TRANSFORMASI RISINOLEAT
MINYAK KASTOR
Menjadi Berbagai Senyawa yang Lebih Bermanfaat

plantaxia

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
UNIMED
THE Character Building UNIVERSITY

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
UNIMED
THE Character Building UNIVERSITY

TRANSFORMASI RISINOLEAT
MINYAK KASTOR
Menjadi Berbagai Senyawa yang Lebih Bermanfaat

Dr. Marham Sitorus, M.Si.
Dr. Wesley Hutabarat, M.Sc.
Dra. Ani Sutiani, M.Si.

plantaxia

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
THE Character Building UNIVERSITY

Transformasi Risinoleat Minyak Kastor Menjadi Berbagai Senyawa yang Lebih Bermanfaat, *oleh FDr. Marham Sitorus, M.SI., Dr. Wesley Hutabarat, M.Sc., Dra. Ani Sutiani, M.Si*
Hak Cipta © 2016 pada penulis

plantaxia

Ruko Jambusari 7A Yogyakarta 55283
Telp: 0274-889398; Fax: 0274-889057
E-mail: info@grahailmu.co.id

Hak Cipta dilindungi undang-undang. Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apa pun, secara elektronis maupun mekanis, termasuk memfotokopi, merekam, atau dengan teknik perekaman lainnya, tanpa izin tertulis dari penerbit.

ISBN:
Cetakan Pertama, tahun 2016

KATA PENGANTAR

Minyak jarak atau minyak kastor (*castor oil*) dihasilkan oleh biji tanaman jarak (*Ricinus communist* L) yang komponen utamanya adalah gliserida risinoleat (C18: [1(9) 12 –OH)] yaitu sekitar (80 – 90%). Komposisi minyak jarak yang beredar secara komersial di Medan adalah: 85,26 % risinoleat, 1,57 %), 5,64 % linoleat, 4,68 % oleat dan 1,576 % palmitat. Satu- satunya komponen minyak kastor yang tidak dikonsumsi adalah risinoleat sehingga transformasi risinoleat menjadi senyawa lain yang lebih bermanfaat khususnya untuk keperluan abat dan makanan pada prinsipnya penusahan komponen lain tidaklah mutlak, kecuali diperlukan dalam bentuk yang lebih murni.

Struktuk risinoleat mempunyai tiga gugus fungsi yaitu triester, alkena pada pada C9 dan hidroksil (-OH) pada C12. Kekhasan dari struktur risinoleat adalah gugus hidroksil sehingga transformasinya menjadi senyawa lain difokuskan pada gugus tersebut. Transformasi yang telah dilakukan oleh Tim Penelitian Kelompok Bidang Kajian Kimia Organik (KDBK) Jurusan Kimia Universitas Negeri Medan (Unimed) mulai Tahun 2006 disajikan dalam buku teks (Buku Ajar ini). Hasil ini adalah melalui penelitian kompetitif yang diselenggarakan oleh DP2M – Dikti secara bertahap melalui Skim Penelitian Dosen Muda (PDM), Penelitian Hibah Fundamental (PHF), Penelitian Hibah Disertasi Doktor (PHD) dan Penelitian Hibah Bersaing (PHB).

Transformasi risinoleat yang telah dilakukan adalah menjadi TRO (Turkey Red Oil) yang merupakan bahan dasar pembasah (*wetting agent*) tekstil, industri cat, tinta cetak, emulgator, pewarna serat kapas, penyamakan kulit dan zat aditif untuk minyak pelumas. Selanjutnya risinoleat juga telah ditransformasi menjadi sabun dengan daya surfactan yang tinggi, baik dalam bentuk sabun padatan maupu sabun transparan untuk kosmetika. Melalui reaksi polimerisasi kondensasi dengan isosianat yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan perekat alternatif untuk bahan logam dan kayu.

Produksi asam linoleat terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleac Acid)* merupakan fokus dalam transformasi ini. Melalui dehidrasi risinoleat ditransformasi menjadi asam linoleat terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleac Acid)*. Berdasarkan hasil penelitian dehidrator yang paling sesuai adalah P_2O_5 pada kondisi 175 °C (50 mm Hg), 4 jam dan 3 % (*v/w*) dehidrator. Dehidrasi risinoleat disamping menghasilkan CLA sebagai produk Markovnikov) juga menghasilkan linoleat (C 18: 2 (9,12). Untuk memaksimalkan CLA maka hasil dehidrasi (*DCO = Dehydrated Castor Oil*) diisomerisasi dengan inisiator I_2 dalam pengaruh gelombang mikro (*micro wave*).

Untuk mendapatkan CLA yang relatif murni maka hasil isomerisasi dimurnikan dengan kromatografi kolom fasa diam silikagel yang diimpregnasi dengan Perak Nitrat. Pemisahan didasarkan pada pembentukan ikatan konjugasi antara CLA dengan ion perak yang dipengaruhi jumlah ikatan rangkap dan geometri *cis – trans dari CLA*.

Secara luas CLA digunakan untuk antioksidan, maka dalam rangkaian penelitian juga dilakukan uji aktivitas antioksidannya. Uji inhibisi dilakukan dengan peredaman radikal bebas DPPH yang diukur dengan Spektrofotometer tampak. Hasil yang diperoleh relatif baik yaitu setara dengan daya inhibisi antioksidan alami (Vitamin E/α – Tokoferol) yaitu pada konsentrasi 4 % dapat menyerap radikal bebas DPPH ≈ 90%.

Tujuan jangka panjang dari rangkayan penelitian ini diharapkan akan menaikkan nilai ekonomis dari minyak kastor. Bahan dasar minyak kastor secara besar-besaran tidak sulit diperoleh, karena tanaman *Ricinus communis L.* mudah dibudidayakan dengan perswitatan lahan yang tidak

ketat dan malahan tumbuh dengan baik pada lahan-lahan marginal. Sehingga cukup prospek menjadi komoditi perkebunan. Kiranya paparan hasil penelitian tentang transformasi risinoleat minyak jarak menjadi senyawa lain yang lebih bermanfaat juga bermanfaat bagi siapa saja yang membacanya.

