

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Lemak dan minyak adalah trigliserida yang berarti triester dari gliserol. Perbedaan antara suatu lemak adalah pada temperatur kamar, lemak akan berbentuk padat dan minyak berbentuk cair dan minyak mengandung presentase asam tak jenuh lebih tinggi dibandingkan lemak (Hart, 1983 : 268). Sebagian besar gliserida pada hewan merupakan lemak yang biasa disebut lemak hewani. Sedangkan gliserida dalam tumbuhan cenderung berupa minyak dan disebut sebagai minyak nabati.

Pohon jarak (*Ricinus communis*) merupakan sumber minyak terbarukan, termasuk non-edible oil sehingga tidak bersaing dengan kebutuhan konsumsi manusia seperti minyak kelapa sawit, minyak jagung, dan lain-lain. Hasil utama dari pohon jarak adalah bijinya, apabila dikeringkan biji jarak akan menghasilkan minyak jarak. Hidrolisa minyak jarak menjadi asam lemak dan gliserol dilakukan dengan cara memanaskan campuran minyak jarak dan sedikit asam sulfat. Asam lemak yang diperoleh dari hidrolisis suatu minyak atau lemak umumnya mempunyai rantai karbon panjang dan tidak bercabang.

Penggunaan langsung minyak jarak terbatas pada industri genteng, obat-obatan, minyak rem, dan minyak lincir. Hasil hidrolisa minyak jarak biasa digunakan untuk kosmetik, bahan peledak, industri farmasi, resin, industri tekstil, industri kertas serta sebagai solven pada industri makanan dan minuman (Maharani, 2008).

1.2. Tujuan Percobaan

Setelah melakukan percobaan ini, mahasiswa mampu menjelaskan mengenai beberapa hal berikut:

1. Pengaruh variabel terhadap konversi hidrolisa minyak jarak (x).
2. Pengaruh variabel terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi hidrolisa minyak jarak (k).
3. Pengaruh variabel terhadap arah kesetimbangan reaksi hidrolisa minyak jarak (K).

1.3. Manfaat Percobaan

1. Mampu memahami pengaruh variabel terhadap konversi hidrolisa minyak jarak.
2. Mampu memahami pengaruh variabel terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi hidrolisa minyak jarak (k).
3. Mampu memahami pengaruh variabel terhadap arah kesetimbangan reaksi hidrolisa minyak jarak (K).

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Hidrolisa Minyak secara Umum

Hidrolisa merupakan pengikatan gugus hidroksil (OH⁻) oleh suatu senyawa. Gugus OH⁻ dapat diperoleh dari air. Hidrolisis dapat digolongkan menjadi hidrolisis murni, hidrolisis katalis asam, hidrolisis katalis basa, gabungan alkali dengan air dan hidrolisis dengan katalis enzim. Berdasarkan fase reaksi hidrolisis dikelompokkan menjadi hidrolisis fase cair dan fase uap.

Hidrolisa minyak nabati dapat dilakukan pada tekanan rendah akan tetapi reaksinya berlangsung lambat sehingga diperlukan katalisator, misalnya H₂SO₄ (Agra dan Warnijati, 1972). Katalisator tidak diperlukan, jika hidrolisis dilakukan pada tekanan sangat tinggi yaitu 700 psia dan 485⁰ F (Groggins, 1985) dan konversi yang dicapai > 90%. Pada proses hidrolisis, air memecah gugus alkil dalam trigliserida minyak menjadi asam lemak dan gliserol.

Pada reaksi dengan air reaksi dimungkinkan terjadi pada fase cair dan fase minyak (Lewkowitsch, 1903), akan tetapi menurut Lascaray (1949) reaksi pada fase minyaklah yang dominan sehingga kinetika reaksi ditentukan oleh kecepatan difusi air ke dalam fase minyak dan reaksi antara air dan minyak di fase minyak yang dapat disajikan ke dalam persamaan matematik.

