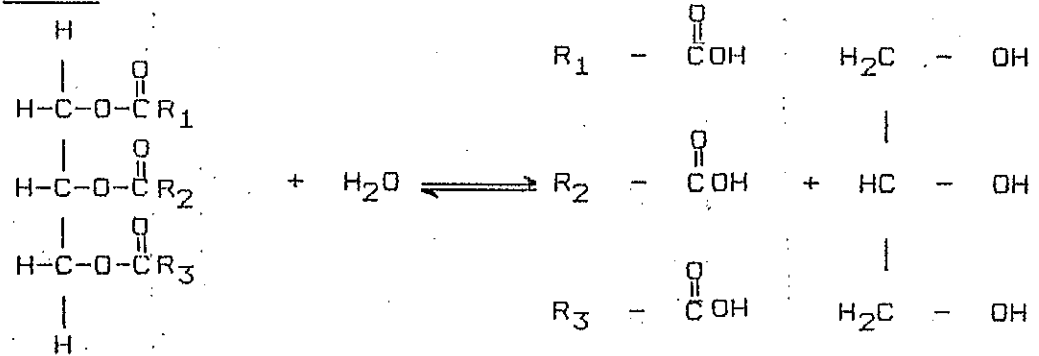


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Definisi Umum

Minyak atau lemak adalah suatu senyawaan organik dengan berat jenis yang lebih ringan dari pada air (spesifik gravity antara 0,91-0,97), tidak dapat larut dalam air dan tetap sebagai lapisan lemak (flek-flek) pada permukaan kertas. Minyak dengan pengecualian minyak Castor (minyak jarak) tidak mempunyai grup hidroksil dalam rantai karbon, dapat larut dalam etil alkohol (C_2H_5OH). Asam lemak (fatty acid) akan larut dalam alkohol sehingga dengan bertambahnya jumlah asam lemak bebas dalam minyak (F.F.A), maka kelarutan dalam alkohol akan bertambah. Semua jenis minyak terkecuali minyak jarak larut dalam pelarut seperti Eter, kloroform, karbon tetra klorida, karbon disulfida, Bensena; dan Petroleum Eter. Minyak atau lemak adalah relatif stabil dalam komposisinya secara alamiah. Dekomposisi akan terjadi pada suhu lebih tinggi dari $200^{\circ}C$. Pada kenyataannya dimungkinkan pemecahan terjadi pada suhu dibawah $200^{\circ}C$ tergantung banyaknya minyak tersebut dan juga tipe minyaknya. Minyak adalah zat organik yang terdiri dari gabungan tiga molekul asam lemak dan satu molekul gliserol, dan gabungan tersebut biasa disebut trigliserida.

RUMUS

Trigliserida

Air

Asam lemak

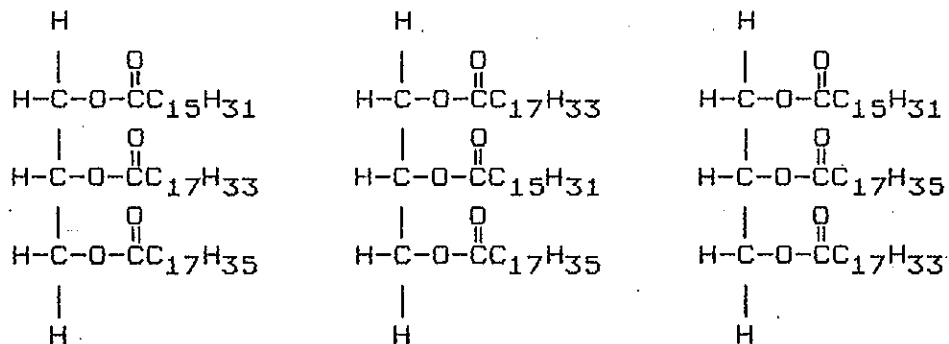
Gliserol

(fatty acid)