Tim Penulis

(Dr. Marham Sitorus, M. Si dkk)

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
UNIMED
THE Character Building UNIVERSITY

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR v
DAFTAR ISI ix
DAFTAR GAMBAR xiii
DAFTAR TABEL xvii

BAB 1 TANAMAN JARAK KEPYAR DAN MINYAK KASTOR 1
1.1 Morfologi Klasifikasi Taksonomi dan Penanaman Tanaman Jarak Kepyar 1
1.2 Komposisi Kimia Biji Jarak Kepyar 3
1.3 Transformasi Risinoleat Menjadi Senyawa Lain yang Lebih Bermanfaat 9

BAB 2 PEMBUATAN TURKEY RED OIL DAN SABUN DARI MINYAK KASTOR 13
2.1 Pembuatan *Turkey Red Oil* 13
2.2 Hasil *Turkey Red Oil* dari Sulfatasi Risinoleat Minyak Kastor 14
2.3 Produksi Sabun dari Minyak Kastor 16
2.4 Sifat Fisiko Kimia Sabun Bahan Dasar Minyak Kastor 19
2.5 Pembuatan Azeleat dari Risinoleat Minyak Kastor 22

BAB 3	**POLI URETAN DARI MINYAK KASTOR**		**25**
	3.1	Poliuretan	25
	3.2	Sintesis Poliuretan	27
	3.3	Bahan Dasar Minyak Kastor	29
	3.4	Beberapa Penelitian Pembuatan Poliuretan	31
	3.5	Hasil Poliuretan Dari Minyak Jarak	35
BAB 4	**ASAM LINOLEAT TERKONJUGASI**		**43**
	4.1	Latar Belakang	43
	4.2	Asam Linoleat Terkonjugasi	52
	4.3	Sintesa Asam Linoleat Terkonjugasi	54
	4.4	Kinetika Reaksi Kimia	58
		4.4.1 Agen Penarik Air (Dehidrator)	59
		4.4.2 Pengaruh Waktu Suhu dan Jumlah Pereaksi Terhadap Laju Reaksi	59
	4.5	Reaksi Isomerisasi	64
	4.6	Kromatografi Kolom Fasa Diam Silikagel Terimpregnasi Perak Nitrat	67
	4.7	Hasil Asam Linoleat Terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleic Acid*)	69
		4.7.1 Karekteristik dan Komposisi Komponen Minyak Jarak	69
		4.7.2 Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak	74
	4.8	Studi Jenis Dehidrator pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak	75
	4.9	Karakteristik Minyak Jarak Hasil Dehidrasi dengan Variasi Dehidrator	80
	4.10	Studi Waktu Suhu dan Jumlah Dehidrator P_4O_5 pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak	83
		4.10.1 Studi Waktu Reaksi pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan Dehidrator P_4O_5	83
		4.10.2 Studi Suhu pada Reaksi Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan Dehidrator P_4O_5	87

4.10.3 Studi Jumlah Dehidrator pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan Dehidrator P_2O_5 90
4.11 Kinetika Reaksi Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak Dengan Dehidrator P_2O_5 92
4.12 Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan P_2O_5 pada Kondisi Optimal 97
4.12.1 Analisis Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan Dehidrator P_2O_5 pada Kondisi Optimal dengan GC – MS 99
4.12.2 Analisis Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal dengan Spektrofotometer FTIR 102
4.12.3 Analisis Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal dengan Spektrofotometer Ultra Violet (UV) 104
4.13 Isomerisasi Linoleat pada Minyak Jarak Hasil Dehidrasi Menjadi Asam Linoleat Terkonjugasi (CLA) 105
4.14 Pemurnian CLA Hasil Isomerisasi Linoleat pada Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak 113
4.14.1 Analisis Komposisi CLA Hasil Pemurnian dengan Kromatografi Kolom dengan Fasa Diam Silikagel yang Diimpregnasi dengan Perak Nitrat 117
4.13.2 Analisis CLA Hasil Pemurnian dengan Kromatografi Kolom dengan Fasa Diam Silikagel yang Diimpreknasi Perak Nitrat dengan FTIR dan Spektroskopi UV 119

BAB 5 UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN ASAM LINOLET TERKONJUGASI 125
5.1 Latar Belakang 125
5.2 Pengujian Peredaman Radikal Bebas DPPH Secara Spektrofotometri Sinar Tampak (Uji Kuantitatif) 132

5.3 Hasil Pengujian Aktivitas Peredaman Radikal Bebas DPPH Secara Kualitatif (Reaksi Warna) 134
5.3.1 Hasil Penetapan Panjang Gelombang Maksimum 135
5.3.2 Hasil Penentuan Waktu Reaksi (Waktu Pengamatan) 136
5.3.3 Hasil Pengamatan Absorbansi dan Perhitungan % Peredaman Radikal Bebas DPPH Secara Spektrofotometri Sinar Tampak 137
DAFTAR PUSTAKA **141**
INDEKS **153**

-oo0oo-

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	Tanaman Jarak Kepyar (*Ricinus communis* L)	2
Gambar 1.2	Penampilan Fisik Minyak Jarak (*Castor Oil*)	4
Gambar 1.3	Kromatogram GC – MS Minyak Jarak	5
Gambar 1.4	Spektra MS [a]. Metil Ester Risinoleat dan [b] Metil Ester Linoleat	8
Gambar 1.5	Spektra FTIR Minyak Jarak	9
Gambar 1.6	Struktur Risinoleat dalam Bentuk Asam	9
Gambar 2.1	Persamaan Reaksi Sulfatasi Risinoleat Menjadi *Turkey Red Oil*	14
Gambar 2.2	A. Minyak Castor B. Minyak Kastor Hasil Sulfatasi (*Turkey Red Oil*)	15
Gambar 2.3	Reaksi Umum Penyabunan	16
Gambar 2.4	Sabun Padat dan Transparan dari Bahan Dasar Minyak Kastor	18
Gambar 2.5	Struktur Asam Azeleat	22
Gambar 2.6	Spektra FTIR Asam Risinoleat [a] dan Asam Azeleat [b]	23
Gambar 3.1	Reaksi Poliuretan 28 (Perlon U)	28
Gambar 3.2	Polimer Poliuretan dengan Berbagai Komposisi MJT & Katalis yang Bervariasi	38
Gambar 3.3	Spesimen Uji Tarik	40
Gambar 3.4	Pengaruh Komposisi MJT & Katalis terhadap Kekuatan Tarik Poliuretan	40

