

KESETIMBANGAN SISTIM PALM KERNEL OIL (PKO) - ASAM LAURAT - METANOL

Z. Helwani dan Martunus^{*)}

Abstrak

Meminimasi kandungan asam lemak bebas (asam laurat) di dalam minyak inti sawit (PKO) dapat dilakukan dengan proses ekstraksi menggunakan pelarut metanol. Penggunaan proses ekstraksi untuk keperluan tersebut memerlukan ketersediaan data kesetimbangan sistem PKO-asam laurat- metanol. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan data kesetimbangan sistem PKO-asam laurat- metanol pada suhu 30 sampai 45°C. Penentuan kondisi jenuh fasa rafinat dan ekstrak dilakukan dalam sel Smith-Bonner. Hasil penelitian menunjukkan luas daerah dua fasa akan makin mengecil dengan naiknya suhu dalam diagram sistem tiga komponen.

Kata kunci: kesetimbangan cair-cair, PKO, asam laurat, metanol.

Pendahuluan

Konversi minyak nabati menjadi metil ester dan proses hidrolisa minyak nabati merupakan jembatan penghubung industri minyak nabati dan industri oleokimia. Metil ester, sebagai salah satu produk antara (*intermediate*) industri oleokimia, memiliki peranan yang sangat penting dibanding produk antara lainnya, seperti asam lemak. Beberapa keunggulan yang dimiliki metil ester sebagai bahan baku industri oleokimia adalah kemudahan dalam penanganannya karena titik lelehnya rendah dan stabil jika disimpan pada waktu yang relatif lama karena gugus metil tidak mudah lepas dari ikatan esternya dan membutuhkan lebih sedikit energi jika difraksionasi karena titik didihnya yang relatif rendah. Selain itu, metil ester juga dapat dijadikan bahan baku berbagai produk industri oleokimia, yaitu deterjen, sabun, kosmetik, bahan makanan dan bahan bakar alternatif (*biodiesel*) (Gupta, 1998).

Salah satu minyak nabati yang dapat dijadikan sebagai bahan baku dalam pembuatan metil ester adalah PKO. PKO dapat dijadikan metil ester melalui reaksi transesterifikasi. Pembuatan metil ester dari minyak nabati dengan proses transesterifikasi telah banyak dipelajari dan dikembangkan untuk skala industri [Jeromin dkk., 1987]. Reaksi transesterifikasi umumnya menggunakan katalis, antara lain asam, logam alkali hidroksida, alkoksida dan karbonat, enzim dan basa-basa non-ionik [Schuchardt dkk., 1998]. Katalis yang banyak digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH) karena harganya yang relatif murah dan mudah dalam penanganannya.

Adanya asam lemak bebas dalam PKO dengan kadar 2% sampai 7% berat dapat menyebabkan deaktivasi katalis karena dapat mengikat ion natrium, sehingga reaksi transesterifikasi berlangsung kurang baik. Untuk menghindari deaktivasi katalis dalam proses konversi PKO menjadi metil ester, perlu

dilakukan upaya untuk meminimalkan asam lemak bebas tersebut. Menurut Trisakti [1996], asam lemak bebas dalam minyak nabati dapat diekstraksi dengan metanol. Komposisi asam lemak dalam PKO dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi asam lemak dalam PKO

Asam Lemak	Jumlah Atom C	Komposisi, %
Asam kaproat	C ₆	0,2
Asam kaprilat	C ₈	3,3
Asam kaprat	C ₁₀	3,4
Asam laurat	C ₁₂	48,2
Asam miristat	C ₁₄	16,2
Asam palmitat	C ₁₆	8,4
Asam stearat	C ₁₈	2,5
Asam oleat	C _{18:1}	15,3
Asam linoleat	C _{18:2}	2,3
Asam rachidat	C ₂₀	0,1
Asam gadoleat	C _{20:1}	0,1

Untuk meminimisasi kandungan asam lemak bebas dengan proses ekstraksi menggunakan pelarut metanol maka terlebih dahulu harus tersedia data kesetimbangan untuk sistim cair-cair tersebut. Studi tentang kesetimbangan cair-cair sistim minyak sawit dan PKO belum banyak dilakukan. Penelitian tentang ini yang sudah dilakukan adalah Helwani (1998) meneliti data kesetimbangan sistim minyak sawit-asam stearat-metanol dan PKO-asam laurat-metanol pada suhu 25°C dan 50°C. Putrawan dkk (2001) mempublikasikan data kesetimbangan untuk sistim minyak sawit-asam oleat-metanol pada suhu 40°C sampai 50°C. Dari kedua hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa pada suhu $\geq 50^\circ\text{C}$ asam lemak bebas sudah larut sempurna dalam metanol.

