inci, memiliki dua hingga tiga biji. Ciri-ciri lain tanaman jarak adalah berbentuk perdu atau pohon kecil, bercabang-cabang tidak teratur, tumbuh sebagai tanaman liar atau tanaman pagar, dan dapat tumbuh di tanah yang tidak subur.

Minyak jarak dihasilkan dari biji tanaman jarak dan memiliki kandungan trigliserida berbagai asam lemak. Kandungan asam lemak di dalam minyak jarak

terdiri atas 87% asam risinoleat, 7% asam oleat, 3% asam linoleat, 2% asam palmitat, 1% asam stearat, dan sejumlah kecil dihidroksistearat (Marlina *et al.*, 2004). Konsentrasi asam risinoleat pada minyak jarak mencapai 95% sehingga sering disebut trigliserida asam risinoleat (Tim Studi DTP USU, 2005). Sumber trigliserida yang memiliki gugus fungsi hidroksil dengan satu asam lemak berkonsentrasi tinggi, seperti pada minyak jarak, sedikit sekali dijumpai.

Asam risinoleat (asam 12-hidroksi-cis-9-oktadekenoat) merupakan asam lemak tak jenuh dengan kandungan hingga 95% dalam minyak jarak. Asam risinoleat memiliki 18 atom karbon dan gugus hidroksil (OH) yang terikat pada atom C ke-7 dari gugus karboksil pada pangkal (Hidayat, 2010). Struktur kimia asam risinoleat dapat dilihat pada gambar 2.3.



Gambar 2.3. Struktur Asam Risinoleat

Asam risinoleat memiliki tingkat viskositas yang tinggi sehingga bisa digunakan untuk bahan dasar pembuatan pengental untuk pelumas. Namun karena sifatnya yang toksik dan oksidatif, asam ini tidak bisa langsung digunakan. Untuk itu perlu dilakukan reaksi hidrogenasi untuk memperbaiki sifat fisik maupun kimianya. Hidrogenasi asam risinoleat harus dilaksanakan pada suhu dan tekanan yang tepat agar gugus hidroksi tidak rusak. Gugus fungsi ini berperan penting dalam pembuatan bahan pengental untuk pelumas. Sifat penting lain yang harus diperhatikan adalah ketahanan dan titik leburnya. Komposisi asam lemak yang terkandung dalam minyak jarak dapat dilihat pada tabel 2.2.

Tabel 2.2. Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Jarak

Asam Lemak	Rumus Molekul	% Berat
Asam risinoleat	$C_{18}H_{34}O_3$	85-95
Asam oleat	$C_{18}H_{34}O_2$	2-6
Asam linoleat	$C_{18}H_{32}O_2$	4,2
Asam stearat	$C_{18}H_{36}O_2$	1
Asam palmitat	$C_{16}H_{32}O_2$	0,5-1
Asam linolenat	$C_{18}H_{30}O_2$	0,3-1
Asam dihidroksistearat	$C_{18}H_{36}O_4$	0,3-0,7
Asam eikosanoat	$C_{20}H_{40}O_2$	0,3

Sumber: Ramadhan (2010)

Minyak jarak adalah asam lemak tidak jenuh yang larut dalam alkohol murni dan senyawa organik seperti *petroleum aliphatic*, tetapi tidak larut dalam air, memiliki titik tuang yang rendah dan indeks ketahanan beban (*load wear index*) yang tinggi. Karakteristik unik minyak ini yaitu komposisi kimianya yang tetap dimanapun tempat tumbuhnya (Ramadhan, 2010). Oleh karena keunikannya tersebut, *Bureau of Standard* menjadikan minyak jarak sebagai standar pengukuran viskositas larutan. Sifat-sifat fisika dan kimia minyak jarak secara lengkap dapat dilihat pada tabel 2.3.

Tabel 2.3. Sifat Fisika dan Kimia Minyak Jarak

Rumus Kimia	$C_{18}H_{34}O_3$
Berat Molekul	298,46
<i>Physical State</i>	Cairan kuning viskos
Titik Lebur	5,5°C
Titik Didih	245°C
<i>Specific Gravity</i>	0,94
Daya Larut dalam Air	Tidak larut
Densitas Uap	10,3
Titik Nyala	224°C
Bilangan Asam	175 min
Bilangan Hidroksil	150 min
Bilangan Iodin	81-91
Bilangan Saponifikasi	180 min
<i>Gardner Color</i>	8 max

Sumber: Ramadhan (2010)

Minyak jarak sudah digunakan di Indonesia sejak masa penjajahan Belanda. Pada masa itu, pemerintah Belanda menjadikan minyak jarak sebagai komoditi ekspor untuk digunakan sebagai bahan baku pelumas. Tradisi ini dilanjutkan oleh pemerintah Jepang pada masa penjajahannya. Jepang menggunakan minyak jarak sebagai bahan pelumasan peralatan perang mereka. Pada perkembangannya, penggunaan minyak jarak sebagai pelumas alami digantikan oleh pelumas sintetik dari minyak bumi dengan harga yang lebih murah. Namun, pelumas sintetik memiliki kekurangan karena sifatnya yang tidak ramah lingkungan. Seiring meningkatnya kepedulian dunia terhadap lingkungan, masyarakat kembali melirik penggunaan minyak jarak. Selain untuk industri pelumas, minyak jarak dapat juga digunakan dalam berbagai industri lain, seperti surfaktan, dispersan, tekstil, kosmetik, *coating*, dan lain-lain.

Beberapa kegunaan minyak jarak dalam industri antara lain (Ramadhan, 2010):

1. Pelumas

Minyak jarak digunakan sebagai pelumas karena memiliki viskositas yang cukup baik pada suhu tinggi. Secara keseluruhan, pelumas dari minyak jarak memiliki kinerja yang lebih baik daripada pelumas dari minyak bumi. Keunggulan utama minyak jarak adalah sifat ramah lingkungannya dimana limbahnya sangat mudah didegradasi oleh alam dibandingkan minyak bumi. Konsumen dunia saat ini mulai beralih kembali ke penggunaan pelumas alami dari bahan nabati walaupun dengan harga beli yang lebih mahal daripada pelumas sintetik karena meningkatnya kepedulian terhadap isu-isu lingkungan.

2. Sabun

Minyak jarak digunakan pada industri sabun untuk memberikan warna transparan pada sabun. Selain itu, *sodium ricinoleat* dan *sulforicinoleat* yang terdapat dalam sabun minyak jarak dapat membunuh bakteri sehingga cocok digunakan untuk sabun disinfektan.

3. Bahan pencelupan tekstil

Minyak jarak digunakan sebagai bahan pencelup tekstil untuk memberikan sifat terang dan berkilau. Minyak jarak yang digunakan umumnya sudah disulfasi terlebih dahulu sehingga menyerupai minyak merah Turki.

4. Penyamak kulit

Minyak jarak digunakan sebagai cairan pencuci lemak dan pengawet dalam industri penyamakan kulit karena dapat memberikan kesan lembut terhadap kulit.

5. Kosmetik

Produk turunan minyak jarak dapat digunakan oleh industri kosmetik untuk berbagai kegunaan, contohnya sebagai penenang pada parfum, penghilang bahan pewarna tubuh, sabun kecantikan, *cream* kecantikan, penguat rambut, dan lipstik.

6. Cat dan pernis

Minyak jarak digunakan sebagai salah satu bahan penunjang bagi industri cat terutama setelah penemuan proses dehidrasi minyak jarak. Sifat minyak jarak terdehidrasi adalah dapat berpendar terhadap cahaya dan anti kuning. Sifat ini dimanfaatkan oleh industri cat untuk membuat cat yang berwarna putih bersih dan oleh industri pernis untuk memberikan warna yang mengkilap pada material.

7. Pencahayaan

Minyak jarak digunakan sebagai bahan yang dapat berpendar terhadap sinar, seperti pada lampu sinyal kereta api dan alat-alat transportasi lainnya.

8. Pengobatan

Minyak jarak digunakan sebagai pencahar untuk iritasi mata, keracunan makanan, dan diare. Minyak jarak harus diekstraksi untuk dapat digunakan sebagai obat dan biasanya ditambahkan dengan air soda dan perasa karena bau dan rasanya yang tidak enak. Selain itu, minyak jarak juga dapat digunakan sebagai desinfektan untuk penyakit kulit karena jamur.

9. Karet dan plastik

Produk turunan minyak jarak banyak digunakan oleh industri karet dan plastik sebagai penstabil busa dan pigmen. Contohnya, metil ester yang digunakan untuk meningkatkan kualitas karet, sedangkan barium, kalsium, dan kadmium risinoleat banyak digunakan pada vinil resin sebagai penstabil.

10. Isolator

Produk turunan minyak jarak berupa uretan digunakan untuk memproduksi busa. Busa ini kemudian digunakan sebagai bahan isolasi dan penguat.

Produk turunan minyak jarak dapat diperoleh melalui berbagai jenis reaksi yang diseleksi berdasarkan tiga sifat utama pada struktur molekulnya, yaitu lingkaran ester, ikatan rangkap, dan ikatan hidroksil. Skema alur reaksi minyak jarak menjadi produk-produk turunannya dapat dilihat pada gambar 2.4.

Reaksi	Bahan lain	Tipe Produk
1. Hydrolysis	Acid enzyme, or twitchell reagent catalyst	Fatty acids, Glycerol
2. Esterification	Monohydric alcohols	Esters
3. Alcoholysis	Glycerol, glycols, pentaerythritol, etc.	Mono- and diglycerides, monoglycols, etc
4. Saponification	Alkalies, Alkalies plus metallic salts	Soluble soaps, Insoluble soaps
5. Reduction	Na reduction	Alcohols
6. Amidation	Alkyl amines, alkanolamines, etc.	Amine salts Amides
7. Halogenation	SOCl ₂	Fatty acid halogens
8. Oxidative polymerization	Heat, air, oxygen	Polymerized oils
9. Hydrogenation	Hydrogen (moderate temp.)	Hydroxystearates
10. Epoxidation	Hydrogen peroxide	epoxidized oils
11. Halogenation	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	Halogenated oils
12. Addition reactions	S, maleic acid	Polymerized oils
13. Sulfonation	H ₂ SO ₄	Sulfated oils
14. Dehydration	Catalyst (plus heat)	Dehydrated castor oil
15. Caustic fusion	NaOH	Sebacic acid Capryl alcohol
16. Pyrolysis	High heat	Undecylenic acid Heptaldehyde
17. Halogenation	PCl ₃ , POCl ₂	Halogenated castor oils
18. Alkoxylation	Ethylene and/or propylene oxides	Alkoxyated castor oils
19. Esterification	Acetic-, maleic-, phthalic anhydrides	Alkyl castor oils
20. Amination	Oxidation plus NH ₃	12-amino oleate
21. Sulfation	H ₂ SO ₄	Sulfated castor oils
22. Urethane reactions	Tolyene diisocyanate	Polymers

Gambar 2.4. Alur Reaksi Minyak Jarak Menjadi Produk Turunannya

Sumber: Tim Studi LPPM ITB (2003)

2.3.2 Hidrogen

Hidrogen adalah unsur berbentuk gas yang telah digunakan selama bertahun-tahun sebelum akhirnya dinyatakan sebagai unsur yang unik oleh Cavendish di tahun 1776. Dinamakan hidrogen oleh Lavoisier yang berasal dari bahasa Yunani, *hydro* = air dan *genes* = pembentukan. Hidrogen adalah unsur yang terbanyak dari semua unsur di alam semesta dengan persentase keberadaannya di lingkungan mencapai 75%. Elemen-elemen yang berat pada awalnya dibentuk dari atom-atom hidrogen atau dari elemen-elemen lain yang mulanya terbentuk dari atom-atom hidrogen juga. Karakteristik gas ini antara lain tidak berwarna, tidak berbau, sangat reaktif, dan mudah terbakar oleh oksidator, terutama oksigen. Pada

konsentrasi rendah sekitar 4% dan suhu ruang, hidrogen dapat terbakar secara spontan bila bereaksi dengan klorin dan fluorin. Sifat fisika dan kimia hidrogen dapat dilihat pada tabel 2.4.

Tabel 2.4. Sifat Fisika dan Kimia Hidrogen

Rumus Kimia	H ₂
Berat Molekul	2,016
<i>Physical State</i>	Gas
Titik Lebur	-259,14°C
Titik Didih	-252,87°C
<i>Specific Gravity</i>	0,06960
Densitas	0,08988 g/L
Kalor Peleburan	0,117 kJ.mol ⁻¹
Kalor Penguapan	0,904 kJ.mol ⁻¹
Kapasitas Kalor	28,836 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Sumber: Wikipedia (diunduh pada tanggal 11 Juni 2012)

Hidrogen mudah larut dalam berbagai senyawa alkali tanah dan transisi, terutama dengan karbon. Reaksi pembentukan senyawa yang terjadi antara karbon dan hidrogen disebut reaksi hidrogenasi. Pada reaksi ini, ikatan karbon diputuskan oleh hidrogen sampai ikatan rangkap karbon menjadi jenuh.

2.3.3 Katalis

Katalis merupakan komponen yang digunakan untuk mempercepat reaksi menuju kesetimbangan dengan menurunkan energi aktivasi (fungsi aktivitas) dan meningkatkan produk yang sesuai (fungsi selektivitas) (Nasikin dan Susanto, 2010). Pemilihan katalis berpengaruh kuat terhadap pada laju reaksi, selektivitas, dan geometri isomer lemak dan minyak (O'Brien, 1998). Penggunaan katalis biasanya dipadukan dengan beberapa material lain yang berfungsi untuk memberikan sifat yang lebih baik bagi katalis. Biasanya komponen katalis terdiri dari inti aktif katalis, penyangga, dan promotor.