Gambar 3.5	Pengaruh Komposisi MJT & Katalis terhadap Perpanjangan Poliuretan	91
Gambar 4.1	Persamaan Reaksi Dehidrasi Alkohol	56
Gambar 4.2	Persamaan Reaksi Dehidrasi Risinoleat	57
Gambar 4.3	Persamaan Reaksi Isomerisasi Linoleat Menjadi CLA	57
Gambar 4.4	Diagram Energi Dehidrasi Alkohol Sekunder Mekanisme E-1)	60
Gambar 4.5	Hubungan Laju Pengurangan Konsentasi dengan Waktu	62
Gambar 4.6	Jumlah Fraksi Molekul yang Bertumbukan pada Dua Suhu yang Berbeda	62
Gambar 4.7	Hubungan Konstanta Kecepatan Reaksi dengan Suhu	63
Gambar 4.8	Penataan Ulang Sigmatropik [1,3]	65
Gambar 4.9	Kromatogram GC – MS Minyak Jarak	71
Gambar 4.10	Spektra MS [a]. Metil Ester Risinoeat dan [b]. Metil Ester Linoleat	73
Gambar 4.11	Spektra FTIR Minyak Jarak	74
Gambar 4.12	Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada 175°C, 2 %*w/w* dan 1 jam dengan Variasi Jenis Dehidrator	77
Gambar 4.13	Struktur dimer P_2O_5 dalam Bentuk Struktur Sangkar	79
Gambar 4.14	[a]. Kadar Asam Lemak Bebas (ALB/FFA), [b]. Bilangan Iodium dan [c]. Bilangan Hidroksida Minyak Jarak Hasil Dehidrasi pada Kondisi 175°C, 2 %*w/w* dan 1 Jam dengan Variasi Jenis Dehidrator	81
Gambar 4.15	Perubahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan 2 %*w/w* P_2O_5 Suhu 175°C dengan Variasi Waktu	85
Gambar 4.16	Grafik Laju Penurunan Kadar Risinoleat Lawan Waktu pada Dehidrasi Risinoleat dengan Kondisi Reaksi 2 %*w/w* P_2O_5 dan Suhu 175°C	87
Gambar 4.17	Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA an CLA Dehidrasi Risinoleat dengan 2%*w/w* P_2O_5 Waktu 1,5 jam dengan Variasi Suhu	88

Gambar 4.18	Perobahan Kadar Risinoleat pada Dehidrasi Risinoleat dengan P_2O_5 pada Suhu 200°C dan Waktu 1,5 Jam dengan Variasi Jumlah Dehidrator	91
Gambar 4.19	[a]. Grafik ln [Risinoleat] vs waktu, [b]. 1/[Risinoleat] vs Waktu dan [c]. 1/[Risinoleat]2 vs Waktu [C] Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan 2% (*w/w*) P_2O_5 pada Suhu 175°C	95
Gambar 4.20	Mekanisme Dehidrasi Risinoleat dengan Dehidrator P_2O_5	96
Gambar 4.21	Mekanisme Aktivasi Gugus Hidroksi oleh P_2O_5	96
Gambar 4.22	Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan P_2O_5 pada Kondisi Suhu (200° C) dan Jumlah Dehidrator Optimal (3 %) dengan Variasi Waktu	98
Gambar 4.23	Kromatogram GC – MS [a]. Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal 4 jam, 3 % *w/w* , P_2O_5, 200oC dan [b]. standar CLA	99
Gambar 4.24	Spektra MS Metil Ester Linoleat Terkonjugasi (9,11 – CLA)	102
Gambar 4.25	Spektra FTIR [a] Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal (4 Jam, 3 % *w/w* P2O5 dan 200oC) dan [b]. Standar CLA	103
Gambar 4.26	Spektra UV [a] CLA Standar dan [b]. Hasil Dehidrasi pada Kondisi Optimal (200°C, 3 % *w/w* dan 4 Jam)	104
Gambar 4.27	Mekanisme Isomerisasi Melalui Perpindahan Ikatan Rangkap dengan Katalis Basa	106
Gambar 4.28a	Kromatogram Linoleat Terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleic Acid*) Standar	108
Gambar 4.28b	Kromatogram Minyak Jarak Hasil Dehidrasi (DCO = *Dehydrated Castor Oil*) Sebelum Dehidrasi	108
Gambar 4.28c	Kromatogram Hasil Isomerisasi Linoleat Dalam DCO Menjadi CLA dengan NaOH dalam n-butanol	109

Gambar 4.28d	Kromatogram Hasil Isomerisasi Linoleat dalam DCO Menjadi CLA dengan Pengaruh Microwave Inisiator Iodium	109
Gambar 4.28e	Kromatogram Hasil Isomerisasi Linoleat dalam DCO Menjadi CLA dengan NaOH Tanpa Pelarut	110
Gambar 4.29	Mekanisme Pergeseran Hidrogen Sigmatropik [1, 3]	112
Gambar 4.30	Komposisi Risinoleat dan Linoleat dan CLA Hasil Pemurnian dengan Kromatografi Kolom Silikagel yang Diimpregnasi Perak Nitrat	116
Gambar 4.31	Kromatogram GS – MS [a] Standar CLA dan [b]. Hasil Pemurnian CLA Paling Optimal Eluen Heksan : Aseton 95 : 5 (v/v)	117
Gambar 4.32	Spektra FTIR [a]. CLA Standar dan [b]. Hasil Pemisahan dengan Perbandingan Eluen Heksana aseton 95 : 5 (v/v)	120
Gambar 4.33	Spektra UV [a]. CLA Standar dan [b]. Hasil Pemurnian dengan Perbandingan Eluen Heksana : Aseton = 95 : 5 (v/v)	122
Gambar 5.1	Reaksi DPPH dengan Antioksidan	131
Gambar 5.2	Kurva Standar Daya Inhibisi Antioksidan dengan DPPH	133
Gambar 5.3	Hasil Pengujian Peredaman Radikal Bebas DPPH Secara Kualitatif (Reaksi Warna) Ekstrak Etanol Minyak Jarak	134
Gambar 5.4	Hasil Penentuan Panjang Gelombang Maksimum	136
Gambar 5.5	Absorbansi α-Tokoferol dan CLA Hasil Sintesis dengan Metode DPPH Secara Spektrofotometri Sinar Tampak	138

