

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Biji Karet

Biji karet dihasilkan oleh tanaman karet (divisi Spermatophyta, subdivisi Angiospermae, kelas Dicotyledonae, famili Euphorbiaceae, genus *Hevea*, spesies *Hevea brasiliensis*) (Siswanto, 1995).

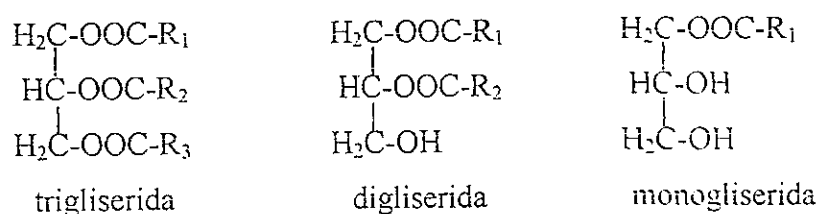
Biji karet terdapat dalam buah karet yang terdiri dari tiga cuping berbentuk kapsul elips yang masing-masing cuping berisi satu biji karet. Biji karet berbentuk elips dengan ukuran panjang bervariasi antara 2,5 – 3 cm, berwarna coklat loreng-loreng, berkilau dan berat masing-masing biji 2 – 4 g (Duke, 1983).

2.2. Kandungan Kimia Biji Karet

Biji karet mengandung senyawa flavonoid, saponin, alkaloid, glikosida sianogenik, β -karoten, sterol dan fosfolipid (Njoku *et al.*, 1998). Tiap 100 g biji karet mengandung 8,5 g H₂O; 17,6 g protein; 48,5 g lemak; 22,9 g karbohidrat; 2,5 g abu; 120 mg kalsium dan 430 mg fosfor (Duke, 1983). Minyak biji karet memiliki komposisi 17-22 % asam lemak jenuh dan 77-82 % asam lemak tak jenuh. Kandungan asam lemak jenuh terdiri atas asam palmitat, stearat dan arakhidat, sedangkan asam lemak tak jenuhnya terdiri atas asam oleat, linoleat dan linolenat (Haris dkk., 1996).

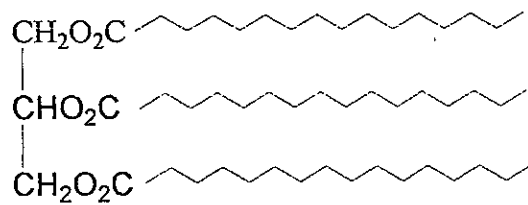
2.3. Lemak

Lemak merupakan triester gliserol dan asam lemak. Lemak juga dapat disebut trigliserida (triasil gliserol). Disamping trigliserida, dikenal pula digliserida (diasil gliserol) dan monogliserida (monoasil gliserol). Digliserida dan monogliserida bukan merupakan lemak (Sumardjo, 1990).

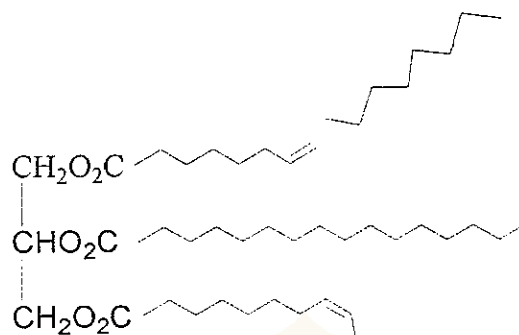


Gambar 2.1. Molekul trigliserida, digliserida dan monogliserida

Lemak yang berasal dari hewan tingkat tinggi dikenal sebagai lemak hewani, sedangkan lemak yang berasal dari tanaman disebut lemak nabati. Sebagian besar lemak hewani pada temperatur dan tekanan kamar berfasa padat. Hal ini sebagai akibat rantai hidrokarbon lemak hewani pada umumnya jenuh sehingga membentuk rantai “zig-zag” yang dapat cocok satu sama lain secara mampat, akibatnya gaya tarik van der Waalsnya tinggi. Lain halnya dengan lemak nabati yang pada temperatur dan tekanan kamar berfasa cair. Rantai hidrokarbon lemak nabati pada umumnya tak jenuh. Konfigurasi disekitar ikatan rangkap apa saja dalam asam lemak alamiah adalah *cis* sehingga molekul tidak dapat membentuk kisi yang rapi dan mampat tetapi cenderung untuk melingkar, akibatnya lemak nabati cenderung berfasa cair (Fessenden, 1999). Lemak nabati banyak terdapat dalam kacang-kacangan, buah-buahan, biji-bijian dan akar tanaman (Poedjiadi, 1994).