- Inti aktif katalis

Inti aktif katalis merupakan komponen yang paling berpengaruh terhadap terjadinya reaksi. Pemilihan inti aktif bergantung pada jenis reaksi yang akan dilakukan. Pada reaksi hidrogenasi, jenis fenomena yang terjadi adalah perpindahan panas secara konduksi sehingga penggunaan logam menjadi pilihan sebagai inti aktif. Inti aktif katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah nikel karena mempunyai satu orbital d kosong yang dapat berikatan dengan hidrogen untuk memutuskan ikatan rangkap (Hasibuan, 2009).

- Penyangga

Penyangga merupakan komponen yang menyediakan luas permukaan yang besar dan stabil untuk pendispersian inti aktif katalis. Semakin besar luas permukaan maka semakin tinggi aktivitas yang dilakukan inti aktif sehingga semakin tinggi pula kereaktifan katalis dalam reaksi. Untuk mendapatkan pendispersian inti aktif yang baik, diperlukan dukungan penyangga yang stabil dan baik pula. Senyawa oksida biasanya digunakan sebagai penyangga karena memiliki titik lebur yang lebih tinggi daripada titik lebur inti aktif sehingga dapat memberikan permukaan yang stabil. Penyangga yang digunakan pada penelitian ini adalah zeolit alam Lampung karena mempunyai ketersediaan, afinitas, luas permukaan, dan porositas yang tinggi.

- Promotor

Promotor merupakan komponen yang menghasilkan aktivitas, selektivitas, dan stabilitas yang diinginkan pada katalis. Promotor adalah pelengkap dalam suatu katalis. Penggunaan promotor sangat sering dilakukan untuk penyangga yang berbentuk senyawa oksida karena penyangga tersebut dapat berada dalam beberapa fasa berbeda yang terkadang salah satu fasanya tidak diinginkan dalam katalis. Promotor dapat melindungi penyangga dari kerusakan yang terjadi dalam waktu yang lama. Promotor yang digunakan pada penelitian ini adalah klorida.

Promotor organik seperti nitrat, sulfat, dan klorida sering dipakai dalam industri karena larut dalam air.

Katalis dapat dibagi menjadi 3 yaitu katalis homogen, enzim, dan hidrogen. Katalis homogen berupa cairan yang digunakan pada reaksi dengan fasa reaktan yang sama. Katalis enzim digunakan pada reaksi biokimia pembentukan enzim. Sedangkan, katalis heterogen yang biasanya digunakan dalam berbagai proses industri seperti hidrogenasi, berupa padatan logam/bubuk yang diabsorpsikan pada suatu inert.

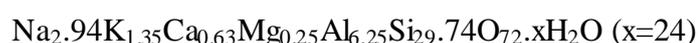
Sifat katalis yang aktif dalam reaksi hidrogenasi memiliki karakter sebagai berikut:

- Katalis harus membentuk *chemisorption* yang tidak terlalu kuat dan terlalu lemah.
- Logam katalis harus mempunyai kekosongan pada orbital d. Kekuatan ikatan dengan hidrogen meningkat seiring dengan peningkatan jumlah kekosongan orbital d, dan akan maksimum bila hanya satu orbital d kosong (Nasikin dan Susanto, 2010).

Katalis logam yang sering digunakan pada reaksi hidrogenasi adalah logam grup transisi, oksida dan sulfida logam transisi. Salah satu yang memenuhi persyaratan tersebut adalah katalis nikel. Nikel mempunyai 0-2 orbital d kosong. Oleh karena itu, nikel dipilih sebagai katalis pada reaksi hidrogenasi minyak jarak.

Faktor lain yang dibutuhkan dalam memilih katalis hidrogenasi adalah termodinamika reaksi, geometri, selektivitas, dan faktor keracunan katalis. Katalis nikel mempunyai daya aktivitas yang singkat. Sekitar 15% katalis nikel akan terdeaktivasi selama satu jam proses hidrogenasi. Katalis nikel diproduksi dengan berbagai cara, melalui pirolisis nikel format, reduksi garam nikel dengan metode Murray Ranley dan reduksi kering dengan metode Schnabel. Metode yang paling sering digunakan adalah dengan mengabsorpsi larutan garam nikel.

Pada penelitian kali ini, zeolit alam yang digunakan sebagai penyangga adalah klipnotilolit Lampung yang mempunyai rumus molekul sebagai berikut:



Rumus tersebut untuk menggambarkan hubungan antara komposisi dan struktur zeolit. Zeolit terdiri dari tiga komponen, yaitu kation yang dapat dipertukarkan, kerangka aluminosilikat, dan molekul air. Ikatan ion Al-Si-O membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali merupakan sumber kation yang mudah dipertukarkan. Klinoptilolit Lampung berdasarkan keasaman elemen struktural digolongkan dalam kelompok heulandit dan memiliki rasio Si/Al yang cukup tinggi. Komposisi kimia penyusun ZAL dapat dilihat pada tabel 2.5. Spesies dan kandungan beberapa jenis zeolit di Indonesia dapat dilihat pada tabel 2.6.

Tabel 2.5. Komposisi Kimia Penyusun Zeolit Alam Lampung

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	K ₂ O	CaO	Lain-lain
72,6%	12,4%	1,19%	0,45%	0,16%	1,15%	2,17%	3,56%	6,32%

Tabel 2.6. Spesies dan Kandungan Zeolit Beberapa Tempat di Indonesia

No	Deposit	Propinsi	Spesis Zeolit	Komposisi Zeolit (%)		
				C	M	Total
1	Lampung	Lampung	M	-	68	68
2	Bayah	Banten	M, C	24	40	64
3	Bojong	Jawa Barat	M	-	26	26
4	Cirankasbitung	Jawa Barat	C, M	52	15	67
5	Nanggung	Jawa Barat	M, C	10	13	23
6	Cikembar	Jawa Barat	M, C	16	25	41
7	Cipatujah	Jawa Barat	M, C	19	51	70
8	Malang	Jawa Timur	C, M	37	34	71

Menurut penelitian yang dilakukan, zeolit alam di Indonesia ternyata mengandung silika-alumina amorf dan kristal mordenit, yang setelah diaktivasi dan dimodifikasi mempunyai aktifitas yang baik (Trisunaryanti, 1996). Sebagai penyangga katalis nikel, zeolit mempunyai beberapa kelebihan seperti mikropori

yang banyak, luas permukaan yang tinggi, afinitas yang tinggi terhadap logam nikel, mendispersi logam dengan stabil, stabilitas termal yang tinggi, harganya murah, serta keberadaannya cukup melimpah. Perbandingan antara komposisi katalis nikel dengan struktur zeolit dan alumina terletak pada aktivitas dan stabilitas kerja katalis. Katalis nikel yang disangga oleh zeolit akan meningkatkan aktivitas katalitik dan stabilitasnya, sedangkan pada *support* alumina menghasilkan nilai aktivitas dan stabilitas yang rendah dan membuat deaktivasi katalis lebih cepat dibandingkan dengan *support* zeolit.

2.3.3.1 Preparasi Katalis

Tahap ini terbagi dua, yaitu modifikasi zeolit alam Lampung dan deposisi inti aktif NiNO_3 ke dalam pori penyangga zeolit alam. Hasil dari preparasi ini adalah katalis Ni/klipnotilit. Modifikasi terhadap zeolit alam bertujuan untuk meningkatkan inti asam dan untuk mengurangi atau menghilangkan pengotor-pengotor yang terdapat di dalam pori zeolit. Sehingga setelah diaktifasi diharapkan inti asam, luas permukaannya meningkat dan berfungsi optimal sebagai penyangga katalis nikel. Penelitian ini menggunakan beberapa teknik modifikasi yaitu penambahan asam, dealuminasi, pertukaran ion dan kalsinasi (Nasikin, 1998).

2.3.3.2 Karakterisasi Katalis

Setelah proses preparasi katalis, maka dilakukan uji karakteristik katalis untuk memenuhi kriteria reaksi yang akan dilakukan. Terdapat banyak metode karakterisasi katalis, pertimbangan dalam memilih metode karakterisasi di antara lain kesesuaian antara penggunaan katalis dengan reaksi, keadaan bahan dan peralatan, serta ketelitian informasi yang akan didapat. Metode karakterisasi yang dipakai pada penelitian ini adalah BET untuk menguji luas permukaan, dan metode XRD untuk analisis struktur, *loading*, dan bilangan asam katalis Ni/zeolit alam.

2.3.4 Natrium Hidroksida

Natrium hidroksida (NaOH), disebut juga sebagai soda kaustik dan sodium hidroksida, adalah sejenis basa logam kaustik yang membentuk larutan alkalin kuat dalam air. NaOH terbentuk dari oksida basa, natrium oksida, yang dilarutkan di dalam air. NaOH berwarna putih, berbentuk pelet, serpihan, batang, atau larutan jenuh 50%, sangat larut dalam air, larut dalam etanol dan metanol, walaupun kelarutannya dalam kedua cairan tersebut lebih kecil daripada KOH. NaOH tidak larut dalam dietil eter dan pelarut polar lainnya. Senyawa ini sangat mudah terionisasi membentuk ion natrium dan hidroksida. NaOH digunakan di berbagai macam industri, kebanyakan digunakan sebagai basa dalam proses produksi bubur kayu dan kertas, tekstil, air minum, sabun, dan deterjen. NaOH juga merupakan basa yang paling umum digunakan dalam laboratorium kimia.

Pada proses pembuatan asam 12-hidroksistearat, NaOH digunakan dalam proses saponifikasi untuk mengubah minyak menjadi sabun untuk kemudian dinetralisasi menjadi produk asam 12-hidroksistearat. Sifat fisika dan kimia NaOH dapat dilihat pada tabel 2.7.

Tabel 2.7. Sifat Fisika dan Kimia Natrium Hidroksida

Rumus Molekul	NaOH
Massa Molar	39,9971 g/mol
<i>Physical State</i>	Padatan putih
Densitas	2,1 g/cm ³
Titik Lebur	318°C
Titik Didih	1.390°C
Kelarutan dalam Air	111 g/100 ml (20°C)

2.3.5 Asam Klorida

Asam klorida (HCl) adalah larutan akuatik dari gas hidrogen klorida. Senyawa ini ditemukan oleh kimiawan Persia bernama Abu Musa Jabir bin Hayyan sekitar tahun 800. HCl ditemukan dari pencampuran natrium klorida dan asam sulfat. Pada perkembangannya, berbagai teknologi dikembangkan untuk memperoleh

HCl murni seperti yang dilakukan para ilmuwan Eropa pada abad pertengahan. Sejak Revolusi Industri, senyawa ini menjadi sangat penting bagi berbagai industri, seperti industri PVC, cairan pembersih rumah, gelatin, dan aditif makanan.

HCl bersifat korosif dan berbau menyengat. Sifat fisiknya yang lain, seperti titik leleh, titik didih, massa jenis, dan pH bergantung pada konsentrasi dan molaritasnya. Penggunaan HCl sendiri dibatasi pada konsentrasi tertentu karena tekanan uapnya yang tinggi menyulitkan dalam penyimpanan. Biasanya HCl yang sampai ke tangan *supplier* dibatasi pada konsentrasi maksimum 34%, sementara pada saat produksi dibatasi pada konsentrasi 38%. HCl adalah asam monoprotik, yang berarti bahwa hanya dapat berdisosiasi melepaskan satu H^+ sekali. Dalam larutan HCl, H^+ bergabung dengan molekul air membentuk ion hidronium, H_3O^+ dan Cl^- . Adanya Cl^- ini yang membuat asam klorida dapat membentuk garam. Pada proses pembuatan asam 12-hidroksistearat, HCl digunakan dalam proses hidrolisis untuk menetralisasi sabun untuk memisahkan produk asam 12-hidroksistearat dengan garam. Sifat fisika dan kimia HCl dapat dilihat pada tabel 2.8.

Tabel 2.8. Sifat Fisika dan Kimia Asam Klorida

Rumus Molekul	HCl
Massa Molar	36,46 g/mol
Physical State	Cairan tidak berwarna
Densitas	1,18 g/cm ³
Titik Lebur	-27,32°C (pada konsentrasi 38%)
Titik Didih	48°C (pada konsentrasi 38%)
Kelarutan dalam Air	Tercampur seluruhnya

2.4 Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat

Pembuatan asam 12-hidroksistearat terdiri dari dua tahapan utama, yaitu hidrogenasi minyak jarak menjadi minyak jarak terhidrogenasi dan hidrolisis minyak jarak terhidrogenasi menjadi asam 12-hidroksistearat.

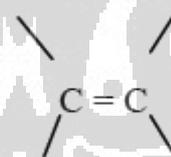
2.4.1 Hidrogenasi

Hidrogenasi adalah proses penambahan hidrogen pada ikatan rangkap dari rantai atom karbon minyak atau asam lemak sehingga mengurangi tingkat ketidakjenuhan minyak atau asam lemak tersebut. Tujuan dilakukannya hidrogenasi untuk memperbaiki sifat dari asam lemak seperti titik lebur, stabilitas oksidasi, warna, dan mengubah lemak cair menjadi padatan plastis.

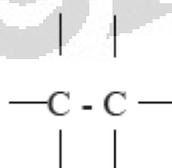
Ada dua reaksi yang terjadi dalam hidrogenasi, yaitu adisi hidrogen pada ikatan rangkap antara dua atom karbon dan pemisahan atom karbon dengan molekulnya yang disebut hidrogenolisis. Pada proses hidrogenasi permukaan aktif katalis akan menyerap hidrogen hingga ikatan sigma hidrogen terputus dan membentuk ikatan logam-H. Umpan yang berikatan tak jenuh diserap katalis, berinteraksi dengan orbital kosong pada ikatan-H hingga ikatan rangkap terputus (Ramadhan, 2010).