- Kecepatan difusi air ke fase minyak:

$$-r_A = k_{1A}(C_A^* - C_{A1}) \quad \text{mgrek/gminyak/menit} \quad \dots(1)$$

Dengan:

C_A = konsentrasi air di fase minyak yang seimbang dengan konsentrasi air difase air atau $C_A^* = k C_{A2}$

C_{A1} = konsentrasi air di fase minyak, mgrek / g minyak C_{A2} = konsentrasi air di fase air

k_{1a} = konstanta kecepatan difusi air ke fase minyak, menit⁻¹

- Kecepatan reaksi di fase minyak:

$$r_A = r_B = k_r C_{A1} C_B \quad \dots(2)$$

dengan : C_{A1} = konsentrasi air di fase minyak

C_B = konsentrasi minyak / trigliserida

Untuk mencari langkah yang mengontrol pada kinetika reaksi, disusun neraca massa air dan neraca massa minyak di fase minyak sebagai berikut :

Neraca massa air dalam fase minyak :

$$\frac{dC_{A1}}{dt} = k_{1a}(C_A^* - C_{A1}) - k_r C_{A1} C_B \quad \dots(3)$$

Asumsi : dengan adanya pengadukan, kecepatan transfer massa pada persamaan di atas $[k_{1a} (C_A^* - C_{A1})]$ dianggap jauh lebih besar daripada kecepatan reaksi kimia $[k_r C_{A1} C_B]$ maka dianggap hanya kecepatan reaksi kimia saja yang menentukan kecepatan reaksi keseluruhan.

Neraca massa minyak dalam fase minyak :

$$\frac{dC_{A1}}{dt} = -k_r C_{A1} C_B \quad \dots(4)$$

Jika diasumsikan bahwa reaksi mengikuti orde satu, maka salah satu reaktan dibuat berlebih. Bila jumlah air berlebihan dan transfer massa air ke fase minyak sangat cepat, maka fase minyak dianggap selalu jenuh dengan air, maka $C_{A1} = C_A^*$ yang bernilai konstan pada suhu tertentu, $k_1 C_{A1} = k'$ sehingga : $-r_B = -k' C_B$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{A1}}{dt} &= \frac{dC_B}{dt} = -k' C_B \\ \int_{C_{B0}}^{C_B} \frac{dC_B}{dt} &= -k' \int_0^t dt \end{aligned} \quad \dots(5)$$

$$\ln \frac{C_B}{C_{B0}} = -k' t \quad \dots(6)$$

dimana :

C_{B0} = banyaknya trigliserida mula – mula , mgrek/gr minyak

C_B = banyaknya trigliserida suatu saat = $C_{B0} -$ banyaknya asam lemak bebas yang terjadi, mgrek/gr minyak

Bila $X = \frac{\text{banyaknya asam bebas yang terbentuk}}{\text{banyaknya trigliserida mula-mula}}$, maka

$$X = \frac{C_{B0} - C_B}{C_{B0}} \quad \dots(7)$$

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = \frac{C_{B0} - (C_{B0} - C_B)}{C_{B0}} = (1 - X) \quad \dots(8)$$

$$\ln(1 - X) = -kt \quad \dots(9)$$

dimana:

k = konstanta kecepatan reaksi tingkat satu, s^{-1}

t = waktu reaksi, s

Nilai konstanta kecepatan reaksi kimia sebagai fungsi suhu dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

dimana :

k = konstanta kecepatan reaksi, s^{-1}

T = suhu, K

R = tetapan gas

E_a = energi aktivas

2.2. Minyak Jarak

Minyak jarak merupakan minyak nabati yang diperoleh dengan cara pemerasan dari tanaman *Ricinus communis*, kegunaan langsung minyak jarak terbatas pada industri genteng, obat – obatan , minyak rem, minyak lincir.

Sifat fisik dari minyak jarak adalah cairan tidak berwarna atau berwarna kuning pucat, bau lemak, rasa sedikit menggigit, viscositas tinggi dan bilangan asam akan tinggi sesuai dengan waktu yang ditandai dengan biji rusak dan cara pemerasan yang tidak baik.

Sifat kimia dari minyak jarak adalah mengandung 46 – 53% minyak. Minyak jarak mengandung 80% gliserida, asam asinolat, stearat isoeresinolat, dihidroksi stearat dan palmiat. Minyak jarak juga mengandung 20% protein, 0,2 alkaloid piridin beracun, risinin serta enzim lipase minyak jarak mengandung zat toksin risin.