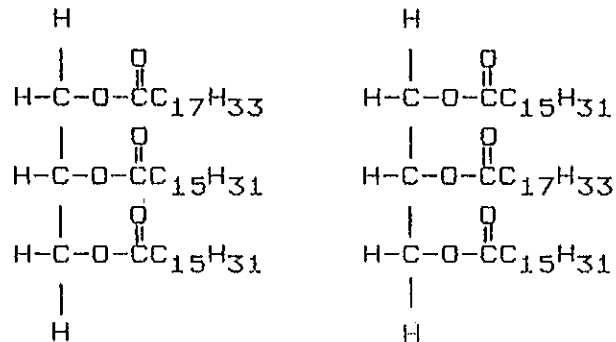
Istilah lemak pada umumnya digunakan untuk trigliserida dalam bentuk zat padat pada suhu kamar. Sedang istilah minyak digunakan untuk trigliserida dalam bentuk cairan pada suhu kamar. Zat-zat yang terdapat dalam minyak mentan ada 2 macam yaitu :

A. Gliserida

Struktur suatu trigliserida adalah hasil kondensasi dari satu molekul gliserol dengan tiga molekul asam lemak (F.A) dan menghasilkan tiga molekul air dan satu molekul trigliserida. Bila ketiga asam lemak adalah sama maka hasilnya disebut trigliserida sederhana. Suatu trigliserida campuran berisi tiga asam lemak yang berbeda mempunyai tiga bentuk isomer, tergantung pada kedudukan asam lemak dalam atom C.



Untuk suatu trigliserida campuran yang berisi 2 asam lemak yang berbeda mempunyai dua isomer :



Sedang mono atau digliserida hanya berisi satu atau dua asam lemak dan karenanya mempunyai satu atau dua gugus hidroksil bebas.

B. Non-gliserida

1. Phosphatida

Terdapat banyak pada nabati dan hewani. Ada dua macam Phosphatida yang sering ditemukan yaitu lesitin dan sefalin.

2. Rafinosa dan Pentosan

Terdapat dalam jumlah sedikit, saat ini merupakan hasil degradasi karbohidrat yang terdispersi dalam minyak.

3. Sterol

Merupakan komponen yang bersifat netral, mengan-

dung siklopentano perhidrofenantren atau modifikasinya dan tak dapat dipersabunkan. Kandungan ini dalam jumlah banyak akan diperhatikan karena inert (tidak bereaksi) dan juga bukan kandungan yang penting dalam minyak. Kandungan sterol dapat dikurangi dengan jalan memanaskan minyak tersebut dengan temperatur tinggi misalnya dipanaskan dengan steam kering dan juga bisa digunakan untuk deodorisasi (penghilangan bau).

4. Karotena

Zat-zat yang menyebabkan lemak dan minyak berwarna tak banyak diketahui. Salah satu yang terbanyak ialah terdiri dari pigment-pigment (karotenoid) yang berwarna dari kuning sampai merah. Pada kebanyakan asam lemak yang mempunyai banyak ikatan tak jenuh larut dalam lemak dan solvent, tetapi tak larut dalam air. Pigment ini tak tahan terhadap panas, karenanya minyak yang dipucatkan pada suhu yang tinggi akan membantu mengurangi warna.

5. Komponen yang mempengaruhi kestabilan minyak

Minyak alami lebih tahan terhadap pengaruh oksidasi dari pada trigliserida yang murni. Kestabilan ini disebabkan karena adanya zat antioksidan, misalnya :

- tokoferol yang juga merupakan bagian vitamin yang larut dalam minyak.
- gossipol suatu komplek fenolik yang terdapat dalam minyak mentah yang mempunyai sifat an-

tioksidan yang kuat.

6. Vitamin

Minyak dan lemak merupakan sumber vitamin A, D, dan E yang penting terutama sebagai bahan makanan.

(Emy. S 1975;3-7)

2.2 Minyak Kelapa sawit

Minyak kelapa sawit diperoleh dengan mengekstraksi buah kelapa sawit sehingga dihasilkan minyak kelapa sawit yang berwarna gelap orange yaitu akibat adanya karotenoid. Warna ini dapat dihilangkan dengan pemucatan. Minyak kelapa sawit dapat dipergunakan dalam berbagai industri seperti industri minyak makan, sabun, baja (untuk pencegahan proses oksidasi) dan industri lainnya. Untuk industri kosmetika atau farmasi, minyak kelapa sawit harus mendapat pengolahan lebih lanjut terutama penguraian (hidrolisa). Asam - asam lemak dari molekul trigliserida dan selanjutnya mereaksikannya dengan ion - ion logam seperti Zn dan Mg.