Gambar 2.2. Suatu trigliserida jenuh



Gambar 2.3. Suatu trigliserida tak jenuh

Lemak bersifat tidak dapat larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik non polar, seperti *n*-heksan, benzena, kloroform dan dietileter (Sumardjo, 1990).

2.4. Asam Lemak

Asam lemak merupakan asam monokarboksilat dengan rumus molekul RCOOH yang diperoleh dari hidrolisis suatu lemak atau minyak, tidak bercabang (Fessenden, 1999) dan gugus karboksilnya ada di ujung rantai karbon tersebut (Sumardjo, 1990). Di dalam tubuh manusia, hewan maupun tumbuhan, asam lemak mempunyai jumlah atom karbon yang genap dan dapat berupa asam lemak jenuh

(*saturated fatty acid*) atau asam lemak tak jenuh (*unsaturated fatty acid*) (Sumardjo, 1990).

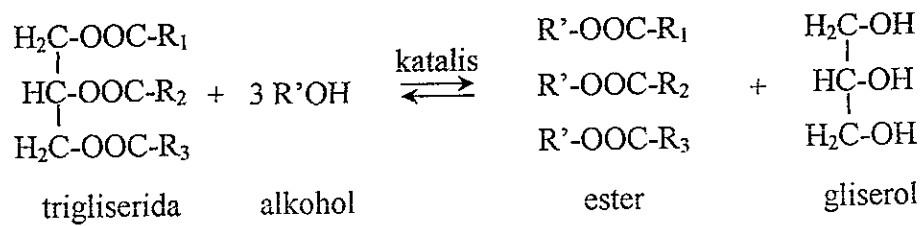
Asam lemak dapat digolongkan berdasarkan berat molekul dan derajat kejenuhannya. Keduanya akan mempengaruhi sifat-sifat kelarutannya dalam air, kemampuan asam lemak untuk menguap dan kelarutan garam-garamnya dalam alkohol dan air.

Asam lemak dengan atom karbon lebih dari dua belas tidak larut dalam air dingin maupun air panas. Asam lemak dari C₄, C₆, C₈, dan C₁₀ dapat menguap, sedangkan asam lemak C₁₂ dan C₁₄ sedikit menguap (Poedjiadi, 1994).

2.5. Transesterifikasi

Transesterifikasi (disebut juga alkoholisis) adalah reaksi suatu ester dengan alkohol membentuk alkil ester dan alkohol. Prinsip dari reaksi ini adalah dimana satu molekul alkohol menggantikan alkil dari ester sehingga membentuk ester yang baru. Suatu katalisator biasanya digunakan untuk menurunkan energi pengaktifan reaksi sehingga akan meningkatkan laju reaksi. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi setimbang yang reversibel, sehingga untuk memperbesar jumlah produk dapat dilakukan dengan menggunakan alkohol berlebih untuk menggeser kesetimbangan (Schuchardt *et al.*, 1998).

Katalisator yang digunakan untuk mempercepat reaksi transesterifikasi dapat berupa katalisator basa, asam ataupun enzim. Reaksi transesterifikasi pada trigliserida digambarkan sebagai berikut (Schuchardt *et al.*, 1998; Khan, 2002):