Pengambilan minyak jarak dilakukan dengan cara mekanis, yaitu menggunakan hidrolik pada suhu ruang. Biji jarak kering dipanaskan terlebih dahulu menggunakan autoklaf pada suhu 125-145⁰C selama 30 menit. Kemudian dilakukan proses ekstraksi dengan tekanan 200-400 kg/cm² selama 5-15 menit. Hasil ekstraksi sudah merupakan minyak jarak kasar (*crude castor oil*), yang membutuhkan pengolahan lebih lanjut untuk dapat digunakan pada berbagai keperluan industri (Lestiyani D, 2000)

2.3. Hidrolisa Minyak Jarak

Hidrolisa minyak jarak menjadi asam – asam lemak dan gliserol dilakukan dengan cara memanaskan campuran minyak jarak dan sedikit asam sulfat di dalam sebuah labu leher tiga. Pemanasan dilangsungkan sampai suhu yang diinginkan sebelum air panas dimasukkan. Contoh diambil setiap waktu tertentu (10 menit) untuk dianalisa asam bebasnya, kecepatan hidrolisis terutama ditentukan oleh kecepatan reaksi antara air dan trigliserida di fase minyak. Penggunaan air yang berlebihan memungkinkan fase minyak selalu jenuh dengan air sehingga reaksi hidrolisis bertingkat satu semu terhadap konsentrasi gliserida. Umumnya asam lemak hasil hidrolisa merupakan rantai tak bercabang dan jumlah atom karbonnya selalu genap. Jika terdapat ikatan ganda-dua, biasanya berkonfigurasi cis (atau Z) dan tidak terkonjugasi (Hart, 1983 : 266).

2.4. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Hidrolisa Minyak Jarak

1. Waktu Reaksi

Semakin lama waktu reaksi maka kesempatan zat-zat untuk bereaksi semakin banyak sehingga konversi semakin besar. Pada saat kesetimbangan reaksi tercapai, bertambahnya waktu reaksi tidak akan meningkatkan konversi.

2. Suhu

Kenaikan suhu akan memperbesar nilai konstanta kecepatan reaksi. Suhu yang semakin tinggi akan memperbesar kelarutan air di dalam fase minyak, sehingga makin banyak pula trigliserida yang bereaksi. Menurut Rahayu (1999) hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$k = 1,2515 \cdot 10^8 e^{-8022/T} = 1,2515 e^{-15939/RT}$$

Dengan:

k = konstanta kecepatan reaksi s^{-1}

T = suhu absolut K

R = tetapan gas = 1,987 cal/gmol K

3. Katalisator

Katalisator adalah zat yang ditambahkan ke dalam suatu reaksi dengan maksud memperbesar kecepatan reaksi. Fungsi katalis adalah memperbesar kecepatan reaksinya (mempercepat reaksi) dengan jalan memperkecil energi aktivasi suatu reaksi. Dengan menurunnya energi aktivasi maka pada suhu yang sama reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Katalis yang dapat digunakan berupa enzim, asam, basa, garam, maupun penukar ion. Katalisator pada percobaan ini dipilih katalisator asam. Semakin banyak katalis asam yang ditambahkan, konversi akan semakin besar demikian juga terhadap konstanta kecepatan reaksinya. Bila katalisator makin banyak, makin banyak pula molekul – molekul trigliserida yang teraktifkan.

Menurut Rahayu (1999) hubungan antara konstanta kecepatan reaksi (K_c) dengan konsentrasi asam (c) mgmol H_2SO_4 / gr minyak dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$K_c = 0,14525 c^{13}$$

Dengan c = mgmol H_2SO_4 / gr minyak

Katalis dapat menurunkan energi aktivasi (E_a) dengan mengubah proses mekanisme. Katalis menurunkan E_a dengan meningkatkan

energi intermediet sehingga energi yang harus dilewati untuk menjadi produk menjadi kecil (Kurniawan D.W, 2012).