Asam - asam yang garamnya mempunyai nilai tinggi dalam kosmetika dan farmasi adalah asam - asam palmitat dan stearat yang banyak terdapat dalam minyak kelapa sawit. Dalam ilmu kedokteran, minyak kelapa sawit biasa dipergunakan sebagai sumber pro-vitamin A, terutama minyak sawit yang berwarna merah (Red Palm Oil). Pengetahuan gizi sampai sekarang mengenai penurunan kandungan kolesterol tersebut dapat diturunkan dengan memakan minyak yang mengandung asam linoleat, seperti halnya minyak - minyak jagung, kacang kedelai, biji kapas, dan biji bunga matahari.

2.2.1 Komposisi Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit berwarna merah orange tua dengan sejumlah besar karotena yang dikandung (0,05 - 0,2%). Warna tidak banyak dipengaruhi oleh "alkali refining", tetapi minyak kelapa sawit dipucatkan menjadi warna kuning seperti warna minyak nabati lain dengan dehidrogenasi. Pemucatan dengan tanah pemucat dengan perlakuan suhu tinggi atau dengan oksidasi, baik oleh udara atau secara kimia. Minyak kelapa sawit mempunyai bau yang enak dan stabil terhadap oksidasi dan juga tidak bersifat mengering. Pada suhu kamar, minyak kelapa sawit berada pada fase padat. Kepadatan dan titik leburnya tergantung pada besarnya nilai kandungan asam lemak bebasnya, karena asam - asam lemak bebas lebih tinggi titik leburnya daripada gliserida. (Emy S. 1975;13)

Rata - rata komposisi asam lemak minyak kelapa sawit dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel 1 Komposisi Asam Lemak Minyak Sawit

| Asam Lemak | Minyak Sawit (%) |
|---------------|------------------|
| Asam Miristat | 1,1 - 2,5 |
| Asam Palmitat | 40 - 46 |
| Asam Stearat | 3,6 - 4,7 |
| Asam Oleat | 39 - 45 |
| Asam Linoleat | 7 - 11 |

(Anton A. 1989)

Asam - asam lemak jenuh dan tak jenuh berada pada keadaan yang berimbang jumlahnya, sedang asam palmitat dan asam oleat adalah komponen asam yang utama. Komposisi gliserida dari minyak kelapa sawit tidak mengikuti distribusi random atau rata. Karotenoid adalah konstituen bukan minyak yang terpenting dalam minyak kelapa sawit. Warna merah dari minyak sawit disebabkan oleh sebagian dari karotena dan xantopill

dan dihilangkan dengan pemanasan disertai penambahan tanah pemucat. Minyak kelapa sawit mengandung sedikit tripalmitin dan triolein 5 - 8% dan besarnya sedikit menyimpang dari hukum distribusi rata - rata. Komponen gliserida yang utama adalah oleo dipalmitin dan palmitodiolein (yang berjumlah 75% dari segenap lemak) dengan oleopalmitostearin 10% dan palmistostearin 3%. Minyak kelapa sawit melebur pada kisaran suhu 27° - 30 °C. Minyak sawit mengandung lebih banyak asam - asam palmitat, oleat dan linoileat daripada minyak kelapa. Asam - asam lemak ini mempunyai rantai karbon yang berlainan. Makin jenuh molekul asam lemak dalam minyak makin tinggi titik beku atau titik cairnya, begitu pula sebaliknya. Karena minyak sawit mengandung asam lemak tak jenuh dan jenuh maka minyak kelapa sawit selalu keruh karena terdapatnya molekul minyak yang titik beku dan titik cairnya berlainan. (Emy S. 1975;15)