Proses reaksi hidrogenasi diilustrasikan sebagai berikut:

1. Hidrogenasi ikatan rangkap dua dalam rantai asam lemak tak jenuh.



Gambar 2.5. Ikatan Rangkap Tak Jenuh



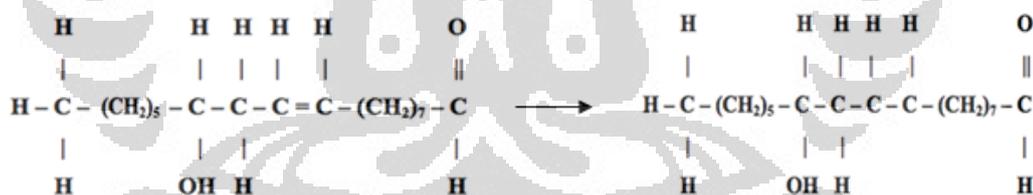
Gambar 2.6. Ikatan Tunggal Tak Jenuh

2. Isomerisasi geometri, yaitu perubahan isomer cis menjadi trans dalam rantai asam lemak tak jenuh.

3. Konjugasi, pembentukan sistem terkonjugasi ikatan tak jenuh lebih dari satu adalah bentuk khusus dari posisi isomerisasi.
4. Isomerisasi posisional, yaitu perubahan dari ikatan tak jenuh dalam asam lemak tak jenuh.

Reaksi hidrogenasi merupakan proses yang penting untuk meningkatkan nilai tambah minyak. Dari segi kualitas, hidrogenasi akan merubah titik leleh dan kandungan lemak padat menjadi lebih tinggi, sedangkan bilangan iodin menjadi lebih rendah. Hidrogenasi dari minyak dan lemak dapat dilakukan secara parsial dan total. Hidrogenasi sebagian adalah proses merubah sebagian asam lemak tak jenuh menjadi asam lemak jenuh, dan berpotensi menghasilkan asam lemak trans. Sedangkan, hidrogenasi total adalah proses merubah seluruh asam lemak tidak jenuh menjadi asam lemak jenuh (Hasibuan, 2009).

Pada pembentukan 12-HSA dari asam risinoleat minyak jarak, reaksi hidrogenasi dilakukan untuk memutus ikatan rangkap pada rantai karbon ke-7 dan membuatnya tak jenuh. Pemutusan ikatan rangkap menjadi tunggal dapat dilihat pada gambar 2.7.



Gambar 2.7. Pemutusan Ikatan Rangkap Menjadi Ikatan Tunggal

Data termodinamika pada reaksi hidrogenasi minyak nabati dipengaruhi oleh suhu dan tekanan reaksi yang diberikan. Tabel 2.9 menunjukkan data termodinamika dasar untuk hidrogenasi tristearat pada kondisi standar, yaitu suhu 25°C dan tekanan 1 bar (Smejkal *et al.*, 2009).

Tabel 2.9. Data Termodinamika Hidrogenasi Tristearat pada Kondisi Standar

Komponen	Parameter Termodinamika	
	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
Tristearat	-2.176,9	-504,5
C ₁₇ H ₃₆	-394,2	92,3
C ₁₈ H ₃₈	-414,9	100,7
Propana	-105,3	-25,6

Variabel-variabel yang mempengaruhi hidrogenasi adalah suhu, tekanan, pengadukan, tingkat katalisasi, pemilihan katalis (O'Brien, 1998), yang dijelaskan seperti di bawah ini:

1. Suhu

Seperti reaksi kimia lainnya, kenaikan suhu reaksi hidrogenasi akan mempercepat laju reaksi. Peningkatan suhu mengurangi kelarutan gas hidrogen dalam asam, sementara laju reaksi meningkat. Hal ini menyebabkan jumlah hidrogen yang diserap oleh katalis meningkat. Meningkatnya jumlah hidrogen yang diserap katalis akan meningkatkan selektivitas pembentukan isomer. Suhu optimum hidrogenasi bervariasi terhadap produk yang diinginkan, tetapi untuk lemak dan minyak suhu maksimumnya berkisar antara 230-360°C (Rahmiyati, 2011).

2. Tekanan

Kebanyakan lemak dan minyak terbentuk pada tekanan hidrogenasi dengan range 0,8-4 atm. Pada tekanan yang rendah, gas hidrogen yang terlarut dalam minyak tidak menutupi permukaan katalis, hidrogen yang diserap katalis sedikit. Sedangkan pada tekanan yang lebih tinggi, gas hidrogen yang diserap lebih banyak sehingga laju reaksi meningkat.

3. Pengadukan

Fungsi utama dari pengadukan adalah untuk mensuplai hidrogen terlarut ke permukaan katalis. Pendistribusian masa reaksi dilakukan dengan pengadukan supaya distribusi pemanasan dan pendinginan suhu dapat dikontrol sehingga suspensi katalis ke dalam lemak dan minyak menjadi seragam.

4. Tingkat katalisasi

Laju hidrogenasi akan meningkat seiring meningkatnya konsentrasi katalis hingga titik tertentu, disebabkan kenaikan aktifitas permukaan katalis.

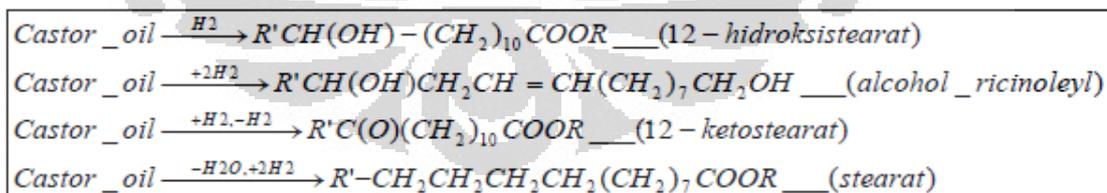
5. Pemilihan katalis

Pemilihan katalis yang tepat membantu proses hidrogenasi dan berpengaruh kuat pada laju reaksi, selektivitas, dan geometrik isomer lemak dan minyak. Katalis terdiri dari katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen biasanya berupa cairan dan digunakan untuk enzim. Sedangkan katalis heterogen berbentuk logam bubuk yang diabsorpsikan pada suatu inert yang digunakan sebagai katalis hidrogenasi.

6. Racun katalis

Racun katalis adalah zat yang dalam jumlah sedikit dapat menghambat kerja katalis. Akibatnya secara langsung adalah dapat mengurangi konsentrasi katalis, menurunkan selektivitas, laju reaksi, serta isomerisasi yang secara tidak langsung memberikan pengaruh signifikan terhadap produk.

Reaksi hidrogenasi minyak jarak dapat menghasilkan empat macam senyawa turunan, yaitu asam 12-hidroksistearat, *alcohol ricinoleyl*, asam 12-ketostearat, dan asam stearat. Reaksinya dapat dilihat pada gambar 2.8.



Gambar 2.8. Reaksi Hidrogenasi Minyak Jarak dan Produk Turunannya

Sumber: Tim Studi LPPM ITB (2003)

Reaksi hidrogenasi minyak jarak pada tekanan rendah (2,0-2,5 kg/cm²) dan suhu rendah (125-135°C) menggunakan katalis nikel akan memperoleh produk padatan jenuh yang kaya akan asam hidroksistearat (Trivedi dan Vasishtha, 1988). Konsentrasi katalis yang tinggi menunjang kualitas produk yang diperoleh.

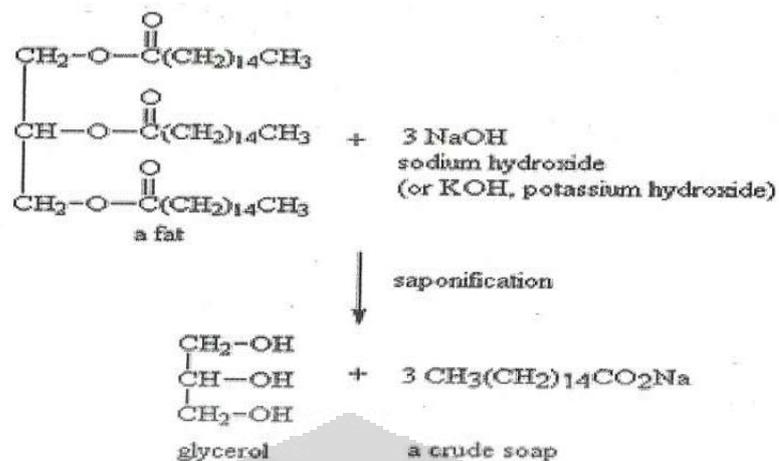
Produk akhir memiliki nilai bilangan iodin lebih kecil daripada 3, bilangan hidroksil 155, dan titik lebur 84°C . Hidrogenasi minyak jarak memerlukan suatu reaktor tertutup, yaitu bejana bertekanan atau *autoclave* yang dilengkapi dengan *stirrer*, *thermocouple*, *pressure gauge*, dan sistem penginjeksian hidrogen secara *continuous*.

2.4.2 Hidrolisis

Minyak jarak terhidrogenasi (*hydrogenated castor oil*) adalah minyak jarak yang telah melalui proses hidrogenasi. Untuk mendapatkan asam 12-hidroksistearat, minyak jarak terhidrogenasi harus melalui proses pengerasan (*hardening*) secara kimia (Tim Studi LPPM ITB, 2003). Proses pengerasan ini dilakukan melalui hidrolisis. Ada dua tahapan dalam hidrolisis, yaitu saponifikasi dan netralisasi. Produk akhir yang dihasilkan adalah asam 12-hidroksistearat, air, dan natrium klorida yang berupa padatan garam.

2.4.2.1 Saponifikasi

Saponifikasi adalah proses pembentukan sabun menggunakan lemak hewani dan minyak nabati. Tujuan saponifikasi adalah memutuskan ikatan gliserida asam sehingga akan dihasilkan sabun dan produk samping berupa gliserol. Pada saponifikasi, hidrolisis trigliserida menggunakan natrium hidroksida (NaOH) akan menghasilkan garam natrium pada gugus karboksilat. Penggunaan natrium hidroksida bertujuan untuk membentuk sabun yang berupa padatan, dibandingkan dengan KOH yang akan membentuk sabun berupa cair. Pemilihan ini akan lebih menguntungkan pada sifat pelumas. Mekanisme reaksi saponifikasi dapat dilihat pada gambar 2.9.



Gambar 2.9. Mekanisme Reaksi Saponifikasi

Saponifikasi dilakukan melalui pemanasan pada tekanan atmosferik dan suhu tertentu. Penggunaan natrium hidroksida akan berlangsung sangat lama dan perlu dilakukan tindak lanjut dengan pemberian katalis asam klorida (HCl) encer untuk menetralisasi.

2.4.2.2 Netralisasi

Sabun hasil saponifikasi sebagian besar masih berupa natrium 12-hidroksistearat (Tim Studi LPPM ITB, 2003). Untuk menetralkannya digunakan asam klorida sehingga akan didapatkan asam 12-hidroksistearat. Larutan garam yang terbentuk pada proses ini dipisahkan menggunakan *decanter*. Proses ini dilakukan pada tekanan atmosfer dan suhu ruangan.

2.5 Penentuan Bilangan Iodin

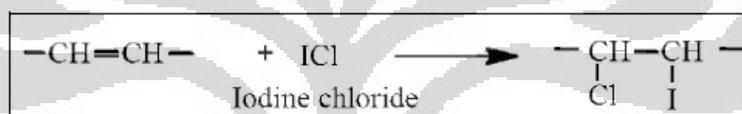
Penentuan bilangan iodin dapat dilakukan dengan cara Hanus atau cara Kaufmaun dan cara Von Hubl atau cara Wijs. Pada cara Hanus, larutan iodin standarnya dibuat asam asetat pekat (glasial) yang berisi bukan saja iodin tetapi juga iodium bromida. Adanya iodium bromida dapat mempercepat reaksi. Sedangkan pada cara Wijs, larutan iodin dalam asam asetat pekat mengandung iodium klorida sebagai pemicu reaksinya.

Pada penelitian ini, penentuan bilangan iodin dilakukan dengan cara Wijs. Karena preparasi dan pembuatan reagen Wijs memerlukan banyak waktu, maka

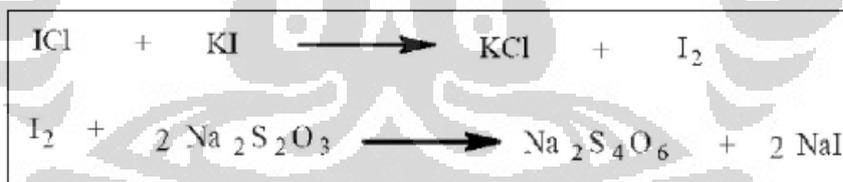
reagen Wijs yang digunakan merupakan reagen Wijs komersial yang dapat dibeli di pasaran. Reagen Wijs ditambahkan ke dalam sampel yang dilarutkan dalam kloroform menggunakan labu Erlenmeyer. Campuran dikocok, kemudian disimpan dalam keadaan tertutup rapat menggunakan *plastic wrap* dan terhindar dari cahaya (tempat gelap) selama 1 jam. Terjadi proses pengikatan iodin oleh minyak pada ikatan rangkapnya selama waktu pendiaman.

Ion monoklorida akan bereaksi dengan ikatan rangkap dan jumlah iodin yang bereaksi dapat ditentukan dengan cara menitrasi iodin yang tersisa dengan larutan standar natrium tiosulfat 0,1 N setelah terlebih dahulu ditambahkan kalium iodida. Garam natrium tiosulfat berbentuk pentahidrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. KI sendiri berfungsi untuk mengubah ICl menjadi I_2 .