4. Pencampuran

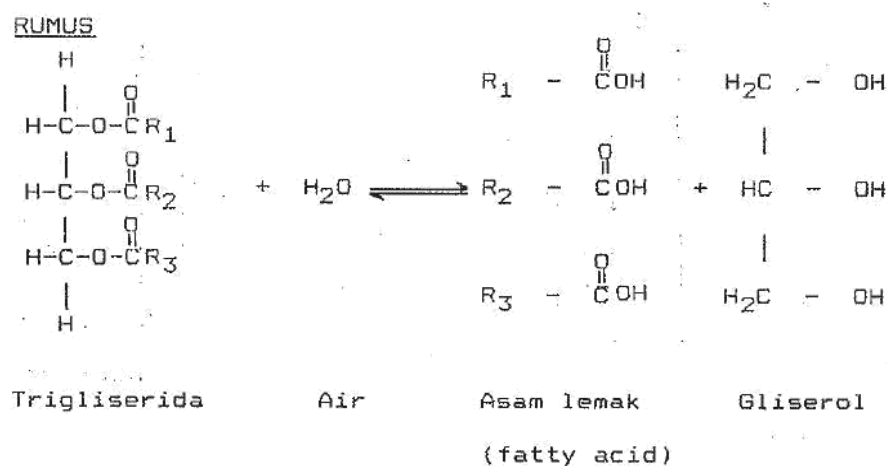
Agar zat dapat saling bertumbukan dengan baik, maka perlu adanya pencampuran. Untuk proses batch, hal ini dapat dicapai dengan bantuan pengaduk. Apabila prosesnya kontinyu maka pengadukan dilakukan dengan cara mengatur aliran dalam reaktor agar terjadi olakan. Reaksi dapat berjalan baik apabila dilakukan pencampuran dengan baik. Pengadukan dapat menurunkan tahanan perpindahan massa dan mempercepat difusi zat reaksi (Fogler, 1999).

5. Perbandingan Zat Pereaksi

Bila salah satu zat pereaksi berlebihan jumlahnya, maka kesetimbangan dapat bergeser ke sebelah kanan dengan baik, begitupula sebaliknya, jika produk diambil, maka reaksi akan bergeser kekanan sehingga memperbesar frekuensi tumbukan, sehingga konstanta kecepatan reaksi bertambah (Kirk and Othmer, 1980).

2.5. Mekanisme Hidrolisa Minyak Jarak

Hidrolisa adalah suatu proses menggunakan air untuk memecah senyawa. Minyak jarak merupakan trigliserida dari lemak, yang apabila dihidrolisa oleh air akan menghasilkan asam lemak bebas dan gliserin. Dengan rumus bangun seperti gambar di bawah ini (Kirk dan Othmer,1953) :

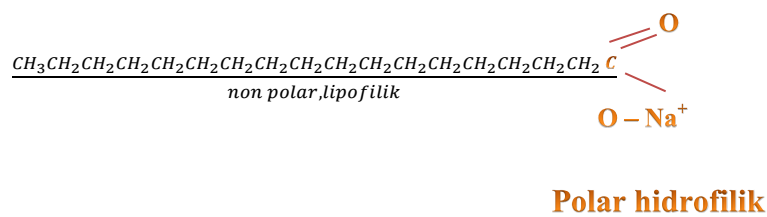


Gambar 2.1. Reaksi Hidrolisa Trigliserida

Mekanisme hidrolisa minyak jarak dengan katalis mengikuti pemecahan ester. Radikal asam lemak bebas dipindahkan dari molekul gliserida, sehingga pemecahan lemak tidak berjalan sempurna. Pemecahan terjadi antara permukaan minyak dan lemak yang merupak reaksi homogen melalui oksidasi air yang dilarutkan dalam fase minyak (Fessenden. 1984:135).