^{*)} Jurusan Teknik Kimia, FT, Universitas Riau
Kampus Binawidya km 12,5 Panam
Pekanbaru 28293

Penelitian sejenis untuk menentukan data kesetimbangan asam lemak bebas dalam minyak nabati menggunakan pelarut yang berbeda yaitu Rodrigues dkk. (2006). Mereka meneliti data kesetimbangan sistim minyak nabati-asam lenoleat-etanol-air pada suhu 25°C

Data kesetimbangan sistim cair-cair merupakan kunci dalam perancangan dan operasi ekstraksi cair-cair. Pada penelitian ini kami akan melengkapi data kesetimbangan sistim PKO-asam laurat-metanol yang dilakukan Helwani (1998) pada suhu 25°C dan 50°C.

Penentuan data kesetimbangan cair-cair selalu melibatkan sedikitnya tiga komponen, sebagai berikut:

1. Pelarut (S) yaitu cairan yang digunakan untuk mengekstraksi.
2. Zat terlarut (C) yaitu bahan yang dipisahkan dari bahan yang diekstraksi.
3. Pelarut asal (A) yaitu bahan yang diekstraksi setelah semua zat terlarut (C) diambil.

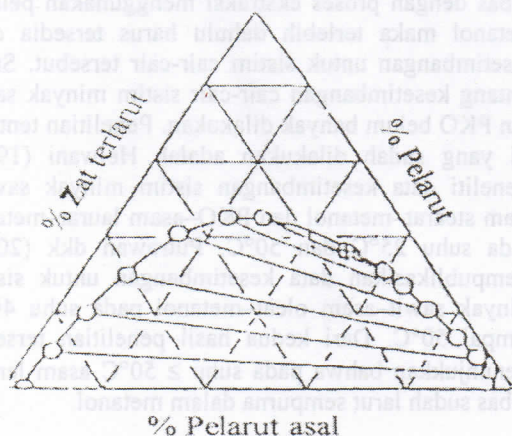
Dalam penelitian ini penentuan data kesetimbangan menggunakan metode Muller, yaitu ketiga komponen tersebut dianggap memiliki sifat-sifat interaktif biner sebagai berikut:

1. Pelarut (S) dan pelarut asal (A) hanya saling melarutkan sebagian (memiliki *miscibility gap*).
2. Pelarut asal (A) dan zat terlarut (C) dapat saling larut sempurna.
3. Pelarut (S) dan zat terlarut (C) bisa mungkin hanya saling melarutkan sebagian (memiliki *miscibility gap*) atau bisa pula saling larut sempurna.

Berdasarkan sifa-sifat interaksi biner tersebut maka ada dua tipe diagram fasa yaitu (Muller, 1980):

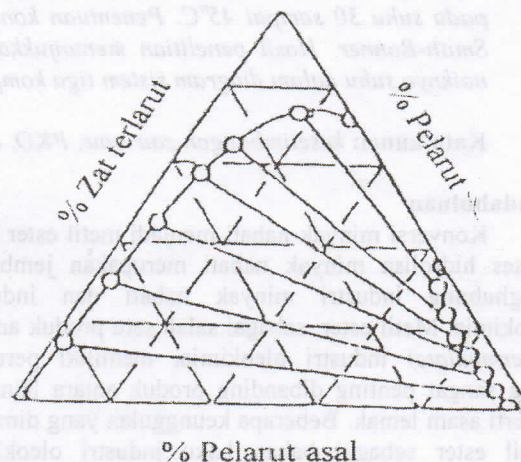
1. Diagram fasa tertutup.
2. Diagram fasa terbuka.

Diagram fasa tertutup adalah diagram yang menggambarkan kurva kesetimbangan fasa campuran terner yang salah satu sistim binernya hanya dapat saling melarutkan sebagian (memiliki *miscibility gap*), sedangkan dua sistim biner lainnya dapat saling larut sempurna. Dalam hal ini, komponen A dan S hanya saling melarutkan sebagian (memiliki *miscibility gap*) sedangkan komponen A dengan C serta komponen S dengan C dapat saling larut sempurna. Bentuk kurva kesetimbangan untuk diagram fasa tertutup ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva kesetimbangan untuk fasa tertutup

Diagram fasa terbuka adalah diagram yang menggambarkan kurva kesetimbangan fasa campuran terner dengan dua sistim binernya bersifat hanya dapat saling melarutkan sebagian (memiliki *miscibility gap*), sedangkan satu sistim biner sisanya bersifat saling bercampur sempurna. Dalam hal ini, komponen A dengan C saling larut sempurna, sedangkan komponen A dengan S dan komponen C dengan S hanya saling melarutkan sebagian (memiliki *miscibility gap*). Bentuk kurva kesetimbangan untuk diagram fasa terbuka ditampilkan pada Gambar 2.