Reaksi yang terjadi adalah:



Kelebihan ICl yang tidak bereaksi akan bereaksi dengan KI:



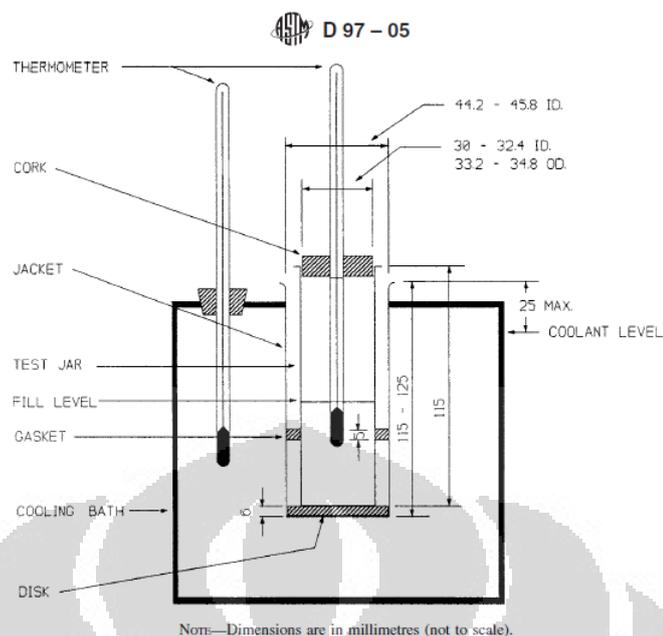
Titrasi dapat dilakukan tanpa indikator dari luar karena larutan iodin yang berwarna khas dapat hilang pada saat mencapai titik akhir titrasi. Perubahan warna yang terjadi adalah cokelat tua, cokelat muda, jingga, kuning, kuning muda, dan seterusnya hingga akhirnya lenyap dan berwarna bening. Tetapi pengamatan titik akhir titrasi akan lebih mudah dengan penambahan larutan kanji sebagai indikator. Indikator kanji akan membentuk kompleks dengan I_2 yang berwarna biru sangat jelas. Namun, penambahan indikator harus pada saat mendekati titik akhir titrasi. Hal ini dilakukan agar amilum tidak membungkus I_2 yang berakibat sukar dilepas kembali dan akan menyebabkan warna biru sulit hilang.

Untuk mengetahui jumlah iodine mula-mula dalam reagen maka dilakukan titrasi blanko dengan jalan yang sama. Blanko terbuat dari pencampuran reagen Wijs dengan pelarut kloroform tanpa memasukkan sampel. Bilangan iodine dapat dihitung dengan menggunakan data volum titran sampel dan volume titran blanko seperti pada persamaan 2.2 di halaman 9.

2.6 Penentuan Titik Tuang

Titik tuang (*pour point*) adalah suhu terendah dimana cairan menjadi setengah padat dan kehilangan karakteristik mengalirnya. Dalam minyak mentah, titik tuang tinggi umumnya dikaitkan dengan kandungan parafin yang tinggi. Titik tuang juga dapat didefinisikan sebagai suhu terendah dimana cairan, khususnya pelumas, akan mengalir.

Penentuan titik tuang menurut ASTM D 97 dilakukan dengan menggunakan peralatan seperti pada gambar 2.10. Titik tuang ditentukan dengan cara sampel dikocok hingga homogen, lalu dituangkan ke dalam tabung uji hingga tanda batas. Tabung ditutup dengan gabus yang telah dipasangkan dengan termometer. Atur hingga terpasang kuat dan termometer harus terendam ujungnya ke dalam tabung uji. Titik tuang sampel diamati setiap penurunan 3°C dan mulai diamati dari suhu ruang. Untuk pengujian, tabung uji digoyang sambil sesekali dimiringkan. Skala termometer dibaca pada saat sampel sudah tidak mengalir lagi.



Gambar 2.10. Peralatan Uji Titik Tuang ASTM D 97

Fluida dengan bilangan iodin di bawah 50 mempunyai titik tuang yang tinggi karena kekurangan ketidakjenuhan (Sudradjat *et al.*, 2007). Semakin jenuh minyak tersebut yang ditunjukkan dengan semakin kecil bilangannya, maka semakin tinggi titik tuangnya. Berdasarkan literatur, titik tuang minyak jarak yang digunakan pada penelitian ini adalah -10°C .

2.7 State of The Art

Penelitian mengenai pembuatan asam 12-hidroksistearat dengan hidrogenasi minyak jarak pada tekanan rendah telah beberapa kali dilakukan. Beberapa literatur dari penelitian yang pernah dilakukan sebelumnya dijelaskan di bawah ini.

2.7.1 Hidrogenasi Minyak Jarak pada Tekanan Atmosferik dengan Variasi Suhu

Penelitian Sreenivasan, dkk (1956) melakukan hidrogenasi asam risinoleat menjadi asam 12-hidroksistearat pada tekanan atmosferik dengan variasi suhu $80-220^{\circ}\text{C}$, katalis yang digunakan adalah *Raney nickel* dan *dry reduced nickel* dengan konsentrasi 1%, dan variasi waktu 4-8 jam dengan perbedaan rentang waktu selama 2 jam. Uji karakteristik yang dilakukan meliputi uji bilangan iodin, bilangan hidroksil, dan titik lebur.

Dari penelitian yang dilakukan didapat kesimpulan bahwa:

1. Penggunaan katalis terbaik untuk hidrogenasi adalah pada penambahan 1% katalis *Raney nickel* dimana diperoleh kondisi optimum hidrogenasi pada suhu 220°C.
2. Pada suhu rendah (80 dan 110°C), hidrogenasi berjalan lambat sehingga membutuhkan waktu lebih panjang (8 jam) untuk mencapai kesetimbangan. Lambatnya proses hidrogenasi menyebabkan tidak terjadi kenaikan titik lebur produk.
3. Pada suhu di atas suhu maksimum, produk yang terbentuk adalah asam nonhidroksi yang ditandai dengan nilai bilangan iodin dan hidroksil yang tinggi dan penurunan titik lebur.

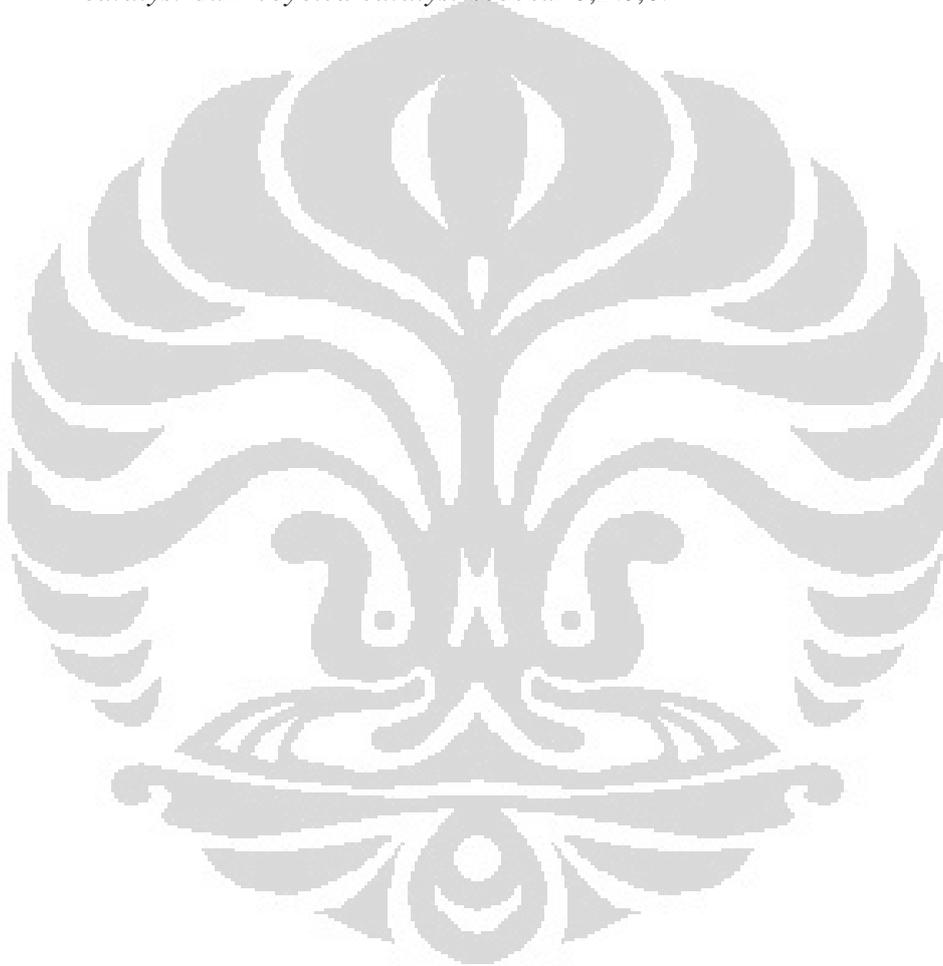
2.7.2 Hidrogenasi Minyak Jarak pada Tekanan Rendah

Penelitian Trivedi dan Vasishta (1988) melakukan hidrogenasi minyak jarak pada tekanan dan suhu rendah dengan menggunakan katalis nikel. Pada penelitian ini dilakukan perbandingan penggunaan *fresh catalyst* (0,5-0,8%) dan *recycle catalyst* dengan variasi waktu hidrogenasi 1-6 jam. Perbandingan konsentrasi *fresh catalyst* dan *recycle catalyst* yang digunakan adalah 0,6:0,2; 0,4:0,4; dan 0,2:0,6. Variasi suhu yang dilakukan adalah 125-200°C. Variasi tekanan hidrogen yang dilakukan adalah 1-5 kg/cm².

Dari penelitian yang dilakukan didapat hasil bahwa:

1. Percobaan awal dilakukan pada suhu 200°C dengan variasi tekanan hidrogen. Hasilnya didapat kondisi tekanan optimum berada pada 2 kg/cm². Pada tekanan di atas tekanan optimum, proses dehidrasi menjadi lebih dominan. Pada tekanan di bawah tekanan optimum, proses hidrogenasi berlangsung lambat.
2. Dengan menggunakan *fresh catalyst*, kondisi optimumnya adalah suhu 160°C, waktu reaksi 6 jam, dan konsentrasi *fresh catalyst* 0,5%. Terjadi penurunan bilangan iodin yang cukup signifikan. Penambahan katalis yang berlebihan (>0,8%) dan di atas suhu optimum tidak menyebabkan reaksi terjadi.

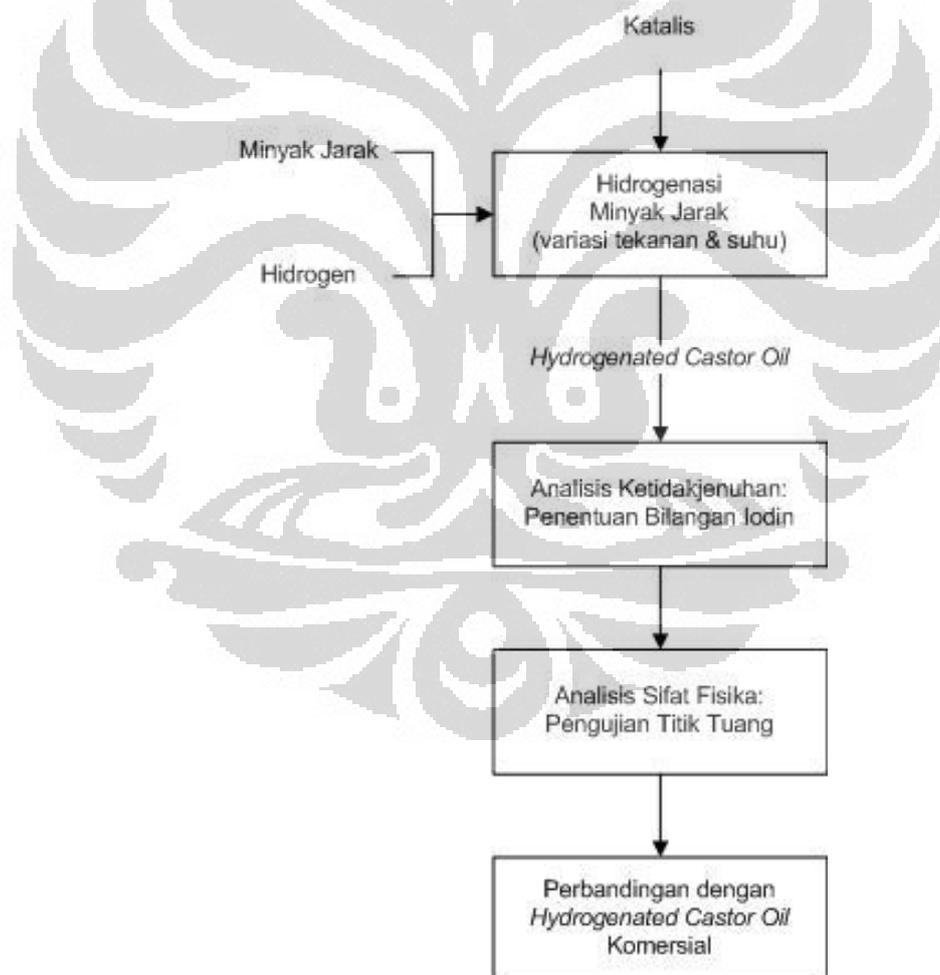
3. Kondisi optimum hidrogenasi dengan *fresh catalyst* diperoleh pada temperatur 130°C dan konsentrasi 0,8% *fresh catalyst* pada lama waktu hidrogenasi 5 jam. Uji karakteristik pada penambahan *fresh catalyst* 0,5% menunjukkan karakteristik produk yang baik hingga waktu 6 jam, sedangkan untuk 0,8% *fresh catalyst* pada waktu 6 jam, terjadi proses dehidrasi.
4. Kondisi terbaik hidrogenasi diperoleh pada perbandingan antara *fresh catalyst* dan *recycled catalyst* sebesar 0,2:0,6.



BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Penelitian ini dilakukan untuk melihat pengaruh kondisi operasi, berupa suhu dan tekanan, dan katalis hasil preparasi yang digunakan terhadap produk yang dihasilkan dari reaksi hidrogenasi minyak jarak. Rangkaian penelitian dilakukan di Laboratorium Proses dan Operasi Teknik, dan Laboratorium Dasar Proses Kimia Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia. Tahapan penelitian yang akan dilakukan dapat dilihat pada diagram alir penelitian di bawah ini.



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian

Secara singkat, penelitian ini dibagi menjadi 3 tahapan, yaitu hidrogenasi minyak jarak, penentuan bilangan iodin sampel minyak jarak terhidrogenasi, dan pengujian titik tuang sampel minyak jarak terhidrogenasi. Hidrogenasi minyak jarak dilakukan di dalam sebuah reaktor hidrogenasi dengan bantuan katalis nikel/zeolit alam. Suhu dan tekanan divariasikan untuk melihat pengaruh kondisi operasi terhadap produk yang dihasilkan. Kemudian, sampel minyak jarak terhidrogenasi akan dikarakterisasi untuk mengukur tingkat keberhasilan hidrogenasi.