-oo0oo-

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1	Kompoisi Kimia Daging (Kernel) Biji Jarak Kepyar	3
Tabel 1.2	Karakteristik Fisika dan Kimia Minyak Jarak	4
Tabel 1.3	Komposisi Minyak Jarak yang Digunakan untuk Bahan Dasar Dehidrasi Risinoleat	5
Tabel 1.4	Berbagai Transformasi Gugus Fungsional Risinoleat Minyak Kastor	10
Tabel 2.1	Karakteristik Minyak Kastor dan Hasil Sufatasi (*Turkey Red Oil*)	15
Tabel 2.2	Sifat Fisiko Kimia dari Bahan Dasar Minyak Kastor	19
Tabel 3.1	Sifat Fisika dan Kimia Minyak Biji Jarak Standar	30
Tabel 3.2	Data Hasil Karakterisasi Sifat Fisika dan Sifat Kimia Bahan Dasar Minyak Jarak	35
Tabel 3.3	Data Hasil Karakterisasi Sifat Fisika dan Sifat Kimia Minyak Jarak Teralkoholisis dengan Variasi Etanol & Katalis Asam	37
Tabel 3.4	Data Kekuatan Tarik dan Perpanjangan dari Poliuretan	39
Tabel 4.1	Karakteristik Fisika dan Kimia Minyak Jarak	70
Tabel 4.2	Kadar Risinoleat dan Linoleat Minyak Jarak Sampela	70
Tabel 4.3	Komposisi Minyak Jarak yang Digunakan untuk Bahan Dasar Dehidrasi Risinoleat	72 72

Tabel 4.4	Perubahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Suhu 175°C 2 % (w/w) dan 1 Jam dengan Variasi Jenis Dehidrator	76
Tabel 4.5	Karakteristik Minyak Jarak Hasil Dehidrasi pada Kondidi 175°, 2 %w/w dan 1 Jam dengan Variasi Jenis Dehidrator	81
Tabel 4.6	Perubahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat pada Kondisi 2 % w/w P_2O_5 dan 175°C dengan Variasi Waktu	84
Tabel 4.7	Perubahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan 2 % w/w P_2O_5 dengan Waktu Reaksi 1,5 Jam dengan Variasi Suhu	88
Tabel 4.8	Perubahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan P_2O_5 pada Suhu 200° C dengan Waktu 1,5 Jam dengan Variasi Jumlah Dehidrator	91
Tabel 4.9	Perhitungan Laju Pengurangan [Risinoleat], 1/[Risinoleat] dan 1/[Risinoleat]2 Terhadap Waktu Dehidrasi Risinoleat pada 175°C dan 2% (w/w) P_2O_5	94
Tabel 4.10	Perubahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan P_2O_5 pada Kondisi Suhu (200° C) dan Jumlah Dehidrator Optimal (3 %) dengan Variasi Waktu	97
Tabel 4.11	Komposisi Komponen Penyusun CLA Standar	100
Tabel 4.12	Komposisi Hasil Dehidhidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal (4 Jam, 3 % w/w P_2O_5 dan 200°C)	101
Tabel 4.13	Komposisi dari CLA Standar, DCO Sebelum Isomerisasi dan Hasil Isomerisasi dengan cara KOH Pelarut n-butanol, KOH Tanpa Pelarut dan Terinbas Minowave	111
Tabel 4.14	Komposisi Risinoleat dan Linoleat dan CLA Hasil Pemurnian dengan Kromatografi Kolom Silika Gel yang Diimpregnasi Dengan Perak Nitrat	115
Tabel 4.15	Komposisi Hasil Pemurnian CLA dengan Kromatogtafi Kolom Silikagel Terimpregnasi Perak Nitrat dengan Eluen Heksana : Aseton 95 : 5 (v/v).	118

Tabel 5.1 Hasil Peredaman Terhadap Waktu 137
Tabel 5.2 Absorbansi α-Tokoferol dan CLA Hasil Sintesis dengan Metode DPPH dengan Secara Spektrofotometri Sinar Tampak 137

-ooOoo-

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
UNIMED
THE Character Building UNIVERSITY

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
UNIMED
THE Character Building UNIVERSITY

BAB 1

TANAMAN JARAK KEPYAR DAN MINYAK KASTOR

1.1 MORFOLOGI KLASIFIKASI TAKSONOMI DAN PENANAMAN TANAMAN JARAK KEPYAR

Tanaman jarak (*Ricinus communis*) adalah merupakan tanaman liar dan biasa terdapat di hutan, tanah kosong, di daerah pantai bahkan daerah marginal, namun saat ini sudah dibudidayakan sebagai komoditi perkebunan. Klasifikasi tanaman ini adalah perdu, memiliki daun tunggal menjari antara 7 – 9 dengan diameter 10 – 40 cm. Tumbuhan ini merupakan spesies tanaman Euphorbace dan tergolong dalam *genus* Ricinus dengan *subtribe* Ricinareae. Sebutan tanaman jarak di Indonesia berbeda-beda setiap daerah, misalkan di Jawa Barat disebut Kaliki, di Sumatera dikenal dengan nama Dulang (Tanah Karo)dan ada juga yang menyebutnya Gloah dan di Madura disebut Kalek. Nama umum atau dagang adalah Jarak Kepyar yang secara taksonomi tumbuhan Ricinus communis L diklasifikasikan sebagai berikut.

Divisi	: Spermatophyta
Subdivisi	: Angiospermae
Kelas	: Dicotyledonae
Sub Kelas	: Rosidae
Ordo	: Euphorbiaceae
Genus	: Ricinus
Species	: *Ricinus communis* L

Secara morfologi tanaman jarak memiliki batang berbentuk bulat licin, berongga, berbuku-buku jelas, dengan tanda bekas daun yang lepas. Warna tumbuhan adalah hijau bersemburat merah, sedangkan daunnya tumbuh berselang-seling berbentuk bulat. Tanaman jarak kepyar merupakan tanaman tahunan yang hidup baik di daerah tropis maupun subtropis dengan ketinggian 0 – 800 m di atas permukaan laut dengan penampakan tanaman jarak adalah pada Gambar 1.1.