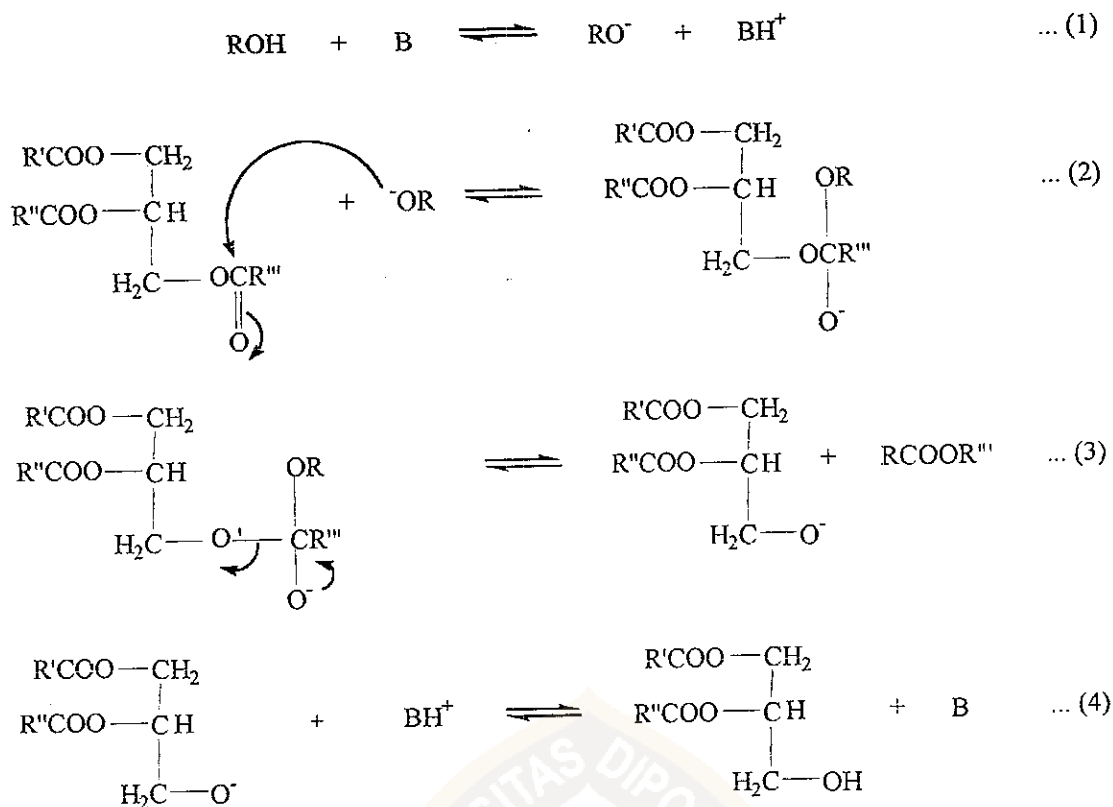


Gambar 2.4. Reaksi transesterifikasi trigliserida menggunakan alkohol

2.5.1. Transesterifikasi Dengan Katalisator Basa

Reaksi transesterifikasi lemak dan minyak dengan katalisator basa berlangsung lebih cepat daripada reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalisator asam. Katalisator basa bersifat kurang korosif bila dibandingkan dengan katalisator asam sehingga kebanyakan proses industri menggunakan katalisator basa (Schuchardt *et al.*, 1998). Katalisator basa yang biasa digunakan, antara lain natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), senyawa natrium dan kalium alkoksida, seperti natrium metoksida, etoksida, propoksida dan butoksida. NaOH merupakan katalisator alkali yang umum digunakan karena lebih efektif (Ma. *Et al.*, 1998), murah dan mudah didapatkan (Khan, 2002).

Mekanisme reaksi transesterifikasi senyawa lemak dan minyak dengan menggunakan katalisator basa dapat diungkapkan oleh gambar 2.5.



Gambar 2.5. Mekanisme reaksi transesterifikasi trigliserida dengan katalisator basa

Dari gambar 2.5. ini, basa mengabstraksi atom hidrogen pada gugus hidroksil dari alkohol sehingga merubah alkohol menjadi ion alkoksida (1). Ion alkoksida yang terbentuk tersebut merupakan nukleofil yang lebih kuat bila dibandingkan dengan molekul ROH. Nukleofil alkoksida kemudian menyerang salah satu gugus karbonil dari trigliserida dan menghasilkan zat antara tetrahedral (2). Kemudian zat antara tersebut akan berubah menjadi alkil ester dan anion digliserida (3). Berikutnya katalis akan mengalami deprotonasi dengan melepaskan atom hidrogen menghasilkan molekul digliserida dan spesies B yang aktif (4), yang kemudian akan bereaksi dengan molekul alkohol yang kedua dan terjadi siklus katalitik. Digliserida

dan monogliserida bereaksi dengan mekanisme yang sama menghasilkan campuran alkil ester dan gliserol (Schuchardt *et al.*, 1998).

2.5.2. Faktor-faktor Yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi terhadap lemak atau minyak menggunakan alkohol dipengaruhi oleh tiga faktor, yaitu:

1. Reaktan

Keberhasilan reaksi transesterifikasi sangat dipengaruhi oleh kondisi pereaksi yang digunakan. Kondisi pereaksi yang dimaksud tersebut antara lain:

a. Alkohol yang digunakan.

Alkohol merupakan salah satu pereaksi dalam reaksi transesterifikasi. Semakin panjang rantai hidrokarbon dari alkohol maka reaksi transesterifikasi akan berjalan semakin lambat karena semakin meruahnya nukleofil yang menyerang gugus karbonil dari trigliserida. Alkohol yang umum digunakan adalah alkohol rantai pendek, seperti metanol dan etanol. Metanol paling sering digunakan karena lebih murah dan merupakan alkohol dengan rantai paling pendek sehingga reaksi transesterifikasi berjalan lebih cepat (Khan, 2002).

b. Perbandingan mol alkohol terhadap trigliserida.