Ada dua pengujian yang dilakukan, yaitu penentuan bilangan iodin dan pengujian titik tuang. Penentuan bilangan iodin dilakukan dengan menggunakan metode Wijs. Berdasarkan literatur, semakin rendah bilangan iodin berarti semakin banyak ikatan rangkap yang terputus akibat reaksi hidrogenasi. Perubahan sifat fisika juga diamati dengan cara menguji titik tuangnya. Sampel dimasukkan ke dalam lemari pendingin terlebih dahulu sampai kehilangan sifat mengalirnya. Titik tuang akan diukur pada saat sampel kembali mengalir pada suhu ruangan. Semakin jenuh minyak jarak maka akan semakin tinggi titik tuangnya. Data bilangan iodin dan titik tuang sampel minyak jarak terhidrogenasi kemudian dibandingkan dengan spesifikasi *hydrogenated castor oil* komersial untuk melihat apakah hidrogenasi berhasil mendapatkan produk yang dapat dihidrolisa menjadi asam 12-hidroksistearat.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Reaksi Hidrogenasi Minyak Jarak

1. Bahan
 - a. Minyak jarak
 - b. Gas hidrogen
 - c. Katalis nikel dengan *support* zeolit alam yang telah dipreparasi dan dikarakterisasi sebelumnya
2. Alat
 - a. Reaktor, berupa bejana bertekanan atau *autoclave* dengan kapasitas 1 L. Terbuat dari *stainless steel* dilengkapi dengan *stirrer*, pemanas listrik, 2 buah *thermocouple*, 2 buah *temperature indicator*, *pressure*

gauge, sistem *piping* untuk menginjeksi hidrogen dari dasar reaktor, *gas valve*, *AC adapter*, dan rangka besi.



Gambar 3.2. *Autoclave* yang Digunakan

- b. Gelas ukur 500 mL
- c. Kaca arloji
- d. Spatula besi
- e. Timbangan digital
- f. *Bubble soap flow meter*
- g. Kunci L ukuran 8
- h. Botol sampel 300 mL

3.2.2 Pengujian Minyak Jarak Terhidrogenasi

3.2.2.1 Analisis Ketidakhajuan dengan Penentuan Bilangan Iodin

1. Bahan
 - a. Natrium tiosulfat
 - b. Kalium iodida
 - c. Kanji
 - d. Kloroform
 - e. Reagen Wijs
 - f. Akuades
2. Alat
 - a. Kaca arloji
 - b. Spatula besi
 - c. Gelas beker 1.000 mL
 - d. *Magnetic stirrer*
 - e. Gelas beker 500 mL
 - f. Gelas beker 250 mL
 - g. Penangas listrik
 - h. Labu Erlenmeyer 250 mL
 - i. *Plastic wrap*
 - j. Pipet kapiler
 - k. Statip
 - l. Buret
 - m. Pipet tetes

3.2.2.2 Analisis Sifat Fisika dengan Pengujian Titik Tuang

Prosedur analisis pengujian titik tuang menggunakan metode konvensional karena tidak adanya instrumen yang sesuai dengan ASTM D 97.

1. Bahan: sampel minyak jarak terhidrogenasi
2. Alat
 - a. Gelas ukur 100 mL
 - b. Tabung reaksi
 - c. Rak tabung reaksi

- d. Lemari pendingin/kulkas
- e. *Thermocouple*

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Reaksi Hidrogenasi Minyak Jarak

Variabel-variabel pada prosedur ini:

- Variabel bebas: suhu dan tekanan reaktor.
 - Variabel terikat: *loading* katalis, waktu reaksi, dan laju alir hidrogen.
 - Variabel kontrol: *yield* minyak jarak terhidrogenasi.
1. Menimbang minyak jarak yang direaksikan sebanyak 300 mL.
 2. Menimbang katalis yang digunakan, yaitu NiCl_2 10%, seberat 3 gr.
 3. Memasukkan minyak jarak dan katalis ke dalam reaktor.
 4. Memanaskan reaktor hingga mencapai suhu yang diinginkan dengan mengatur suhu pada pemanas listrik lebih tinggi $\pm 10^\circ\text{C}$ dari suhu yang diinginkan di dalam reaktor.
 5. Menginjeksikan gas hidrogen ke dalam reaktor secara kontinyu dari dasar reaktor dengan laju alir ± 10 mL/25 detik. Gunakan *bubble soap flow meter* untuk mengukur laju alir gas hidrogen ke dalam reaktor.
 6. Mengontrol suhu, tekanan, dan laju alir gas hidrogen selama durasi waktu hidrogenasi selama 3 jam.
 7. Setelah 3 jam reaksi, membuka baut reaktor dengan menggunakan kunci L kemudian memindahkan minyak jarak yang telah terhidrogenasi pada sebuah botol 300 mL.
 8. Melakukan reaksi hidrogenasi minyak jarak dengan variasi tekanan 2 dan 3 atm pada suhu 110, 130, 150, 170, dan 190°C .

3.3.2 Pengujian Minyak Jarak Terhidrogenasi

Pengujian dilakukan dengan melakukan karakterisasi menggunakan metode penentuan bilangan iodin dan pengujian titik tuang.

3.3.2.1 Analisis Ketidakhajuan dengan Penentuan Bilangan Iodin

Variabel-variabel pada prosedur ini:

- Variabel bebas: berat sampel minyak jarak terhidrogenasi.
- Variabel terikat: volum kloroform, volum reagen Wijs, volum KI, volum akuades, dan waktu pendiaman.
- Variabel kontrol: volum titran, bilangan iodin.

1. Membuat larutan natrium tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.1 N

- Memasukkan 24,821 gram kristal natrium tiosulfat untuk setiap 1.000 mL larutan ke dalam gelas beker.
- Melarutkan dalam akuades dengan menggunakan *magnetic stirrer* hingga homogen.

2. Membuat larutan kalium iodida (KI)

- Memasukkan 15 gram kristal kalium iodida untuk setiap 100 mL larutan ke dalam gelas beker.
- Melarutkan dalam akuades dengan menggunakan *magnetic stirrer* hingga homogen.

3. Membuat larutan indikator kanji

- Menimbang 1 gram serbuk kanji untuk setiap 100 mL larutan.
- Mencampurkan kanji dengan sedikit air dingin ke dalam gelas beker sampai membentuk pasta.
- Mendidihkan 100 mL akuades dengan menggunakan penangas listrik.
- Melarutkan pasta kanji dengan 100 mL akuades yang dididihkan tadi dengan menggunakan *magnetic stirrer* hingga homogen.

4. Membuat larutan sampel

- Memasukkan sampel minyak jarak yang telah dihidrogenasi seberat 0,25 gram ke dalam gelas Erlenmeyer 250 mL.
- Menambahkan 15 mL kloroform, mengocoknya hingga larut.
- Menambahkan 25 mL reagen Wijs, mengocoknya hingga larut.
- Menutup labu Erlenmeyer dengan menggunakan *plastic wrap*.
- Mendinginkan larutan sampel di tempat gelap selama sekitar 60 menit.

5. Proses analisis

- Setelah 60 menit, menambahkan 20 mL larutan kalium iodida dan 150 mL akuades ke dalam gelas Erlenmeyer berisi larutan sampel dan mengocoknya hingga bercampur dengan baik.
- Menitrasi dengan larutan natrium tiosulfat sambil terus mengaduknya dengan menggunakan *magnetic stirrer* hingga larutan berwarna kuning muda.
- Menambahkan 2-3 tetes indikator kanji.
- Menitrasi hingga larutan tidak berwarna.
- Mencatat volume titran yang digunakan sampai titik akhir titrasi.
- Menghitung bilangan iodin dengan menggunakan persamaan 2.2 pada halaman 9.
- Menghitung konversi hidrogenasi dengan menggunakan persamaan:

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{\text{Bil.iodin sampel} - \text{Bil.iodin CO}}{\text{Bil.iodin CO}} \times 100\% \quad (3.1)$$

6. Mengulangi langkah 1-5 untuk 10 sampel yang ada, blanko, dan minyak jarak yang belum dihidrogenasi sebagai pembanding.

3.3.2.2 Analisis Sifat Fisika dengan Pengujian Titik Tuang

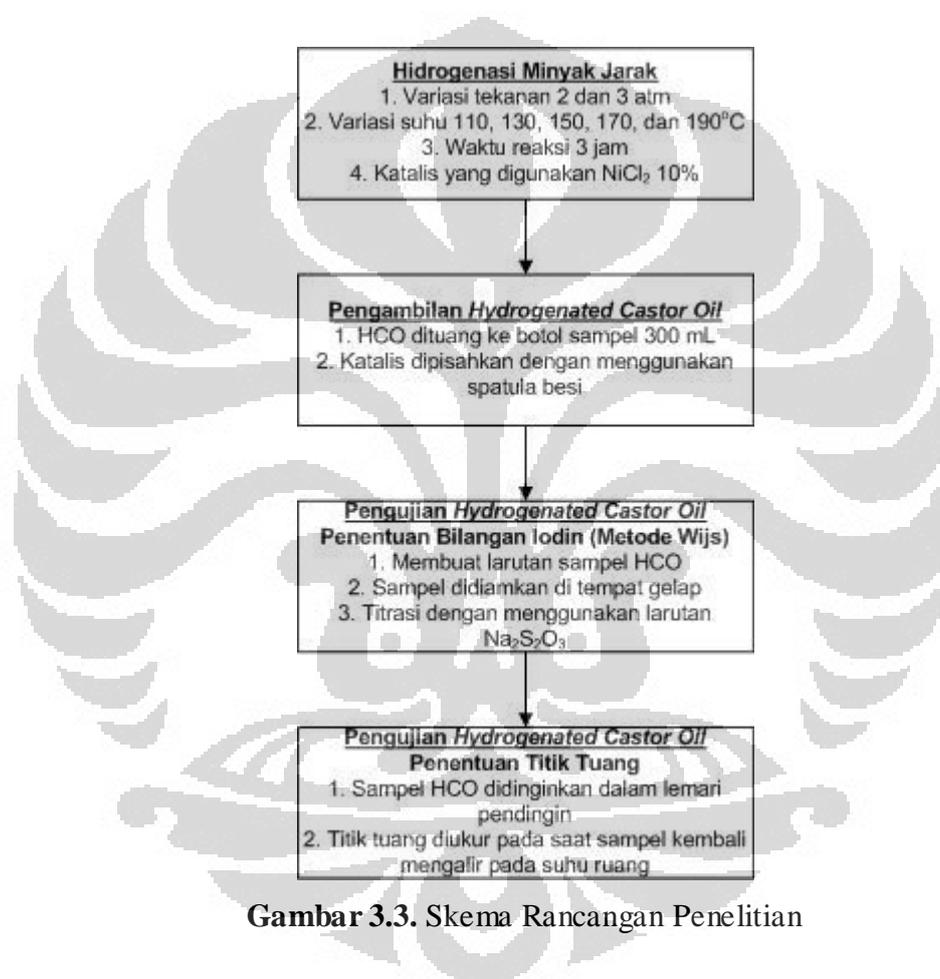
Variabel-variabel pada prosedur ini:

- Variabel bebas: minyak jarak terhidrogenasi.
 - Variabel terikat: volum sampel dan waktu pendinginan.
 - Variabel kontrol: titik tuang.
1. Mengukur 10 mL sampel minyak jarak yang telah dihidrogenasi dengan menggunakan gelas ukur 100 mL.
 2. Memindahkan sampel ke dalam tabung reaksi.
 3. Memasukkan sampel ke dalam *freezer* selama 3 jam sampai mengeras dan kehilangan karakteristik mengalirnya.
 4. Mengeluarkan sampel dari dalam *freezer* dan memiringkan tabung reaksi sampai sampel mulai mengalir dan mengikuti permukaan datar kembali.

5. Mengukur suhu saat sampel mulai mengalir dengan menggunakan *thermocouple*.

3.3.4 Rancangan Penelitian

Skema rancangan percobaan pada penelitian ini ditunjukkan pada gambar 3.3 di bawah ini.



Gambar 3.3. Skema Rancangan Penelitian

Pada penelitian ini, reaksi hidrogenasi minyak jarak dilakukan di dalam reaktor berupa *autoclave*. Penggunaan *autoclave* bertujuan untuk mengakomodir tekanan lebih dari 1 atm yang diberikan selama proses pereaksian. Kapasitas maksimal volum reaktor adalah 1 L, tetapi minyak jarak yang dihidrogenasikan hanya sebanyak 30% dari volum maksimalnya. Hal ini dilakukan untuk meminimalkan penggunaan minyak jarak dan katalis. Pada proses hidrogenasi, gas hidrogen diumpankan melalui pipa dan dilarutkan ke dalam minyak jarak

dengan menggunakan pengaduk. Kontak yang baik akan membuat gelembung-gelembung hidrogen bertabrakan dan menempel pada katalis. Katalis akan mengadsorpsi reaktan yang menempel, kemudian diserap dan didifusikan secara merata ke dalam cairan (Manihuruk, 2009).

Dalam mengoperasikan reaktor hidrogenasi diperlukan kontrol yang baik terhadap berbagai instrumen yang terpasang sehingga kondisi operasi yang diinginkan dapat tercapai. Beberapa instrumen yang digunakan adalah:

1. *Stirrer*

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, *stirrer* atau pengaduk berfungsi untuk memberikan kontak antara minyak jarak, gas hidrogen, dan katalis. *Stirrer* digerakkan oleh motor listrik yang dihubungkan dengan *AC adapter*. Kecepatan pengadukan diatur sama untuk setiap pereaksian, yaitu sebesar ± 100 RPM. Cara mengukurnya adalah dengan menembakkan Raytek ke arah *stirrer*.