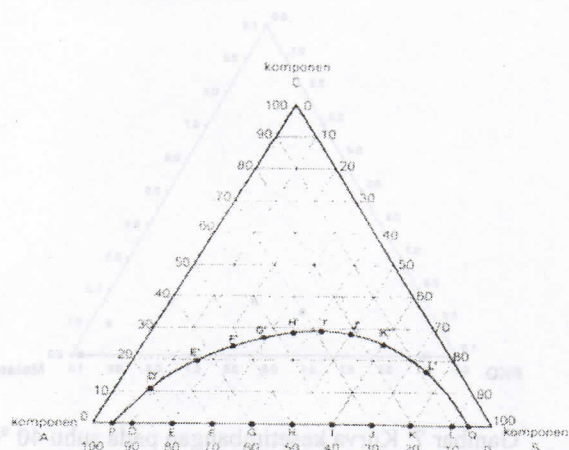
Gambar 2. Kurva kesetimbangan untuk fasa terbuka

Berdasarkan hal tersebut di atas, kriteria pemilihan suatu pelarut yang sangat penting yaitu sifat polar atau non polarnya terhadap pelarut asal (umpan) dan solut. Minyak nabati dan asam lemak bebas bersifat non polar dan metanol bersifat polar. Antara minyak nabati dan metanol hanya saling melarutkan sebagian, sedangkan minyak nabati dengan asam lemak bebas dapat saling larut sempurna. Metanol dengan asam lemak bebas dapat saling larut sempurna atau hanya dapat saling melarutkan sebagian (memiliki *miscibility gap*). Komposisi asam lemak bebas dapat dilihat pada Tabel 1. Asam lemak bebas yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam laurat (C₁₂).

Cara penentuan kurva kesetimbangan pada diagram sistim tiga komponen ini sebagai berikut (Muller, 1980):

1. Menentukan kelarutan komponen S dalam komponen A (titik P) pada Gambar 3.
 - a. Komponen A dititrasi dengan komponen S sampai terlihat kekeruhan yang menunjukkan pembentukan fasa cair yang kedua.
 - b. Jumlah komponen S yang digunakan untuk menitrasi komponen A dihitung.
2. Menentukan kelarutan komponen A dalam komponen S (titik Q).

- a. Komponen A yang sudah dititrasi pada langkah (2), dititrasi kembali hingga terlihat kekeruhan.
- b. Jumlah komponen S yang digunakan untuk menitrasi dihitung.



Gambar 3. Cara penentuan kurva kesetimbangan dengan metode Muller

3. Menentukan titik D', E', F', G', H', I', J', K', dan L'.
 - a. Komponen A dan komponen S dicampur dengan jumlah komponen A dalam campuran tersebut adalah 10%(D), 20%(E), 30%(F), 40%(G), 50%(H), 60%(I), 70%(J), 80%(K) dan 90%(L). Campuran tersebut kemudian dititrasi dengan komponen C.
 - b. Karena komponen C berwujud padat maka penentuan komposisi fasa jenuh campuran komponen A dan S dilakukan dengan menambahkan sedikit demi sedikit komponen C sampai terbentuk fasa homogen.
 - c. Setelah fasa menjadi homogen, kelebihan komponen C dalam campuran dibiarkan mengendap dan kemudian disaring.
4. Komponen C yang larut dalam campuran komponen A dan S ditentukan kadar/jumlahnya dengan cara analisis kimia klasik.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan data kesetimbangan PKO-asam laurat-metanol pada suhu 30°C sampai 45 °C.