Perbandingan mol alkohol dan trigliserida merupakan salah satu variabel yang mempengaruhi hasil esternya. Berdasarkan persamaan stoikiometri, reaksi transesterifikasi membutuhkan 1 mol trigliserida dan 3 mol alkohol. Tetapi dibutuhkan alkohol berlebih untuk memperbesar randemen alkil ester (Schuchardt *et al.*, 1998). Menurut Fredman *et al.*, perbandingan mol metanol dengan trigliserida yang menghasilkan randemen maksimum metil ester asam

lemak adalah 6 : 1 dan penggunaan rasio mol yang lebih besar tidak menambah randemen metil ester (Ma *et al.*, 1998).

c. Kemurnian reaktan.

Keberadaan asam lemak bebas dan air yang ada dalam lemak akan mempengaruhi tingkat konversi dari lemak menjadi bentuk ester. Adanya asam lemak bebas dan air akan memberikan efek sinergis yang negatif selama reaksi (Ma *et al.*, 1998). Asam lemak bebas akan ikut bereaksi dengan katalisator basa sehingga mengurangi jumlah katalisator basa yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi (Ma *et al.*, 1998), sedangkan adanya air dapat menyebabkan reaksi hidrolisis terhadap produk transesterifikasi sehingga akan mengurangi randemen alkil ester (Schuchardt *et al.*, 1998).

2. Katalisator.

Reaksi transesterifikasi dapat terjadi tanpa bantuan katalisator, tetapi diperlukan temperatur yang sangat tinggi dan laju reaksi berjalan sangat lambat untuk mencapai reaksi yang sempurna. Selain itu, karena reaksi dilakukan pada temperatur yang tinggi mengakibatkan terjadinya peruraian dan polimerisasi pada trigliserida serta terjadi pembentukan asam lemak bebas (Sakidja dkk., 1997). Katalisator yang umum digunakan dalam reaksi transesterifikasi dapat dibedakan menjadi dua jenis, yaitu katalisator yang bersifat basa dan katalisator yang bersifat asam. Menurut Pryde *et al.*, Katalisator basa lebih efektif bila dibandingkan dengan katalisator asam (Ma *et al.*, 1998), dimana reaksi transesterifikasi menggunakan katalisator basa berlangsung sekitar 30 menit, sedangkan bila

menggunakan katalisator asam membutuhkan waktu lebih dari 3 jam untuk menyelesaikan reaksi transesterifikasi (Schuchardt *et al.*, 1998).

3. Temperatur reaksi

Temperatur reaksi merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi. Kebanyakan laju reaksi bertambah dengan naiknya temperatur. Pengamatan empiris mengemukakan bahwa banyak reaksi mempunyai konstanta laju yang mentaati persamaan Arrhenius:

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

Berdasarkan persamaan Arrhenius dapat dikemukakan bahwa dengan semakin besarnya harga temperatur (T) maka konstanta laju reaksi (*k*) juga semakin besar.

2.6. Metode Kromatografi Gas - Spektroskopi Massa (GC-MS)

Kromatografi gas (GC) merupakan salah satu metode pemisahan komponen-komponen campuran dimana cuplikan berkesetimbangan diantara dua fasa, yaitu gas sebagai fasa gerak yang membawa cuplikan dan fasa diam yang menahan cuplikan secara selektif. Syarat suatu cuplikan dapat dianalisis dengan GC adalah cuplikan atau derivatnya harus stabil secara termal pada temperatur untuk volatilitasnya. Senyawa dalam cuplikan dipisahkan berdasarkan perbedaan distribusi diantara fasa diam dengan adsorpsi maupun partisi. Perbedaan distribusi senyawa ditentukan oleh besar kecilnya massa molekul, kepolaran senyawa, titik didih dan kuat lemah interaksi dengan fasa diamnya (Sastrohamidjojo, 1991). Idealnya, masing-masing

puncak senyawa yang muncul dalam kromatogram menunjukkan satu senyawa murni (Eiceman, 2000).

Spektroskopi massa (MS) merupakan salah satu metode analisis secara kualitatif berdasarkan berat molekul dan kelimpahan fragmen ion positif dari suatu senyawa. Senyawa yang diidentifikasi harus dilewatkan spektrometer massa dalam bentuk fasa gas, selain itu juga berupa senyawa murni. Senyawa-senyawa organik ditembak dengan berkas elektron dan diubah menjadi ion-ion bermuatan positif bertenaga tinggi (ion-ion molekuler) yang dapat pecah menjadi ion-ion lebih kecil. Ion-ion molekuler, ion-ion pecahan dan ion-ion radikal pecahan dapat diketahui limpahan relatifnya berdasarkan arus yang ditimbulkan pada kolektor yang sebanding dengan massa dan muatan mereka (Sastrohamidjojo, 1991).