2. Pemanas listrik

Pemanas listrik digunakan untuk memanaskan reaktor hingga mencapai suhu reaksi tertentu dengan cara mengubah energi listrik menjadi energi panas. Suhu pemanasan diatur dengan menggunakan *temperature indicator*, biasanya diatur lebih besar 10-15°C dari suhu reaktor yang ingin dicapai. Hal ini karena adanya hambatan dari material terhadap penghantaran panas ke reaktor sehingga suhu reaktor akan lebih rendah daripada suhu pemanas. Pemanas juga dapat mati apabila suhu pemanasan telah tercapai dan akan hidup apabila suhu pemanasan telah kembali turun. Dengan demikian, suhu reaksi dapat dijaga kestabilannya.

3. *Thermocouple*

Thermocouple digunakan untuk mendeteksi suhu. Pada dasarnya berupa dua buah logam yang didekatkan yang apabila terpapar oleh kalor dengan suhu tertentu akan menghasilkan beda potensial yang sebanding dengan perubahan suhu. Ada dua buah *thermocouple* yang dipakai pada reaktor hidrogenasi ini, yang pertama untuk mengukur suhu pemanas listrik dan yang kedua untuk mengukur suhu di dalam reaktor. Penggunaan dua buah *thermocouple* disebabkan adanya perbedaan suhu antara

pemanas listrik dengan reaktor karena adanya hambatan dari material terhadap penghantaran panas ke reaktor. Pengaturan suhu reaksi dianggap tepat apabila suhu yang terdeteksi oleh *thermocouple* kedua sesuai dengan suhu reaksi yang diinginkan.

4. *Temperature indicator*

Temperature indicator digunakan untuk membaca suhu. Ada dua buah *temperature indicator* yang dipakai pada reaktor hidrogenasi ini, yaitu untuk *thermocouple* yang terhubung dengan pemanas listrik dan reaktor. *Temperature indicator* pertama juga digunakan untuk mengatur suhu pemanasan, sedangkan *temperature indicator* kedua hanya untuk membaca suhu di dalam reaktor.

5. *Pressure gauge*

Pressure gauge digunakan untuk membaca tekanan di dalam reaktor. Tekanan di dalam reaktor akan meningkat apabila hidrogen telah diumpankan. Pengecekan yang teratur terhadap *pressure gauge* selama hidrogenasi berlangsung sangat diperlukan karena tekanan cenderung berubah-ubah, naik dan turun. Hal ini diakibatkan sulitnya menyeimbangkan masukan dan keluaran gas hidrogen.

6. Sistem penginjeksian hidrogen

Sistem penginjeksian hidrogen terdiri pipa-pipa yang menghubungkan tabung hidrogen, reaktor, dan *gas valve*. Hidrogen diinjeksikan dari dasar reaktor agar terjadi kontak dengan minyak jarak dan katalis selama proses reaksi. Gas diumpankan secara kontinyu dengan laju alir volum berkisar 0,3-0,4 ml H₂/detik. Laju alir didapatkan dengan mengukur jumlah gas yang keluar menggunakan *bubble soap flow meter*. Masalah yang terjadi selama penginjeksian hidrogenasi adalah sulitnya menyeimbangkan masukan dan keluaran gas hidrogen. Hal ini menyebabkan tekanan di dalam reaktor jadi tidak stabil. Untuk itulah diperlukan kontrol yang cermat dalam mengatur bukaan *valve* di tabung hidrogen maupun bukaan *gas valve* di reaktor.

7. *Gas valve*

Gas valve digunakan untuk membuka dan menutup jalur keluar gas pada saat reaktor telah diisolasi, dalam kasus ini adalah gas hidrogen. *Valve* dibuka untuk memperbesar laju alir keluaran hidrogen dan ditutup untuk mengurangi laju alir bahkan sampai mengisolasi reaktor. Kontrol terhadap *gas valve* banyak dilakukan pada saat mengatur laju alir volum hidrogen yang tepat pada fase awal hidrogenasi.

8. *AC adapter*

AC adapter dihubungkan dengan motor listrik untuk menggerakkan *stirrer* sekaligus berfungsi untuk mengatur kecepatan pengadukan. Namun selama 10 kali pereaksian dilakukan, *AC adapter* tidak diubah posisi knopnya karena tidak ada variasi kecepatan pengadukan pada penelitian ini.

Bilangan iodin menjadi parameter yang sering digunakan oleh industri minyak nabati untuk menentukan derajat ketidakjenuhan atau, dengan kata lain, jumlah ikatan rangkap yang ada dalam molekul minyak (Mittelbach dan Remschmidt, 2004). Hal ini dikarenakan *cost*-nya yang tidak terlalu tinggi dan pengaplikasiannya yang mudah. Tingkat ketidakjenuhan produk minyak jarak terhidrogenasi dilihat dari penurunan bilangan iodin produk. Untuk mendapatkan data bilangan iodin yang lebih akurat dan sesuai dengan prosedur titrasi, setiap sampel minyak jarak terhidrogenasi dititrasi sebanyak 2 kali. Data yang diperoleh kemudian dirata-rata untuk mendapatkan nilai bilangan iodin rata-rata.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil dan pembahasan pada penelitian ini meliputi proses pereaksian hidrogenasi minyak jarak, hasil pengamatan terhadap bentuk fisik minyak jarak terhidrogenasi, analisis perubahan sifat fisika dengan pengujian titik tuang, analisis ketidakjenuhan dengan penentuan bilangan iodin menggunakan metode Wijs, analisis kondisi operasi optimum, perbandingan produk minyak jarak terhidrogenasi dengan *hydrogenated castor oil* komersial, dan analisis pengaruh laju alir hidrogen dan kontak terhadap tingkat keberhasilan hidrogenasi.

4.1 Proses Pereaksian Hidrogenasi Minyak Jarak

Pengambilan sampel minyak jarak terhidrogenasi dilakukan selama 10 kali dengan variasi suhu dan tekanan. Katalis yang digunakan adalah nikel/ZAL *loading* 10% dengan prekursor klorida (10% Ni/ZAL-Cl₂). Waktu pelaksanaan hidrogenasi minyak jarak secara detail dapat dilihat pada lampiran 1. Gas hidrogen diumpankan ke dalam reaktor dengan laju alir berkisar 0,3-0,4 ml/detik secara *continuous* selama 3 jam pereaksian.

Tabel 4.1. Data Variasi Tekanan, Suhu, dan Laju Alir Hidrogen

Running ke-	Tekanan (atm)	Suhu (°C)	Laju Alir Volum H ₂ (ml/detik)
1	2	110	0,500
2		130	0,303
3		150	0,417
4		170	0,435
5		190	0,370
6	3	110	0,400
7		130	0,476
8		150	0,323
9		170	0,370
10		190	0,345

Setelah minyak jarak selesai dihidrogenasi selama 3 jam, reaktor dibuka dan didinginkan sejenak. Dari dalam reaktor tercium bau khas dari minyak jarak yang cukup menyengat. Dalam keadaan masih panas, minyak jarak terhidrogenasi terlihat lebih encer dibandingkan sebelumnya. Sebagian besar katalis yang digunakan langsung mengendap di dasar reaktor.

4.2 Analisis Bentuk Fisik Minyak Jarak Terhidrogenasi

Secara kasat mata, tampilan fisik minyak jarak terhidrogenasi menunjukkan warna yang lebih gelap dan pekat dibandingkan minyak jarak yang belum dihidrogenasi. Dari pengamatan secara kualitatif, warna minyak jarak terhidrogenasi menjadi lebih gelap daripada sebelum dihidrogenasi. Hal ini merupakan efek dari pengotor, dalam hal ini katalis yang digunakan, dan penurunan bilangan iodin. Bilangan iodin yang lebih rendah adalah indikasi jumlah ikatan rangkap yang semakin sedikit dan akan semakin sulit mengalami oksidasi oleh oksigen dan panas tetapi akan merusak warna asam lemak menjadi lebih gelap (Ritonga, 2011). Penampakan minyak jarak sebelum dan setelah dihidrogenasi dapat dilihat pada gambar 4.1.



Gambar 4.1. Minyak Jarak Sebelum (Kiri) dan Setelah (Kanan) Hidrogenasi

Jika diamati secara kualitatif, kekentalan minyak jarak terhidrogenasi ternyata tidak jauh berbeda dibandingkan sebelum dihidrogenasi. Secara fisik, minyak atau asam lemak yang dihidrogenasi akan mengalami perubahan fisik dari lemak cair

menjadi padatan plastis. Bentuk padatan plastis merupakan ciri dari asam lemak jenuh. Pada penelitian yang dilakukan terlihat bahwa minyak jarak terhidrogenasi belum berubah menjadi padatan plastis dan masih cenderung sama seperti sebelumnya. Hal ini berarti minyak jarak terhidrogenasi belum cukup jenuh.

4.3 Pengujian Perubahan Sifat Fisik Minyak Jarak Terhidrogenasi dengan Metode Pengujian Titik Tuang

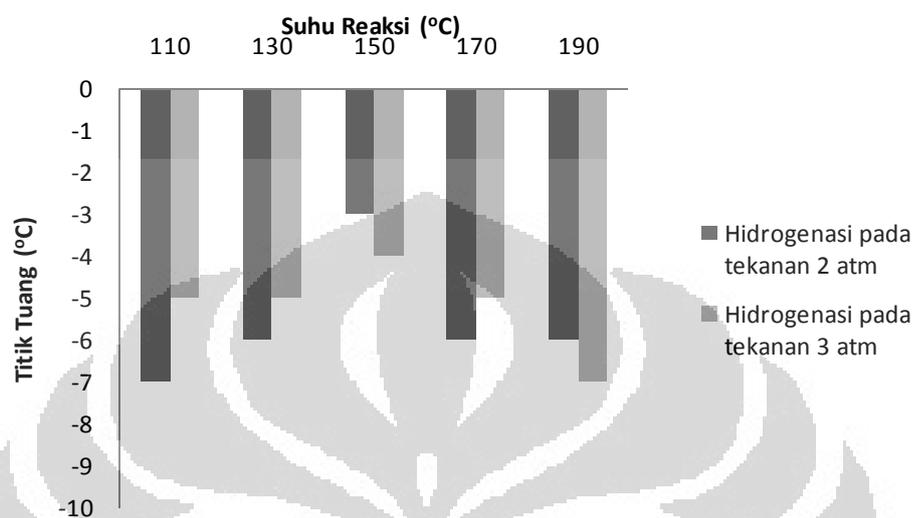
Hasil pengujian titik tuang minyak jarak terhidrogenasi dapat dilihat pada tabel 4.2 di bawah ini.

Tabel 4.2. Hasil Uji Penentuan Titik Tuang Minyak Jarak Terhidrogenasi

Jenis Sampel	Tekanan (atm)	Suhu (°C)	Titik Tuang (°C)
<i>Castor Oil</i>			-10
1	2	110	-7
2	2	130	-6
3	2	150	-3
4	2	170	-6
5	2	190	-6
6	3	110	-5
7	3	130	-5
8	3	150	-4
9	3	170	-5
10	3	190	-7

Berdasarkan tabel di atas, terjadi kenaikan titik tuang minyak jarak yang telah dihidrogenasi menjadi sekitar -3 sampai -7°C dari sebelumnya -10°C. Kenaikan titik tuang terbesar diperoleh oleh sampel minyak jarak yang dihidrogenasi pada suhu 150°C, baik itu pada tekanan 2 atm maupun 3 atm. Sedangkan, kenaikan titik tuang terendah diperoleh oleh sampel minyak jarak yang dihidrogenasi pada suhu 110°C untuk tekanan 2 atm dan 190°C untuk tekanan 3 atm. Dari data yang

diperoleh dapat dibuat grafik yang menunjukkan pengaruh suhu reaksi hidrogenasi terhadap titik tuang pada variasi tekanan yang diberikan.



Gambar 4.2. Diagram Titik Tuang terhadap Suhu dan Tekanan Reaksi

Gambar 4.2 menunjukkan bahwa terjadi kenaikan titik tuang yang disebabkan oleh hidrogenasi minyak jarak mencapai sekitar 5°C . Titik tuang *castor oil* adalah -10°C , sedangkan rata-rata titik tuang dari kelima sampel 2 dan 3 atm adalah $-5,6^{\circ}\text{C}$ dan $-5,2^{\circ}\text{C}$. Tidak ada perbedaan drastis yang disebabkan oleh variasi tekanan yang diberikan karena titik tuangnya hanya berselisih $0,4^{\circ}\text{C}$. Hidrogenasi pada tekanan 3 atm akan menghasilkan kenaikan titik tuang yang sedikit lebih besar dibandingkan tekanan 2 atm.

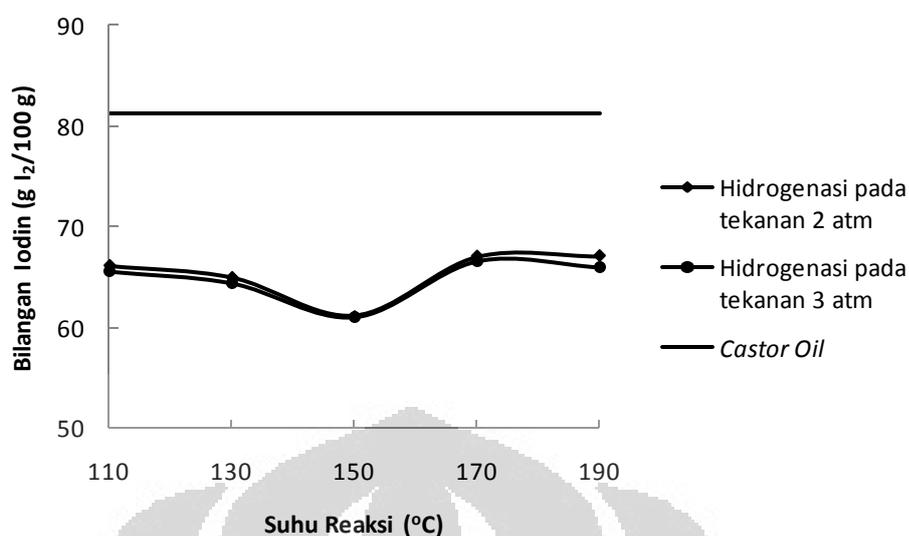
4.4 Pengujian Ketidakhajuan Minyak Jarak Terhidrogenasi dengan Metode Penentuan Bilangan Iodin

Hasil pengujian bilangan iodin dengan menggunakan reagen Wijs ini dapat dilihat pada tabel 4.3. Volum titran blanko yang digunakan sebagai acuan adalah 43,3 ml. Blanko adalah larutan reagen Wijs dan kloroform tanpa diberikan sampel minyak jarak terhidrogenasi.