2.6. Pengaruh Surfaktan

Pada hidrolisa minyak jarak surfaktan yang digunakan ialah emulsifier berupa sabun. Molekul surfaktan memiliki gugus yang bersifat hidrofilik dan lipofilik sehingga dapat mempersatukan campuran minyak dan air. Molekul yang bersifat hidrofilik (suka air) dan molekul yang bersifat lipofilik (suka minyak). Umumnya bagian nonpolar (lipofilik) merupakan rantai alkil panjang dan bagian yang polar (hidrofilik) mengandung gugus hidroksil (Hart, 1983:271)



Gambar 2.2 Rumus Bangun Surfaktan

Di dalam molekul surfaktan salah satu gugus harus dominan jumlahnya. Bila gugus polar lebih dominan maka molekul surfaktan akan di absorpsi lebih kuat ke air dibanding minyak. Akibatnya tegangan permukaan menurun sehingga kedua fase mudah menyebar dan menjadi fase kontinyu. Demikian pula sebaliknya bila gugus non polar lebih dominan maka molekul surfaktan akan diabsorpsi lebih kuat oleh minyak dibanding air (Zuhrina, 2010).

2.7. Fungsi Etanol

Etanol disebut juga etil alkohol yang dipasaran lebih dikenal sebagai alkohol merupakan senyawa organik dengan rumus kimia C_2H_5OH . Dalam kondisi kamar, etanol berwujud cairan yang mudah menguap, mudah terbakar, dan tidak berwarna (Safaatul & Prima, 2010).

Fungsi dari alkohol untuk menghancurkan sel-sel yang mengandung minyak dan melarutkan minyak tersebut, seperti yang telah dijelaskan dalam Jurnal Safaatul M. & Prima A.H. tahun 2010 mengenai ekstraksi minyak daun jeruk purut (*Citrus hystrix* D.C) dengan pelarut etanol dan n-heksana, bahwa syarat suatu senyawa dijadikan pelarut antara lain harus memiliki sifat inert, dapat melarutkan namun tidak bereaksi dengan komponen minyak, pelarut tidak mudah terbakar serta memiliki titik didih yang cukup rendah, agar pelarut mudah diuapkan tanpa menggunakan suhu tinggi.

BAB III

PELAKSANAAN PERCOBAAN

3.1. Bahan dan Alat yang Digunakan

1. Bahan yang Digunakan

a. Minyak jarak.....ml

b. Aquadest

Menggunakan H_2O dari proses *Reverse Osmosis* (RO).....ml.

c. Katalis

Katalis yang digunakan adalah katalis asam H_2SO_4 dengan kemurnian 98%.....ml

d. NaOH

Menggunakan NaOH teknis berbentuk kristal dan berwarna putih, diproduksi oleh PT. BRATACO CHEMIKA.....gram.

e. Metanol

Menggunakan metanol dengan kemurnian 98%..... ml.

f. Surfaktan

Menggunakan Sunlight yang diproduksi oleh PT. UNILEVER Tbk.....ml.

g. Indikator titrasi Menggunakan PP 3 tetes.

2. Alat Percobaan

a. Labu leher tiga

f. Termometer

b. Statif

g. Pendingin balik

c. Klem

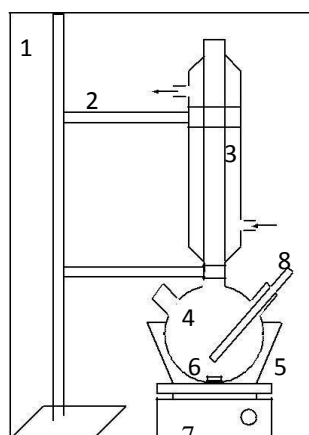
h. Waterbath

d. Buret

i. Erlenmeyer

e. Heater, magnetic stirrer

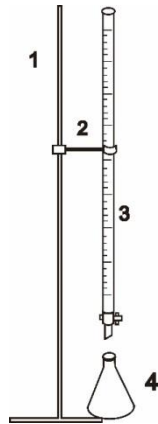
3.2. Gambar Alat



Keterangan:

1. Statif
2. Klem
3. Pendingin balik
4. Labu leher tiga
5. Waterbath
6. Magnetic stirrer
7. Heater
8. thermometer

Gambar 3.2. Rangkaian Alat Hidrolisa



Keterangan :

1. Statif
2. Klem
3. Buret
4. erlenmeyer

Gambar 3.3. Rangkaian Alat Titration

3.3. Variabel Operasi

a. Variabel tetap

1. Basis campuran total : ml
2. Volume emulsifier : ml
3. Interval waktu :
4. Konsentrasi NaOH : N
5. Suhu titrasi : C
6. Konsentrasi H₂SO₄ : N

b. Variabel berubah :

- Konsentrasi katalis
- Suhu
- Jenis Katalis
- Perbandingan mol minyak jarak dan air
- Waktu hidrolisis

3.4. Respon Uji Hasil

Respon yang diambil berupa kadar asam lemak bebas yang terbentuk sebagai hasil dari hidrolisa minyak jarak, sehingga besarnya konversi, konstanta kecepatan reaksi dan konstanta kesetimbangan dapat ditentukan.