Gambar 1.1 *Tanaman Jarak Kepyar (Ricinus comunis L)*

Penanaman jarak kepyar dilakukan dengan cara menusukkan biji 2-3 buah pada lubang dengan kedalaman sekitar 3 cm pada tanah yang telah digembburkan dan diratakan. Sebaiknya penanaman dilakukan pada akhir musim penghujan untuk menjaga agar pada saat pembungaan tidak terkena hujan yang dapat mengakibatkan gugurnya bunga. Untuk mempercepat perkembangan dan pertumbuhan biji secara serentak, maka sebelum ditanam biji direndam sekitar 24 jam.

I.2 KOMPOSISI KIMIA BIJI JARAK KEPYAR

Panen jarak kepyar dilakukan pada saat buah jarak kepyar sudah mulai tua, yang ditandai dengan kulit buah yang mulai mengering. Waktu panen harus tepat sebab keterlambatan akan mengakibatkan pecahnya kulit biji dan biji akan terlepas keluar. Buah yang masih berkulit kemudian dijemur selama 3 hari dan kuliat buah akan pecah dengan sendirinya. Biji-biji yang diperoleh dijemur kembali sampai kering kemudian disimpan. Setiap hektar tanaman jarak kepyar dapat menghasilkan 6-8 kwintal biji kering dan produktivitas tanaman jarak adalah 6 – 9 bulan.

Komposisi kimia biji jarak yang mempakan 75 % kernel (daging biji) dan 25 % kulit sepert adalah pada tabel 1.1.

Tabel 1.1 *Kompaisi Kimia Daging (Kernel) Biji Jarak Kepyar*

Komponen Kimia	Persentase (%)
Minyak	54
Karbohidrat	13
Serat	12.5
Abu	2.5
Protein	18

Kadar minyak kastor (*castor oil*) dengan penampilan fisik seperti Gambar 1.2 dari daging biji tanaman jarak berdasarkan tabel 1. 1 adalah sekitar 54 % dengan karakteristik minyak jarak komersial adalah seperti tabel 1. 2 (Sitorus, 2011).

Gambar 1.2 *Penampilan Fisik Minyak Jarak (Castor Oil)*

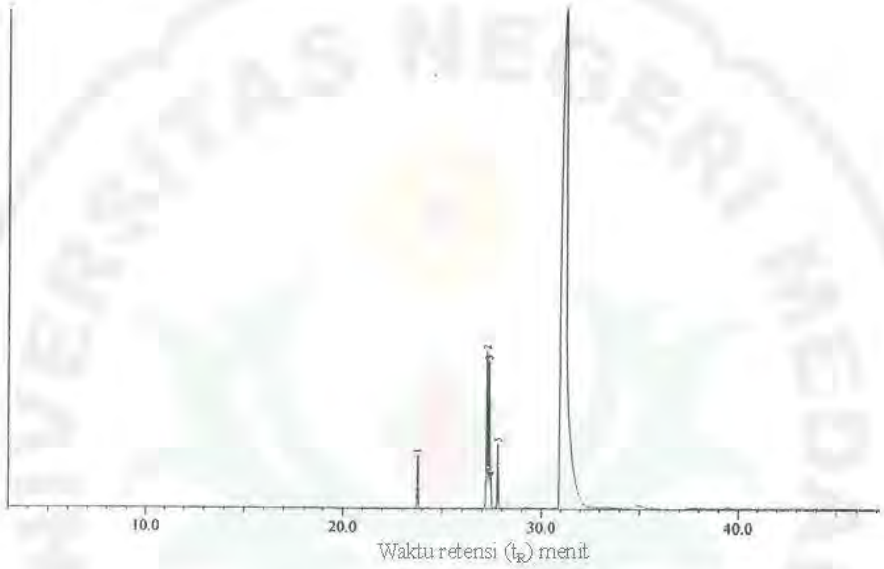
Tabel 1.2 *Karakteristik Fisika dan Kimia Minyak Jarak*

Karakteristik Kimia dan Fisika	Pengukuran[a]	SNI[b]
1. Berat jenis (g/mL)	0,9559	0,957 – 0,963
2. Kadar asam lemak bebas (ALB/FFA = free fatty acid) (%)	1,4430	Maksimum 2 %
3. Bilangan Iodium (mg/g)	82,590	81 – 91
4. Bilangan Hidroksida (mg/g)	165,21	161 - 169

a. Besaran adalah hasil rata-rata empat minyak jarak
b. Data berdasarkan data SNI , 1990(DSN : 01 – 1904 – 1990)

Semua parameter data karakteristik minyak jarak pada tabel 1.3 memenuhi kriteria yang dipersyaratkan oleh SNI.

Kadar risinoleat standar berdasarkan SNI yang dianalisis GC adalah (80 - 90 %) dan kadar linoleat adalah (4 – 6 %). Komposisi komponen utama minyak jarak secara komersial yang dianalisis dengan GC-MS dengan kromatogram pada Gambar 1.2 dan komposis kimia pada tabel 1.3 (Sitorus, 2006).



Gambar 1.3 *Kromatogram GC – MS Minyak Jarak*

Berdasarkan hasil interpretasi terhadap spektra MS, maka komposisi dari minyak jarak adalah seperti tabel 1.3 berikut.

Tabel 1.3 *Komposisi Minyak Jarak yang Digunakan untuk Bahan Dasar Dehidrasi Risinoleat*

No Puncak	Waktu retensi t_R= menit	Kadar (%)[a)]	Komponen
1	23,772	1,57	Palmitat [(C16:0)][b]
2	27,224	5,64	Linoleat [C18:2(9,12)
3	27,301	4,68	Oleat [(C18: 1(9)]
6	31,265	85,26	Risinoleat [C18: 2 (9, 12-OH)]