Tabel 4.3. Hasil Uji Penentuan Bilangan Iodin Minyak Jarak Terhidrogenasi

Jenis Sampel	Tekanan (atm)	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Bilangan Iodin (g $\text{I}_2/100$ g)	Konversi (%)
<i>Castor Oil</i>			81,23	
1	2	110	66,08	18,66
2		130	64,91	20,09
3		150	61,10	24,79
4		170	66,99	17,53
5		190	67,04	17,48
6	3	110	65,51	19,36
7		130	64,36	20,78
8		150	61,05	24,84
9		170	66,51	18,13
10		190	65,92	18,85

Berdasarkan tabel di atas, terjadi penurunan bilangan iodin minyak jarak yang telah dihidrogenasi menjadi sekitar 60 dari sebelumnya 81,23. Penurunan bilangan iodin terbesar diperoleh oleh sampel minyak jarak yang dihidrogenasi pada suhu 150°C , baik itu pada tekanan 2 atm maupun 3 atm. Sedangkan, penurunan bilangan iodin terendah diperoleh oleh sampel minyak jarak yang dihidrogenasi pada suhu 190°C untuk tekanan 2 atm dan 170°C untuk tekanan 3 atm. Dari data yang diperoleh dapat dibuat grafik yang menunjukkan pengaruh suhu reaksi hidrogenasi terhadap bilangan iodin pada variasi tekanan yang diberikan.

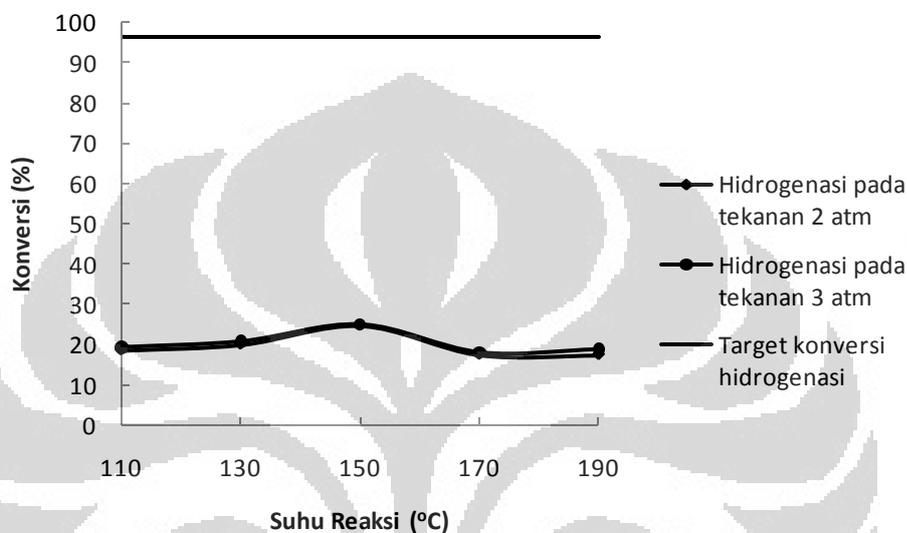


Gambar 4.3. Grafik Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Bilangan Iodin

Gambar 4.3 menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan drastis pada penurunan bilangan iodin yang disebabkan oleh variasi tekanan yang diberikan. Hidrogenasi pada tekanan 3 atm akan menghasilkan penurunan bilangan iodin yang sedikit lebih besar dibandingkan tekanan 2 atm. Perbedaannya hanya berkisar 0,5-1 nilai saja.

Pada saat dilakukan uji penentuan bilangan iodin didapatkan hasil bahwa bilangan iodin minyak jarak turun dibandingkan saat sebelum dihidrogenasi dimana penurunannya mencapai angka 60. Akan tetapi bentuk fisik minyak jarak masih berupa cairan. Sifat padatan plastis memang tidak sepenuhnya dipengaruhi oleh bilangan iodin yang kecil. Sebagai contoh, minyak kelapa (*coconut oil*) yang memiliki bilangan iodin 7-10 memiliki bentuk fisik cair pada suhu ruang, sedangkan mentega (*butter*) memiliki bentuk padatan dengan bilangan iodin 26-42. Kontradiksi ini menandakan adanya faktor lain di luar jumlah ikatan rangkap trigliserida yang turut mempengaruhi titik lebur suatu minyak atau lemak, seperti emulsifier. Emulsifier adalah zat untuk membantu menjaga kestabilan emulsi minyak dan air. Umumnya emulsifier merupakan senyawa organik yang memiliki dua gugus, baik yang polar maupun nonpolar sehingga kedua zat tersebut dapat bercampur. Contoh emulsifier adalah sabun yang merupakan garam karboksilat. Penurunan bilangan iodin secara kimia memang merubah struktur dan bentuk ikatan dalam senyawa, namun tidak semuanya dapat dilihat dengan kasat mata.

Dari data bilangan iodin yang diperoleh dapat dihitung juga konversi hidrogenasinya dengan menggunakan persamaan 3.1 pada halaman 39 dan dibuat grafik yang menunjukkan pengaruh suhu reaksi hidrogenasi terhadap konversi pada variasi tekanan yang diberikan.



Gambar 4.4. Grafik Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Konversi Hidrogenasi

Konversi hidrogenasi terbesar diperoleh pada sampel minyak jarak yang dihidrogenasi pada suhu 150°C, baik itu pada tekanan 2 atm maupun 3 atm. Nilainya sebesar 24%. Konversi terkecil yang didapat sebesar 17,48% pada suhu 190°C dan tekanan 2 atm.

Berdasarkan hasil pengujian yang dilakukan, didapatkan data bahwa terjadi penurunan bilangan iodin dan kenaikan titik tuang setelah dilakukan hidrogenasi pada minyak jarak. Hal ini menunjukkan bahwa hidrogenasi memang terjadi, hanya saja konversinya kecil.

Kondisi operasi hidrogenasi yang divariasikan dan dianalisis adalah tekanan dan suhu. Variasi tekanan yang diberikan, yaitu 2 dan 3 atm. Berdasarkan analisis bilangan iodin, minyak jarak terhidrogenasi yang memiliki bilangan iodin lebih kecil adalah minyak jarak yang dihidrogenasi pada tekanan 3 atm. Otomatis, konversi hidrogenasinya juga lebih besar. Jika dianalisis dari titik tuangnya, maka

tekanan 3 atm memiliki rata-rata titik tuang yang lebih tinggi pada kelima sampel yang diujikan dibandingkan tekanan 2 atm. Hal ini berarti hidrogenasi pada tekanan 3 atm berhasil menurunkan derajat ketidakjenuhan dan memutuskan ikatan rangkap lebih optimal dibandingkan tekanan 2 atm. Menurut O'Brien (1998), tekanan optimum hidrogenasi asam lemak pada tekanan rendah berlangsung pada tekanan 0,8-4 atm sehingga tekanan 3 atm masih termasuk ke dalam *range* tersebut.

Variasi suhu yang diberikan, yaitu 110, 130, 150, 170, dan 190°C. Berdasarkan analisis bilangan iodin, minyak jarak terhidrogenasi yang memiliki bilangan iodin lebih kecil adalah minyak jarak yang dihidrogenasi pada suhu 150°C. Jika dianalisis dari titik tuangnya, maka kenaikan titik tuang paling tinggi juga didapat pada suhu 150°C juga. Dari kedua parameter ini dapat diartikan bahwa hidrogenasi pada suhu 150°C berhasil menjenuhkan minyak paling baik yang ditunjukkan dengan turunnya bilangan iodin dan naiknya titik tuangnya. Menurut (Sreenivasan *et al.*, 1956), suhu optimum hidrogenasi minyak jarak pada tekanan atmosfer dengan katalis nikel tereduksi adalah 160°C, tidak jauh berbeda dengan suhu optimum pada penelitian ini.

Maka berdasarkan penelitian ini, tekanan dan suhu optimum untuk melakukan hidrogenasi minyak jarak dengan bantuan katalis nikel/zeolit alam adalah pada tekanan 3 atm dan suhu 150°C. Namun, demikian tidak ada perbedaan yang cukup signifikan dari hasil yang diperoleh pada tekanan 2 atm dengan 3 atm karena perbedaan tekanan yang diberikan tidak terlalu berbeda jauh. Pada suhu 110 dan 130°C kemungkinan laju hidrogenasi berjalan lambat dan belum mencapai kesetimbangan selama waktu reaksi 3 jam. Sedangkan, pada suhu 170 dan 190°C kemungkinan produk yang terbentuk adalah asam nonhidroksi yang dikarenakan rusaknya gugus hidroksil karena suhu tinggi.

4.5 Analisis Kualitas Produk Minyak Jarak Terhidrogenasi

Minyak jarak terhidrogenasi adalah satu-satunya bahan baku untuk membuat asam 12-hidroksistearat. Spesifikasi *hydrogenated castor oil* yang diproduksi oleh Sree Rayalaseema Alkalies and Allied Chemicals Ltd. dapat dilihat pada tabel 4.4.

Tabel 4.4. Spesifikasi Industri *Hydrogenated Castor Oil*

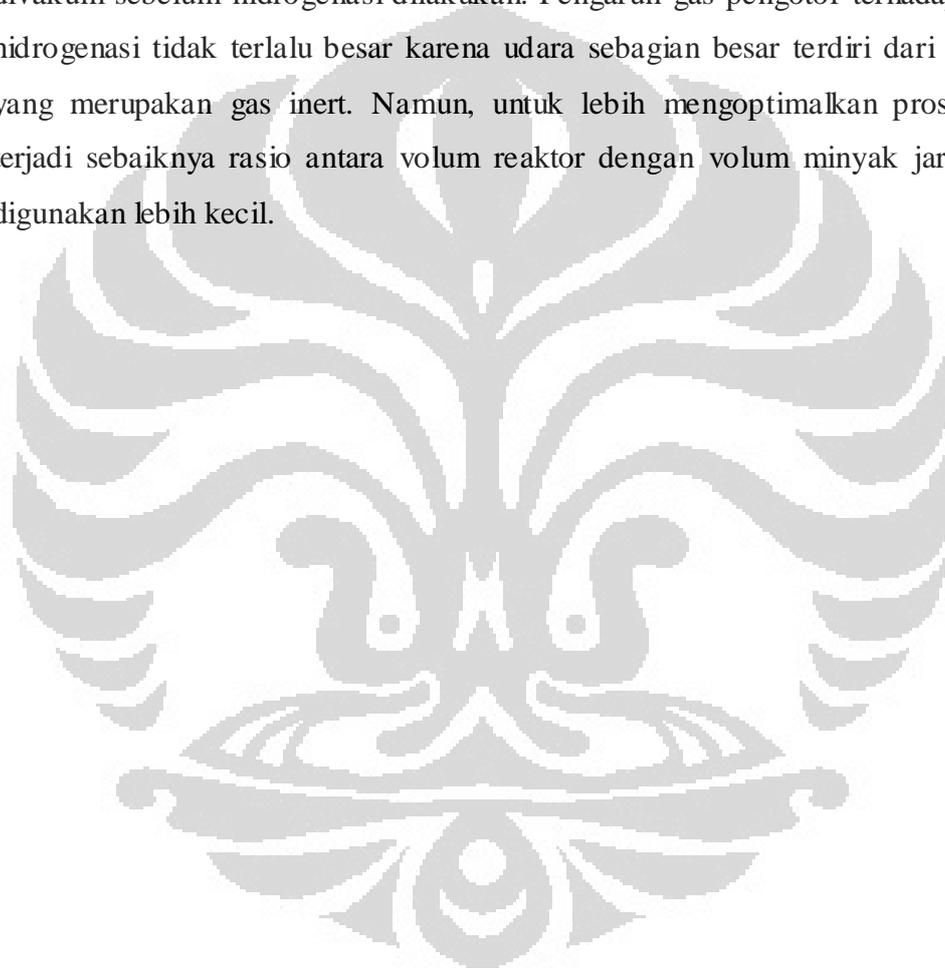
Titik Lebur	85°C min
Bilangan Asam	3 min
Bilangan Hidroksil	155 min
Bilangan Iodin	3 max
Bilangan Saponifikasi	177-183
Gardner Color	3 max

Bilangan iodin minyak jarak terhidrogenasi pada tekanan dan suhu optimum (3 atm, 150°C) adalah 61,05. Bentuknya yang masih cair juga menyebabkan titik tuangnya berada di bawah 0°C. Sedangkan, untuk memenuhi spesifikasi industri bilangan iodinnya maksimal 3 dan berbentuk padatan plastis. Kedua data ini menunjukkan bahwa kualitas minyak jarak terhidrogenasi yang dihasilkan tidak memenuhi spesifikasi yang dibutuhkan untuk menghasilkan asam 12-hidroksistearat sebagai bahan baku pelumas gemuk.