2.2.2 Sifat Fisika Dan Kimia Minyak Kelapa Sawit

Bau dalam minyak kelapa sawit terdapat secara alami juga terjadi akibat adanya asam lemak berantai pendek dan kerusakan minyak. Beberapa sifat fisika dan kimia minyak sawit kasar dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel 2 Sifat Fisika-Kimia Minyak Sawit

| Sifat | Minyak Sawit kasar |
|-------------------------------------|--------------------|
| titik cair : awal (°C) | 21 - 24 |
| akhir (°C) | 26 - 29 |
| Berat jenis 15°C gr/cm ³ | 0,859 - 0,870 |
| Indeks Bias D 40° C | 36 - 37,5 |
| Bil. Penyabunan | 224 - 249 |
| bil. Iod | 14,5 - 19 |

(Krischenbauer.1960)

Kualitas minyak kelapa sawit yang baik dipengaruhi oleh beberapa faktor yang menentukan yaitu : kandungan air dan zat pengotor dalam minyak, kandungan asam lemak bebas dan warna. Kandungan bahan pengotor dari minyak kelapa sawit kasar adalah 0,1 - 0,2% yang antara lain terdiri :

0,03 - 0,15% pigmen karotenoid

0,03 - 0,11% tokoferol

0,03 - 0,1% sterols

0,05 - 0,1% phospatida

(Formoetal. 1979)

Sedangkan standard mutu minyak kelapa sawit dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel 3 Standart Mutu Minyak Sawit

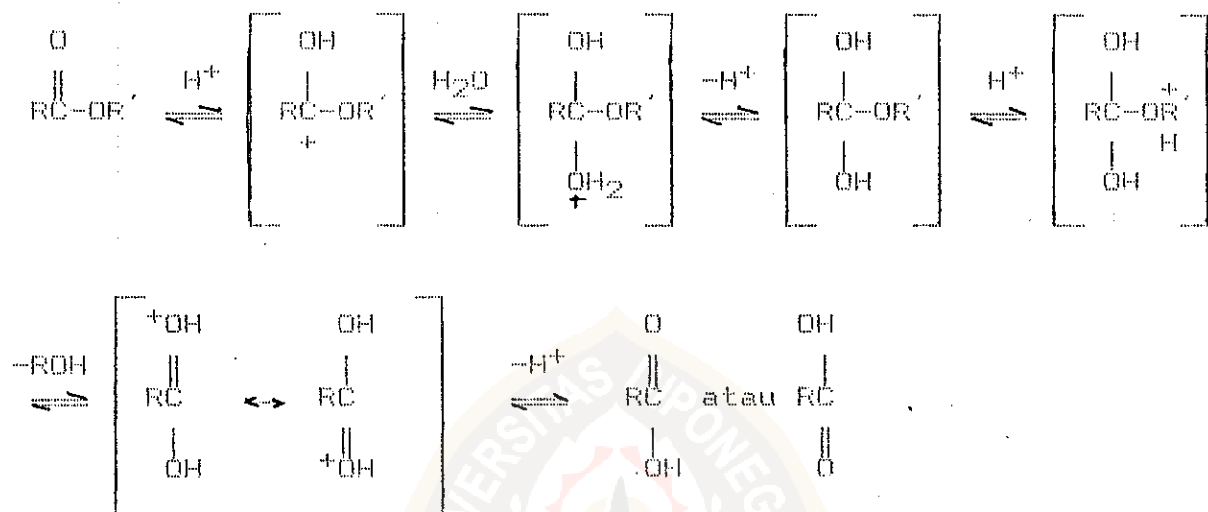
| Kandungan | |
|----------------------|-----------|
| Asam lemak bebas (%) | 3 - 5 |
| Kadar air (%) | 0,1 |
| Kotoran (%) | 0,01 |
| Besi p.p.m. | 10 |
| Tembaga p.p.m | 0,5 |
| Bilangan Iod | 45 - 56 |
| Karotenoid p.p.m | 500 - 700 |
| Tokoferol p.p.m | 400 - 600 |

2.3. Hidrolisa

Hidrolisa adalah suatu proses yang menggunakan air untuk mengadakan pemecahan dari suatu senyawa. Trigliserida dari lemak akan terhidrolisa dengan menghasilkan asam lemak bebas dan gliserin. Reaksi berlangsung tahap demi tahap dan reversibel, jika zat pereaksi dan produk hasilnya tidak terpengaruh lingkungan maka kesetimbangan reaksi tergantung pada konsentrasi zat penghidrolisis. Dalam prakteknya percobaan lemak derajat tinggi, hidrolisis dilakukan dengan menggunakan air

yang berlebihan dimana hasilnya mengeluarkan cairan yang kaya akan gliserin dan asam lemak. Hidrolisis dapat dipercepat dengan tekanan tinggi, suhu tinggi atau dengan katalisator dan juga substansi lain termasuk juga enzim.