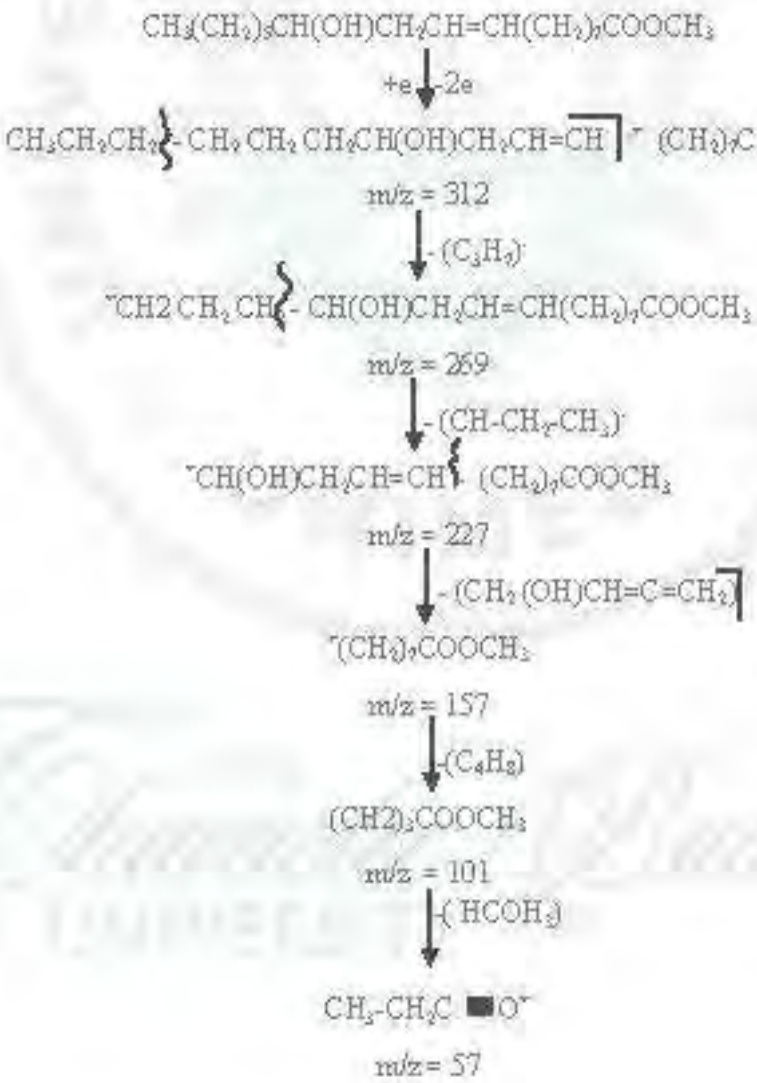
a. Relatif terhadap luas puncak
b. Notasi asam lemak

Bedasarkan data tabel 1.3, maka komposisi penyusun minyak jarak kepyar komersial adalah: 1, 57 % palmitat, **5,64 %** linoleat, 4,86 % oleat dan **85,26 %** risinoleat. Bila dibandingkan data antara nalisis antara GC – MS dan GC maka baik kadar risinoleat maupun linoleat terdapat

perbedaan kadar yang disebabkan perbedaan sensitivitas, spesifikasi alat dan kondisi analisis yang digunakan.

Pola fragmentasi dua komponen yang terlibat pada dehidrasi yaitu risinoleat memunculkan puncak – puncak dengan (m/e) adalah 312 (M^+ sebagai puncak molekular), 266, 227,157, 101 dan 57 dengan usulan fragmentasi sebagai berikut (Sitorus, 2011).

a. Pola fragmentasi metil ester risinoleat



b. Pola fragmentasi metil ester linoleat

$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3$

$\downarrow$ +e -2e

$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3]^{+\cdot}$

m/z = 294

$\downarrow$ $-(CH_3\text{-}OH)$

$CH_3(CH_2)_4CH\text{-}CH_2CH\text{-}CH{=}CH(CH_2)_6CH{=}C{=}O^{+\cdot}$

m/z = 262

$\downarrow$ $-(CH\ C{=}O)$

$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_4CH{=}CH_2]^{+\cdot}$

m/e = 220

$\downarrow$ $-(C_2H_6)$

$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CHCHCH{=}CH_2]^{+\cdot}$

m/z = 178

$\downarrow$ $-(C_2H_4)$

$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}C{=}CH_2]^{+\cdot}$

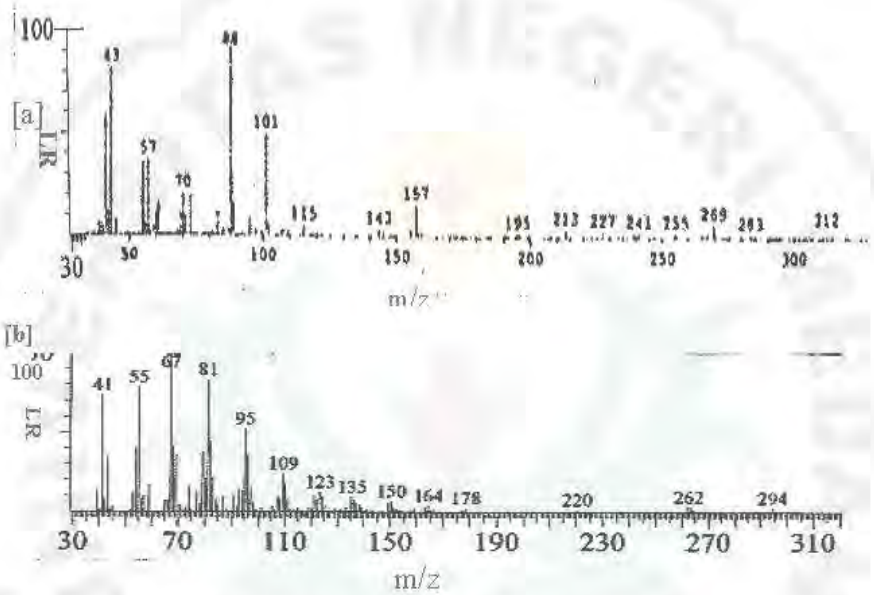
m/z = 150

$\downarrow$ $-(C_6H11)$

$CH_3CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^{+}$

m/z 67 (puncak dasar)

Selanjutnya pola fragmentasi linoleat memunculkan puncak-puncak dengan m/e adalah 294 ($M^{+\cdot}$ sebagai puncak molekular), 262, 220, 178, 150 dan 67 (puncak dasar) (spektra MS pada Gambar 1. 3).