4.6 Analisis Pengaruh Laju Alir Hidrogen dan Kontak terhadap Laju Hidrogenasi

Laju alir hidrogen yang diinjeksikan ke dalam reaktor pada saat hidrogenasi dilakukan sebesar $\pm 0,5$ mL/detik secara *continuous*. Pada laju alir tersebut sangat sulit untuk menjaga kecepatan dan jumlah gas hidrogen yang masuk. Hal ini dikarenakan keterbatasan alat pengatur yang cenderung tidak mampu mengalirkan gas hidrogen dalam jumlah yang terlalu kecil. Hal yang sering terjadi pada saat dilakukan *running* hidrogenasi adalah tidak adanya aliran yang keluar pada selang *output* gas. Untuk melakukan hidrogenasi secara optimal, dibutuhkan gas hidrogen dengan waktu retensi yang cukup lama dan juga jumlah gas hidrogen di dalam reaktor yang memadai (Utami *et al.*, 2011). Pada penelitian ini, ada kemungkinan jumlah gas hidrogen tidak cukup untuk bereaksi dengan minyak jarak sehingga hidrogenasi yang terjadi kurang optimal. Salah satu cara untuk meningkatkan laju dan konversi hidrogenasi adalah dengan menaikkan laju alir gas hidrogen yang diumpankan ke dalam reaktor.

Kontak antara minyak jarak, katalis, dan hidrogen akan mempengaruhi laju hidrogenasi. Pada penelitian ini dilakukan dua cara untuk meningkatkan kontak yang baik antara ketiga zat tersebut, yaitu memasang *stirrer* untuk menjalankan pengadukan dan mengumpankan gas hidrogen dari dasar reaktor. Namun, volum reaktor yang besar, yaitu 1 L, diduga mengurangi kontak tersebut. Minyak jarak yang digunakan hanya sebanyak 300 mL sehingga masih banyak ruang kosong yang dapat terisi oleh gas pengotor lain selain hidrogen kecuali apabila reaktor divakum sebelum hidrogenasi dilakukan. Pengaruh gas pengotor terhadap proses hidrogenasi tidak terlalu besar karena udara sebagian besar terdiri dari nitrogen yang merupakan gas inert. Namun, untuk lebih mengoptimalkan proses yang terjadi sebaiknya rasio antara volum reaktor dengan volum minyak jarak yang digunakan lebih kecil.



BAB 5 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian hidrogenasi minyak jarak dengan menggunakan katalis nikel/zeolit alam pada tekanan rendah dan pembahasan yang telah diuraikan, dapat diambil kesimpulan bahwa:

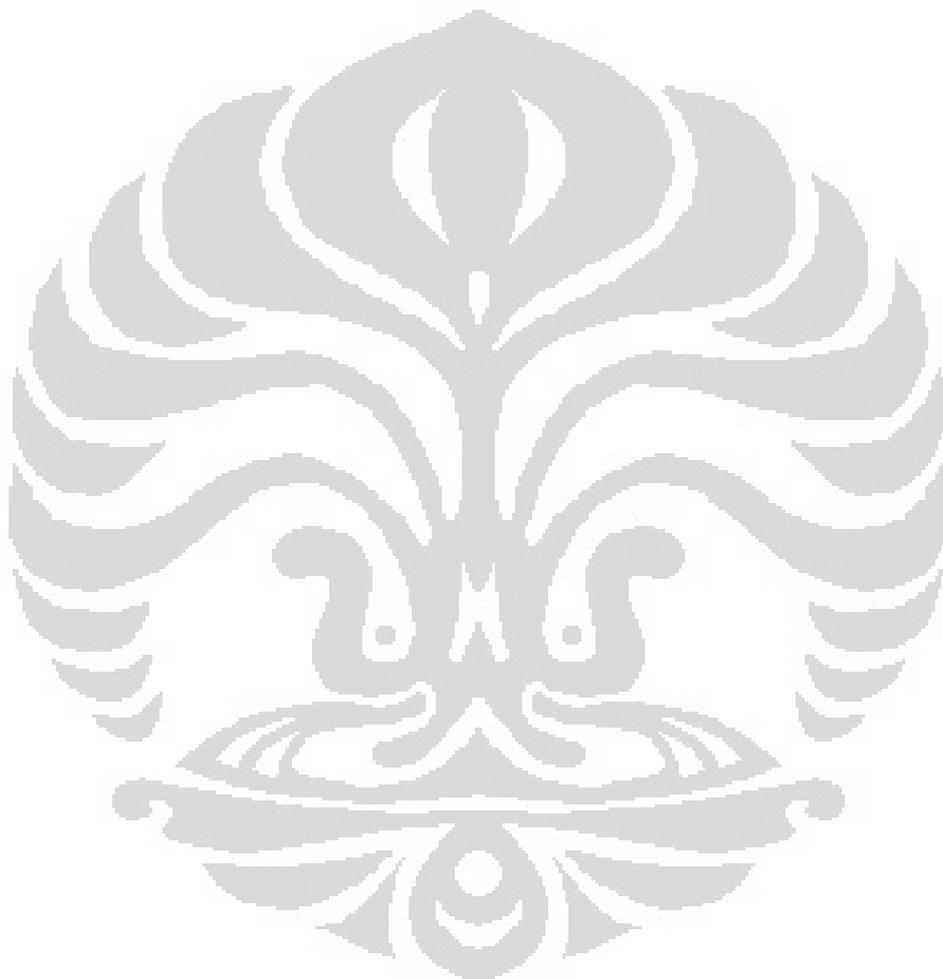
1. Tingkat keberhasilan hidrogenasi pada penelitian ini mencapai konversi sebesar 24,84%. Konversi tersebut didapat pada saat dihidrogenasi dengan tekanan 3 atm dan suhu 150°C. Untuk dapat dihidrolisa menjadi asam 12-hidroksistearat, konversi hidrogenasi yang dihasilkan minimal harus mencapai 96,31%.
2. Hidrogenasi minyak jarak pada tekanan rendah berhasil dilakukan, tetapi produk *hydrogenated castor oil* yang didapat pada penelitian ini masih belum memenuhi spesifikasi industri untuk pembuatan asam 12-hidroksistearat karena bilangan iodinnya masih jauh di atas 3, titik leburnya masih jauh di bawah 85°C, dan bentuknya masih lemak cair.
3. Terjadi penurunan bilangan iodin minyak jarak dari 81,23 menjadi sekitar 60. Minyak jarak terhidrogenasi dengan bilangan iodin terendah diperoleh pada saat dihidrogenasi pada tekanan 3 atm dan suhu 150°C.
4. Terjadi kenaikan titik minyak jarak dari -10°C menjadi sekitar -5°C. Minyak jarak terhidrogenasi dengan titik tuang tertinggi diperoleh pada saat dihidrogenasi pada tekanan 2 atm dan suhu 150°C.
5. Kondisi operasi optimum untuk hidrogenasi minyak jarak pada penelitian ini jika dilihat dari bilangan iodin dan titik tuangnya adalah pada tekanan 3 atm dan suhu 150°C.

DAFTAR REFERENSI

- Adhvaryu, A., Erhan, S. Z., dan Perez, J.M. (2004). *Preparation of Soybean Oil-Based Greases: Effect of Composition and Structure of Physical Properties*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52. hal. 6456-6459.
- Firdaus, I. U. (2005). *Analisis Investasi Jarak (Kaliki)*. PT. Nawapanca Adhi Cipta. Email: firdaus@nawapanca.com. Diakses tanggal 25 Juni 2012.
- Hasibuan, H. A. (2009). *Perolehan Kembali Nikel dari Katalis Nikel Terpakai (Spent Catalyst) Pasca Proses Hidrogenasi Minyak Sawit dengan Proses Pelindian (Leaching) Asam Sulfat*. Tesis S2 Program Studi Ilmu Kimia Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Hidayat, L. R. (2010). *Sintesis Gemuk Pelumas (Lubricating Grease) dari Bahan Dasar Minyak Jarak (Castor Oil) dan Pengaruh Aditif Antioksidan*. Skripsi S1 Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia, Depok.
- Malchev, I. (2008). *Plant-oil-based Lubricants*. Department of Plant Agriculture, Ontario Agriculture College, University of Guelph.
- Manihuruk, M. (2009). *Aminasi Asam Asetat via Reduksi dengan Hidrogen Memakai Katalis Nikel*. Tesis S2 Sekolah Pascasarjana Program Studi Teknik kimia Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Marlina, N. M., Surdia, C. L. (2004). *Pengaruh Konsentrasi Oksidator pada Proses Hidroksilasi Minyak Jarak (Castor Oil) dengan atau Tanpa Proteksi Gugus Hidroksi*. PROC. ITB Sains dan Teknologi, 36 A, No. 1, 33-43.
- Mittelbach, M. dan Remschmidt, C. (2006). *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*. Graz: Martin Mittelbach.
- Nasikin, M. (1998). *Sintesis Etilen dari Etanol dengan Katalis H-Zeolit Alam*. Jurnal Teknologi, XII, 296.
- Nasikin, M. dan Susanto, B. H. (2010). *Katalisis Heterogen*. Jakarta: UI Press.
- O'Brien, R. D. (1998). *Fats and Oils - Formulating & Processing for Application*. Texas: Technomic Publishing Co, Inc..

- Pribadi, H. M. (2011). *Pembuatan Gemuk Bio Berbahan Dasar Minyak Sawit Menggunakan Asam Azelat dan Sabun Kompleks Lithium Sebagai Thickener*. Skripsi S1 Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok.
- Rahmiyati (2011). *Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat Melalui Hidrogenasi Minyak Jarak*. Skripsi S1 Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok.
- Ramadhan, I. F. (2010). *Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat Sebagai Bahan Baku Pelumas Melalui Hidrogenasi dan Hidrolisis Castor Oil*. Skripsi S1 Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok.
- Ritonga, M. (2011). *Biodiesel dari Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar (Jatropha Curcas) Ber-Asam Lemak Bebas 7,78% dengan Katalis Asam Polistirena Sulfonat (PSS) 1% dan 4% dalam Waktu 6 Jam Terhadap Sifat Fisika*. Skripsi S1 Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Smejkal, Q., Smejkalova, L. (2009). *Thermodynamic Balance in Reaction System of Total Vegetable Oil Hydrogenation*. Chemical Engineering Journal, 146. 155-160.
- Sreenivasan, B., Kamath, N. R. (1956). *Studies on Castor Oil .II. Hydrogenation of Castor Oil*. American Oil Chemists Society, 34, 302-307.
- Sudradjat, R., Ariatmi, R. (2007). *Pengolahan Minyak Jarak Pagar Menjadi Epoksi Sebagai Bahan Baku Minyak Pelumas*. Jurnal Penelitian Hasil Hutan, 26, 14.
- Tambun, R.. 2006. *Buku Ajar Teknologi Oleokimia*. Medan: Universitas Sumatera Utara.
- Tim Studi Departemen Teknologi Pertanian (2005). *Proses Pembuatan Minyak Jarak Sebagai Bahan Bakar Alternatif*. Medan: Departemen Teknologi Pertanian Universitas Sumatera Utara.
- Tim Studi LPPM ITB (2003). *Pengembangan Teknologi Pembuatan Castor Oil sebagai Bahan Baku Industri Pelumas*. Institut Teknologi Bandung.
- Trivedi, R. K., dan Vasishtha, A. K. (1988). *Low Pressure Hydrogenation of Castor Oil*. JAOCS, 65. 1467.

- Utami, T. S., Arbianti, R. (2011). *Perbandingan Aktivitas Katalis Ni dan Katalis Cu pada Reaksi Hidrogenasi Metil Ester untuk Pembuatan Surfaktan*. Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok.
- Widyarti, G., dan Wuryaningsih, S. (2009). *Preparasi dan Uji Aktivitas Katalis Ni/Kielsguhr pada Hidrogenasi Tanaman Jarak*. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 10. 250-254.



Lampiran 1: Data Aktual Hidrogenasi Minyak Jarak dengan Katalis Nike1/ZAL

Running ke-	Hari	Tanggal	Jam	Tekanan (atm)	Suhu (°C)	Laju Alir Volum H ₂ (ml/detik)
1	Selasa	8 Mei 2012	10.00-13.00	3	150	0,323
2	Jumat	11 Mei 2012	10.00-13.00	3	190	0,345
3	Jumat	11 Mei 2012	14.00-17.00	2	170	0,435
4	Senin	14 Mei 2012	10.00-13.00	3	170	0,370
5	Selasa	15 Mei 2012	10.00-13.00	3	110	0,400
6	Selasa	15 Mei 2012	13.45-16.45	3	130	0,476
7	Rabu	16 Mei 2012	10.00-13.00	2	190	0,370
8	Rabu	16 Mei 2012	14.30-17.30	2	130	0,303
9	Senin	21 Mei 2012	09.30-12.30	2	110	0,500
10	Senin	21 Mei 2012	13.30-16.30	2	150	0,417

Lampiran 2: Data Uji Penentuan Bilangan Iodin

Jenis	Tekanan (atm)	Suhu (°C)	Trial	Berat (gr)	Volum Titran (mL)	Bil Iodin (g I ₂ /100 g)	Bil Iodin Rata (g I ₂ /100 g)	Konversi (%)
Blanko			1		43,3			
<i>Castor Oil</i>			1	0,2321	28,5	80,92	81,23	
			2	0,2615	26,6	81,04		
			3	0,2251	28,8	81,74		
1	2	110	1	0,2582	30,1	64,88	66,08	18,66
			2	0,2433	30,4	67,28		
2	2	130	1	0,2468	30,9	63,76	64,91	20,09
			2	0,2689	29,3	66,07		
3	2	150	1	0,2491	31,9	58,08	61,10	24,79
			2	0,2672	29,8	64,11		
4	2	170	1	0,2751	29,4	64,12	66,99	17,53
			2	0,2452	29,8	69,87		
5	2	190	1	0,2673	29,1	67,41	67,04	17,48
			2	0,2513	30,1	66,66		
6	3	110	1	0,2494	30,8	63,60	65,51	19,36
			2	0,2485	30,1	67,41		
7	3	130	1	0,2611	30,4	62,70	64,36	20,78
			2	0,2422	30,7	66,02		
8	3	150	1	0,2653	30,5	61,23	61,05	24,84
			2	0,2543	31,1	60,88		
9	3	170	1	0,2692	29,8	63,64	66,51	18,13
			2	0,2396	30,2	69,38		
10	3	190	1	0,2651	29,7	65,10	65,92	18,85
			2	0,2491	30,2	66,74		