Mekanisme hidrolisis minyak dengan katalis mengikuti mekanisme pemecahan ester



(Fessenden, 1984:135)

Radikal asam lemak dipindahkan dari molekul glicerida, sehingga pemecahan lemak tidak berjalan sempurna karena dapat terdiri dari monogliserida, digliserida, tergantung pada kondisi pemecahan. Mekanisme reaksi pemecahan lemak mula-mula dikemukakan oleh Lascaray bahwa hanya sejumlah kecil pemecahan terjadi antara permukaan minyak dan lemak dan pada dasarnya adalah reaksi homogen yang terjadi melalui oksidasi air yang dilarutkan dalam fase minyak. Air lebih banyak larut dalam asam lemak daripada dalam lemak netral sehingga kurva yang menggambarkan derajat pemecahan sebagai fungsi waktu adalah sinusoidal. Karakteristik reaksi ialah pada periode permulaan, pemecahan berjalan lambat dan terbatas pada rendahnya kelarutan air dalam minyak. Pada periode pertengahan

reaksi pemecahan relatif lebih cepat dan pada akhirnya kecepatan reaksi berkurang bila kesetimbangan antara asam lemak dan gliserin yang dibebaskan tercapai. Pemecahan ini biasanya dapat dipercepat dengan adanya kenaikan suhu karena akan menaikkan kelarutan air dalam fase lemak. (Swern D. 1964;934) Perlu juga diperhatikan perbandingan antara air dan lemaknya, sehingga hidrolisa dapat berlangsung sempurna. Sebab pada tahap akhir kecepatan pemecahan bertambah dengan bertambahnya jumlah air dalam sistem..

Zat - zat penghidrolisa antara lain :

1) Air

Untuk mempercepat reaksi dapat digunakan uap air pada suhu tinggi sehingga dapat lebih bersentuhan dengan zat yang dihidrolisa.

2) Asam

Asam berfungsi sebagai katalisator untuk mengaktifkan air. Asam yang dipergunakan biasanya H_2SO_4 ataupun HCl sedang asam - asam lainnya adalah asam oksalat, tetapi penggunaannya terbatas sebab harganya sangat mahal.

3) Basa

a. Sebagai larutan encer

Hasilnya seperti pada hidrolisa dengan asam hanya

bila basa berlebihan maka dapat bereaksi dengan asam yang terbentuk pada hidrolisa. Jadi selain sebagai katalisator juga berfungsi mengikat asam.

b. Sebagai larutan pekat

Reaksi akan lebih cepat dan sempurna dibandingkan dengan larutan basa encer.

c. Sebagai basa padat

Digunakan untuk tujuan tertentu saja, biasanya pada proses peleburan dimana benzene dengan sulfonasi membentuk fenol. Penggunaan basa sangat terbatas dibandingkan dengan penggunaan asam. Karena hasilnya dapat berubah dan menghasilkan zat yang tidak diinginkan. Basa yang digunakan biasanya NaOH, garam alkali dari asam lemah.

4) Enzim

Merupakan zat yang dihasilkan oleh mikroorganisme misalnya : Invertase, Amylase, Lipase. Pada Industri penggunaannya misalnya pada hidrolisis tetes menjadi alkohol, juga pada proses penghilangan kanji pada pabrik tekstil.

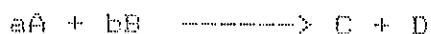
2.4. Kinetika Reaksi

Kinetika reaksi dalam fase cair tidak dapat diterangkan dengan istilah yang dikenal dalam teori kinetika dan mekanika statistik dari gas, bila ditinjau dari sudut molekul. Arti fisik dari laju dalam fase cair jauh lebih rumit karena adanya interaksi yang lebih besar dari molekulnya. (F. Daniels. 1984)

2.4.1 Konsep Laju Reaksi

Laju reaksi adalah pertambahan konsentrasi produk atau pengurangan konsentrasi reaktan per satuan waktu dalam sistem volume tetap.