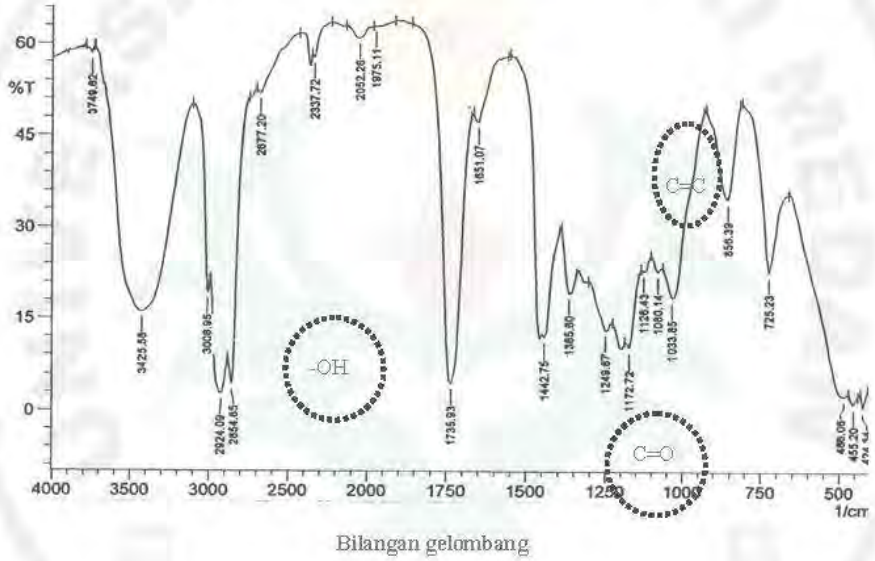


Gambar 1.4 *Spektra MS [a]. Metil Ester Risinoeat dan [b]. Metil Ester Linoleat*

Analisis komposisi minyak jarak dilakukan dalam bentuk metil ester asam lemak (*FAME = fatty acid methyl esthers*). Analisis lemak harus dalam bentuk derivatisasi untuk menurunkan titik didih sehingga sesuai untuk dianalisis dengan baik dengan GC maupun GC – MS. Metode derivatisasi pembentukan FAME yang dilakukan adalah suatu modifakasi yang lebih efektif yaitu menggunakan Na-metoksi 1% yang dibuat dari logam Na dengan metanol. Pada prinsipnya metode ini bukanlah merupakan sesuatu yang baru, namun jarang digunakan karena logam Na yang relatif mahal dan bersifat ekspolisip bila berinteraksi dengan uap air. Keunggulan metode ini adalah tidak terjadi reaksi samping penyabunan seperti yang umum terjadi apabila menggunakan NaOH atau KOH dalam metanol, namun harus ditangani dengan hati-hati (Brahmana, 1989 dan Barus, 2009).

Gugus fungsional utama minyak jarak dianalisis dengan spektrofotometer FTIR dengan spektra pada gambar 1.4. Serapan gugus fungsional utama komponen risinoleat yang terlibat dalam dehidrasi ada

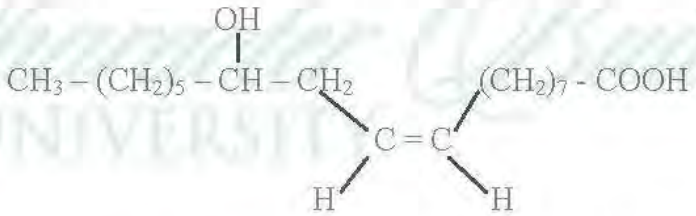
dua yaitu rentangan gugus –OH yang spesifik dengan intesitas kuat dan lebar pada 3425,58 cm^{-1} dengan area 332,651 mm^2 dan rentangan gugus alkena (C = C) pada pita 1651,07 cm^{-1}, sedangkan gugus karbonil (C=O) pada pita 1735,93 cm^{-1} tidak terlibat dalam reaksi.



Gambar 1.5 *Spektra FTIR Minyak Jarak*

1.3 TRANSFORMASI RISINOLEAT MENJADI SENYAWA LAIN YANG LEBIH BERMANFAAT

Risinoleat adalah merupakan komponen utama minyak kastor yang kadarnya dapat mencapai 80 – 90 %. Struktur kimia asam risinoleat adalah C18 dengan nama ilmiah Asam 12-hidroksi – 9. Cis oktadekanoat dengan struktur dalam bentuk asam adalah pada gambar 1.5.



Gambar 1.6 *Struktur Risinoleat dalam Bentuk Asam*

Minyak castor telah lama dikenal sebagai bahan baku dalam berbagai industri khususnya industri farmasi dan kosmetik. Secara alami risinoleat adalah dalam bentuk trigliserida (gliserida) dengan tiga gugus fungsi utama yang dapat ditransformasi menjadi berbagai senyawa lain yang lebih bermanfaat. Ketiga gugus fungsional tersebut adalah alkena (C=C) pada C9, hidroksi (-OH) pada C12 dan tiga gugus ester (trigliserida). Berdasarkan kajian organik sintesis, maka ketiga gugus fungsional tersebut dapat ditrasformasi menjadi berbagai senyawa lain yang lebih bermanfaat seperti tabel 1.4.

Tabel 1.4 *Berbagai Transformasi Gugus Fungsional Risinoleat Minyak Kastor*

Gugus Fungsi	Jenis Reaksi	Reaktan	Jenis Produk
Gugus Ester	Hidrolisis	Asam, Enzim atau Katalis	Asam lemak, Gliserol
	Esterifikasi	Alkohol monohidrat	Ester
	Alkoholisis	Gliserol, Glikol, Pentaerytrol	Monogliserida, Digliserida, Monoglikol
	Safonifikasi	Alkali, Logam + Alkali Logam	Sabut larut dan tidak larut
	Reduksi	Reduksi Na	Fatty Alkohol
	Amidasi	Alkil amina, Alkanolamin	Garam Amida, Amida
	Halogenasi	$SOCl_2$	Asam lemak halogenasi
Ikatan Rangkap	Oksidasi/ Polimerisasi	Kalor dan Oksigen	Minyak polimerisasi
	Hidrogenasi	Hidrogen (Tekanan Tinggi)	Hidroksi Stearat
	Epoksidasi	H_2O_2	Minyak Epoksida
	Halogenasi	Cl_2, Br_2, I_2	Minyak halogen
	Adisi	S-Asam maleat	Minyak polimer
	Sulfonasi	H_2SO_4	Minyak Sulfonat