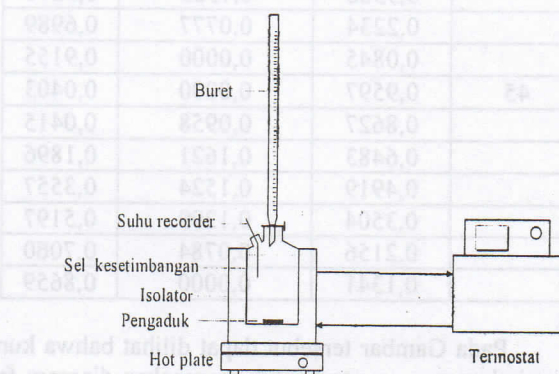
Metode Penelitian

PKO sebagai pelarut asal diperoleh dari PT. Bukit Kapur Reksa-Dumai, metanol sebagai pelarut dengan kadar 99,8% buatan Merck, asam laurat sebagai solut dari PT. Bukit Kapur Reksa-Dumai, etanol 95 % buatan Merck untuk penentuan bilangan asam dan bahan kimia untuk keperluan titrasi pada bilangan asam yaitu KOH buatan Merck dan phenolphthalein buatan Merck. Penelitian dilakukan di dalam sel kesetimbangan Smith-Bonner. Skema rangkaian alat penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.

Sebelum dilakukan penelitian kesetimbangan, terlebih dahulu ditentukan bilangan asam untuk menentukan kadar asam laurat dalam PKO. Cara analisa bilangan asam ini menggunakan metode the

American Oil Chemist Society (AOCS) Ca 5a-40 (Timms, 1985).

Mula-mula campuran biner PKO dan asam laurat sebagai fasa rafinat dengan perbandingan tertentu dimasukkan ke dalam sel kesetimbangan.



Gambar 4. Skema rangkaian alat penelitian

Menjalankan pengaduk dan mengatur suhu pada 30°C dengan mengatur tombol pada hot plate. Setelah homogen campuran tersebut dititrasi dengan metanol sebagai pelarut yang ditempatkan dalam buret. Proses titrasi dilakukan sampai fasa dalam sel kesetimbangan yang semula bening (satu fasa) sampai menjadi keruh (kondisi dua fasa) yaitu titik jenuh fasa rafinat. Dengan cara yang sama dilakukan untuk menentukan titik jenuh pada kurva sisi ekstrak. Tetapi sebagai titran digunakan PKO dan campuran methanol-asam laurat dengan perbandingan berat tertentu ditempatkan dalam sel kesetimbangan. Dengan prosedur yang sama dilakukan untuk suhu 35°C, 40°C, dan 45°C.

Hasil dan Pembahasan

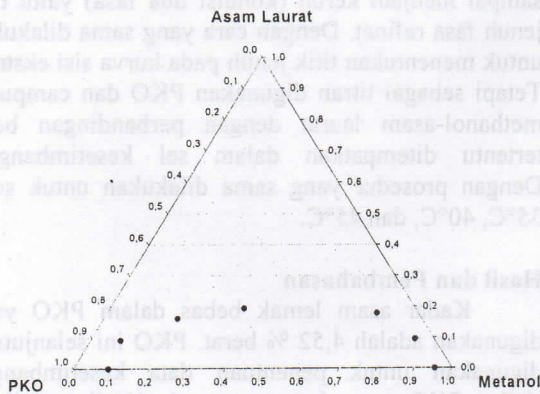
Kadar asam lemak bebas dalam PKO yang digunakan adalah 4,52 % berat. PKO ini selanjutnya digunakan untuk penentuan data kesetimbangan sistim PKO-asam laurat-metanol. Hasil penelitian dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Data kesetimbangan sistim PKO-asam laurat-metanol

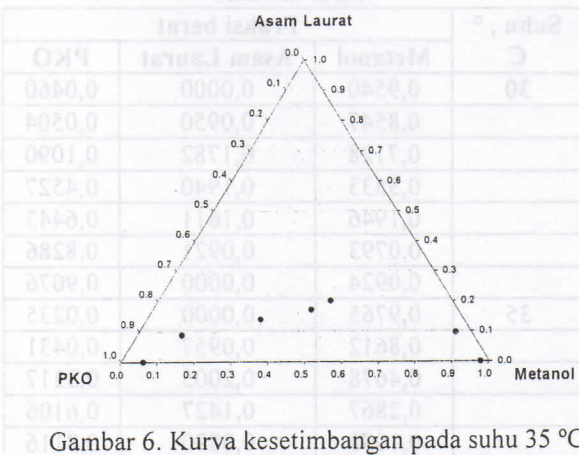
Suhu , °	Fraksi berat		
	Metanol	Asam Laurat	PKO
30	0,9540	0,0000	0,0460
	0,8547	0,0950	0,0504
	0,7128	0,1782	0,1090
	0,3533	0,1940	0,4527
	0,1946	0,1611	0,6443
35	0,0793	0,0921	0,8286
	0,0924	0,0000	0,9076
	0,9765	0,0000	0,0235
	0,8612	0,0957	0,0431
	0,4678	0,2005	0,3317
	0,2867	0,1427	0,6106
	0,1098	0,0890	0,8116