Untuk reaksi :



Ungkapan laju reaksinya adalah :

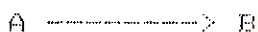
$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A]^a [B]^b \quad (\text{H.E. Avery, 1974}).$$

Jumlah a dan b dinamakan jumlah orde reaksi total.

Bila orde reaksi a = 1 dan b = 1 maka

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A][B]$$

Untuk suatu reaksi



Pada reaksi orde satu adalah reaksi-reaksi yang lajunya berbanding langsung dengan konsentrasi reaktan.

Bila a sebagai konsentrasi mula-mula dari A, dan x sebagai pengurangan dari A selama waktu t, maka konsentrasi A pada waktu t adalah a - x.

Ungkapan laju reaksinya :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

penurunan dari persamaan laju reaksi

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] \text{ dapat ditulis } \frac{dx}{dt} = k (a - x)$$

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int k dt \implies -\ln(a-x) = k t + c$$

Untuk at pada saat $t = 0$, maka $x = 0$ akan memberikan

$$kt = \ln \left[\frac{a}{a - x} \right]$$

(H.E. Avery, 1974).

Orde dari suatu reaksi menggambarkan bentuk matematik dimana hasil percobaan dapat ditunjukkan. Orde reaksi dapat dihitung secara eksperimen dan dapat diramalkan jika suatu mekanisme reaksi diketahui keseluruhan orde reaksi yang dapat ditentukan sebagai jumlah dari eksponen untuk masing-masing reaktan. Pada reaksi hidrolisis minyak ini diduga mengikuti orde satu dengan tinjauan sebagai berikut. Pada reaksi orde semu, konsentrasi satu atau lebih dari satu reaktan jauh melebihi konsentrasi reaktan yang lain, atau salah satu reaktan bekerja sebagai katalis. Orde reaksi itu adalah satu karena air dalam keadaan berlebih. (Dogra, 1990;624).

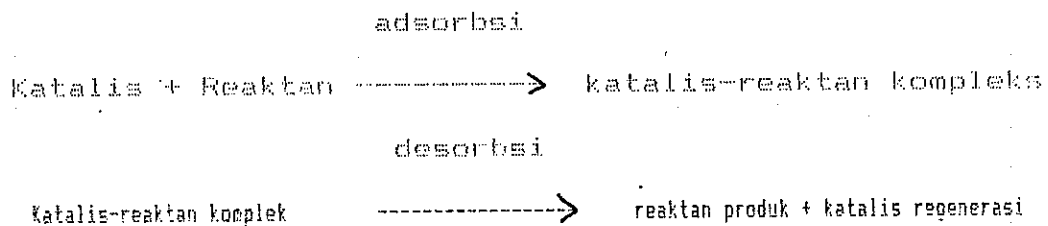
2.4.2 Pengaruh Katalis dan Suhu terhadap Laju Reaksi

Kecepatan reaksi kimia akan bertambah dengan naiknya suhu. Umumnya, kebergantungan konstanta kecepatan reaksi k pada suhu T (Kelvin) mengikuti persamaan Arrhenius $k = A e^{-E_a/RT}$

Koefisien A dinamakan faktor frekuensi dan E_a dinamakan energi pengaktifan. Makin tinggi energi pengaktifan makin lambat reaksi berlangsung pada suhu tertentu.

Katalis menurut teori klasik dari Ostwald adalah substansi yang dapat merubah laju reaksi tanpa ikut bereaksi dalam sistem. Dengan kata lain katalis tidak dapat memulai suatu reaksi tetapi dapat mempercepat

si tidak permanen dengan reaktan, yang mana kombinasi ini akan terpecah kembali bila reaksi telah sempurna, sehingga sebagai substansi yang relatif kecil katalis dapat mentransformasikan suatu reaktan yang relatif lebih besar. Berat maksimum suatu katalis yang diberikan pada suatu reaksi adalah 1% dari berat reaktan yang digunakan.



(Swern D. 1964; 798-799)