3.5. Prosedur Percobaan

A. Menghitung densitas

- Densitas Minyak Jarak

Timbang picnometer kosong (m_1), masukkan minyak jarak kedalam picnometer yang telah diketahui volumenya (v), timbang beratnya (m_2). Hitung densitas minyak jarak.

$$p = \frac{m_2 - m_1}{v}$$

- Densitas Katalis

Timbang picnometer kosong (m_1), masukkan HCl teknis dilaboratorium kedalam picnometer yang telah diketahui volumenya (V), timbang beratnya (m_2). Hitung densitas katalis HCl. Lakukan hal yang sama untuk H_2SO_4 .

B. Analisa Kadar Asam Lemak dalam Bahan Baku

1. Masukkan ... mL minyak jarak ke dalam Erlenmeyer.
2. Menambahkan ... mL metanol 98% dan memanaskannya sambil diaduk pada suhu $60^{\circ}C$.
3. Menambahkan 3 tetes indikator PP dan menitrasi dengan NaOH sampai warna berubah menjadi merah muda.
4. Mencatat kebutuhan titran.

C. Hidrolisa Minyak Jarak

1. Memasukkan minyak jarak ke dalam labu leher tiga.
2. Memasukkan katalis H_2SO_4 ke dalam labu leher tiga.
3. Mengalirkan air pendingin selama proses hidrolisa.
4. Memanaskan campuran tersebut sampai suhu $^{\circ}C$ kemudian menambahkan aquadest yang telah dipanaskan ke dalam labu leher tiga, dan emulsifier (sabun) ... ml.
5. Mengambil sampel dalam selang waktu menit untuk dianalisa asam lemak dan asam total selama menit.

D. Penentuan Kadar Asam Lemak Bebas

1. Memasukkan mL minyak jarak yang telah dihidrolisa ke dalam Erlenmeyer
2. Menambahkan metanol 98% ... mL dan dipanaskan sambil diaduk pada suhu ... $^{\circ}C$
3. Menitrasi dengan NaOH : penambahan 3 tetes indikator PP, kemudian dititrasi sampai warna merah muda.
4. Mencatat kebutuhan titran.
5. Ulangi langkah hidrolisa dan kadar asam lemak bebas hasil hidrolisa dengan jenis katalis.

DAFTAR PUSTAKA

- Agra, S. B. dan Warnijati S. 1972. Hidrolisis Minyak Kelapa dengan Katalisator Asam. *Forum Teknik*.2(1): 31 - 40.
- Fessenden, R.J., dan Fessenden, J.S.1999. *Kimia Organik*.jilid 2. Ed.3. hal 83. Jakarta: Erlangga,
- Groggins, P.H. 1958.*Unit Processes in Organic Synthesis*. pp.699. New York : McGraw Hill.Inc.
- Hart, Harold. 1983. *Organic Chemistry, a Short Course*. Ed.6. England : Houghton Mifflin Co.
- Kirk, R. E. and Othmer, D. F. 1953. *Encyclopedia of Chemical Technology* 6, pp. 231–236. New York : The Interscience Encyclopedia. Inc.,
- Lascaray, L. 1949.*Mechanism of fat splitting. Industrial & Engineering Chemistry* 41(4),786-790.
- Lewkowitsch, J. 1903. *J. Soc. Chem. Indust.*, **22**, 67.
- Rahayu, S. 1999. *Hidrolisis Minyak Jarak dengan Katalisator Asam Sulfat*. Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Dan Proses.
- Zuhrina. 2010. Optimasi Sintesis Surfaktan Alkanolamida dari Asam Laurat sengan Dietanolamina dan N-Metil Glukamina Secara Enzimatik. *Disertasi Doktor*. Universitas Sumatera Utara.