	0,0595	0,0000	0,9405
40	0,9763	0,0000	0,0237
	0,8560	0,0951	0,0489
	0,6611	0,1653	0,1736
	0,4469	0,1659	0,3872
	0,3386	0,1323	0,5291
	0,2234	0,0777	0,6989
	0,0845	0,0000	0,9155
45	0,9597	0,0000	0,0403
	0,8627	0,0958	0,0415
	0,6483	0,1621	0,1896
	0,4919	0,1524	0,3557
	0,3504	0,1299	0,5197
	0,2156	0,0784	0,7060
	0,1341	0,0000	0,8659

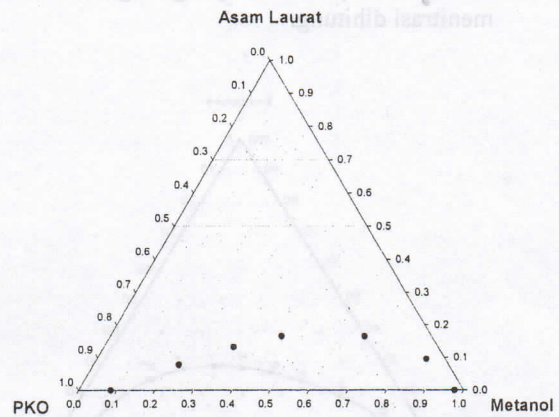
Pada Gambar tersebut dapat dilihat bahwa kurva kesetimbangan yang terbentuk merupakan diagram fasa tertutup. Hal ini menunjukkan bahwa ada dua sistim biner yang dapat saling larut sempurna dan satu sistim biner yang hanya dapat melarutkan sebagian. Dua sistim biner yang dapat saling larut sempurna adalah asam laurat-PKO dan metanol-asam laurat, sedangkan satu sistim biner yang hanya dapat saling melarutkan sebagian adalah PKO dan metanol.



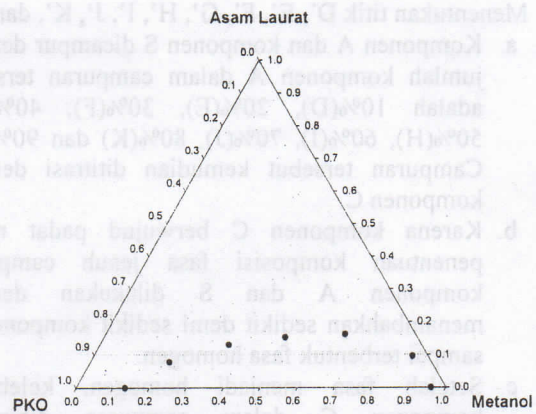
Gambar 5. Kurva kesetimbangan pada suhu 30 °C



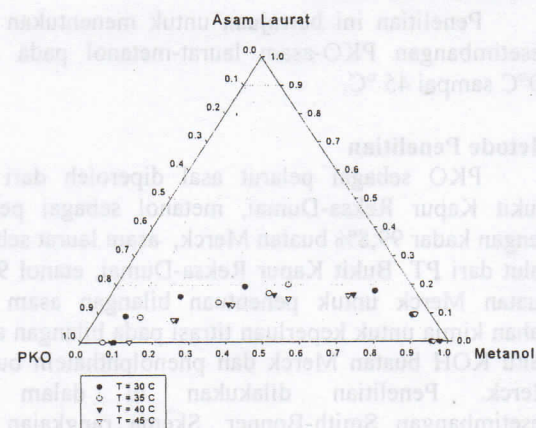
Gambar 6. Kurva kesetimbangan pada suhu 35 °C



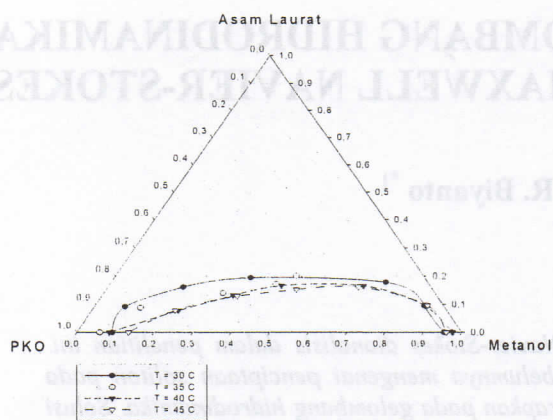
Gambar 7. Kurva kesetimbangan pada suhu 40 °C



Gambar 8. Kurva kesetimbangan pada suhu 45 °C



Gambar 9. Kurva kesetimbangan pada suhu 30-45 °C



Gambar 10. Kurva kesetimbangan pada suhu 30-45 °C

Pengaruh suhu terhadap luas daerah dua fasa

Untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap luas daerah dua fasa dapat dilihat pada Gambar 9 dan 10. Gambar tersebut memperlihatkan bahwa luas daerah dua fasa akan makin mengecil dengan naiknya suhu. Kondisi ini disebabkan pada suhu yang tinggi, campuran cenderung lebih mudah larut. Kecenderungan ini sama dengan yang terjadi pada semua sistim kesetimbangan fasa

Kondisi ini sesuai dengan penjelasan Muller (1980), yaitu solut yang berada pada sistim kesetimbangan cair-cair di bawah titik lelehnya akan mempunyai diagram fasa tertutup.

Tabel 3 menampilkan titik leleh asam laurat adalah 44,2°C, berarti pada suhu 30, 35 dan 40°C asam laurat akan berwujud padat. Sehingga sistim PKO–asam laurat–metanol pada diagram fasa tertutup.

Tabel 3. Titik leleh asam lemak [Gupta, 1998]

Asam Lemak	Titik Leleh, °C
Asam butirat	-7,9
Asam kaproat	-3,4
Asam kaprilat	16,7
Asam kaprat	31,6
Asam laurat	44,2
Asam miristat	53,9
Asam palmitat	63,1
Asam stearat	69,6
Asam oleat	16
Asam linoleat	-5,27
Asam linolenat	-11,3

Kesimpulan

Dari penelitian yang dilakukan diperoleh data kesetimbangan sistim PKO-asam laurat-metanol pada suhu 30-45 °C. Kurva kesetimbangan yang diperoleh

merupakan diagram fasa tertutup. Semakin tinggi suhu, luas daerah fasa heterogen yang terbentuk semakin kecil di dalam diagram, sistim tiga komponen.

Kontribusi penelitian ini yaitu menyediakan data kesetimbangan cair-cair untuk meminimisasi kandungan asam lemak bebas khususnya asam laurat dengan cara ekstraksi cair-cair dalam proses transesterifikasi pada industri oleokimia.

Ucapan Terima Kasih

Kami ucapkan terima kasih kepada mahasiswa kami Yusmayeni dan Ira Sofiani.

Daftar Pustaka

Gupta, R. K., (1998), *SBP Handbook of Oil Seeds, Oils, Fats and Derivates*, SBP Consultants and Engineers Pvt. Ltd., New Delhi.

Helwani, Z., (1998), “Kesetimbangan Fasa Sistim Cair-Cair Minyak Nabati–Asam Lemak Bebas–Metanol pada Suhu 25°C dan 50°C”, *Tesis MT*, ITB, Bandung.

Jeromin, L., Peukert, E., dan Wollmann, G., (1987), “Process for The Pre-Esterification of Free Fatty Acids in Fats and Oils, *US Patent, No. 4.698.186, 6 10*.

Muller, E., (1980), “Phase Equilibria and Fluid Properties in The Chemical Industry”, *Proceeding American Institute of Chemical Engineering, II*, Frankfurt, pp. 689-698.

Putrawan, IGD. A., Sylviana dan Soerawidjaja, T. H., (2001), “Ekstraksi Asam Lemak Bebas dalam Minyak Nabati dengan Metanol: Data Kesetimbangan dan Jumlah Tahap”, *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia*, ITS, Surabaya.

Rodrigues, C.E.C., Filifini, A. dan Meirelles, A.J.A., (2006), “Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2°K”, *J. Chem. Eng. Data*, 51, pp.15-21.

Schuchardt, U., Sercheli, R., dan Vargas, R. M., (1998), “Transesterification of Vegetable Oils: a Review”, *J.Braz. Chem.Soc.*, 9, pp. 199-210.

Timms, R.E., (1985), “Physical Properties of Oil and Mixture of Oils”, *Journal of The American Oil Chemist’ Society*, 62, pp. 241-248.

Trisakti, B., (1996), “Transesterifikasi Minyak Nabati dengan Metanol”, *Tesis MT*, ITB, Bandung.