Tabel 1.4 *Berbagai Transformasi Gugus Fungsional Risinolea Minyak Kastor (Lanjutan)*

Gugus Fungsi	Jenis Reaksi	Reaktan	Jenis Produk
Gugus Hidroksida	Dehidrasi, Destilasi, Hidrolisis	Katalis + Kalor	*Dehydorted Castor Oil*, Asam Oktadekanoat
	Caustic Fusion	NaOH	Asam sebasat, Kapril alkohol
	Pirolisis	Kalor Tinggi	Asam Undesilenat, Heptaldehid
	Halogenasi	PCl_3, $POCl_3$	Halogen Castor Oil
	Alkoksilasi	Etilen atau Propilen Oksida	Alkoksilasi Castor Oil
	Esterifikasi	Asetat, Phosphat, Maleat, Phatalat Anhidrida	Alkil dan Aril Ester, Ester Phosphat
	Sulfotasi	H_2SO_4	Turkey Red Oil
	Urethan	Isosianat	Polimer Uretan

Sumber: Jayani 2003

-ooOoo-

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
UNIMED
THE Character Building UNIVERSITY

BAB 2

PEMBUATAN *TURKEY RED OIL* DAN SABUN DARI MINYAK KASTOR

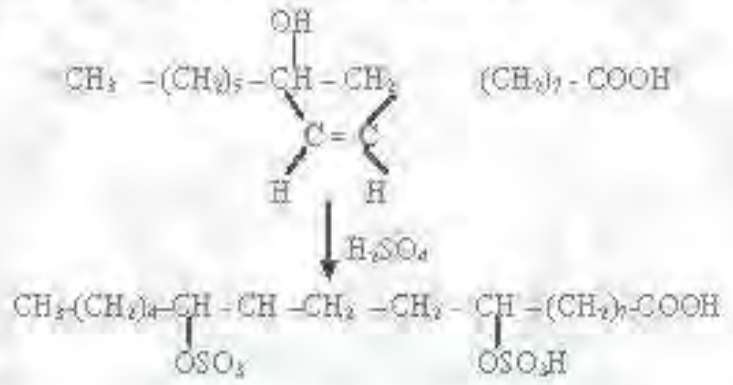
2.1 PEMBUATAN *TURKEY RED OIL*

Transformasi risinoleat menjadi *Turkey Red Oil* adalah mereaksikan dua gugus fungsi risinoleat secara simultan yaitu alkena dan alkohol melalui reaksi sulfatasi menghasilkan produk tersulfatasi yang lebih bermanfaat dibandingkan dengan minyak jaraknya. Produk sulfatasinya dikenal dengan nama komersial *Turkey Red Oil (TRO)* yang luas penggunaannya sebagai pembasah (*wetting agent*) tekstil, industri cat, tinta cetak bahan pengemulsi, campuran untuk pewarna serat kapas, bahan penyamakan kulit dan campuran minyak pelumas.

Persamaan reaksi sulfatasi risinoleat dalam bentuk asam lemak adalah seperti Gambar 2.1.

Reaksi sulfatasi tidak membutuhkan suhu yang tinggi untuk mencegah terjadinya oksidasi alkena maupun hidroksi menjadi keton, sehingga optimasi suhu dilakukan pada interval suhu kamar hingga 50°C. *Turkey Red Oil* yang dihasilkan ditentukan karakteristiknya yaitu: bilangan Iodium, asam lemak bebas, bilangan hidroksida dan

karakterisasi gugus fungsional dengan FTIR spektroskopi yang dilakukan untuk mendukung verifikasi produk *Turkey Red Oil* (*TRO*) yang didasarkan pada adanya transformasi gugus fungsional.



Gambar 2.1 *Persamaan Reaksi Sulfatasi Risinoleat Menjadi Turkey Red Oil.*

2.2 HASIL TURKEY RED OIL DARI SUFATASI RISINOLEAT MINYAK KASTOR

Reaksi sulfatasi dilakukan dengan rasbah Asam sulfat 98% adalah 15 % terhadap minyak jarak. Variasi suhu yang dilakukan adalah 25, 35 dan 45°C sambil diaduk dengan pengaduk magnet dalam reaktor refluks. Waktu optimal diamati berdasarkan penampilan fisik khususnya kekentalan dan warna yang tidak berobah lagi selama 3 jam. Berdasarkan perbandingan penampilan fisik antara minyak jarak dan ketiga hasil sulfatasi, maka suhu yang paling optimal adalah 35°C. Pada suhu 35°C dengan reaksi 3 jam diperoleh hasil warna merah yang dan transparan dan kekentalan yang relatif tinggi sebagai ciri khas *Turkey Red Oil* (Sumangat *et. al*, 1999; Akpan *et. al*, 2006 dan Sitorus dan Sinaga, 2007). Hasil karakterisasi parameter bilangan Iodium, asam lemak bebas (ALB/FFA (*Free Fatty Acid*) adalah seperti tabel 2.1. (Sitorus *et. al* 2007 dan 2008).

Tabel 2.1 *Karakteristik Minyak Kastor dan Hasil Sufatasi (Turkey Red Oil)*

Parameter	Kastor Oil	Hasil Sulfatasi (TRO)
Bilangan Iodium (mg/g)	49,86	17,98
ALB/FFA (%)	1,86	1,88
Bilangan Hidroksida (mg/g)	28,27	17,75

Data karakterisasi tabel 2.1 menunjukkan terjadi penurunan dari bilangan Iodium dari 49,86 mg/g menjadi 17,98 mg/g dan bilangan hidroksida dari 28,27 mg/g menjadi 17,75 mg/g yang mengindikasikan terjadi transformasi gugus alkena dan hidroksi pada hasil sulfatasi yaitu *Turkey Red Oil* (lihat persamaan reaksi sulfatasi risinoleat). Selanjutnya kadar asam lemak bebas (FFA/ALB) baik pada minyak kastor maupun hasil sulfatasi relatif konstan yang mengindikasikan bahwa tidak tejadi reaksi oksidasi baik terhadap alkena, maupun terhadap hidroksi. Penampakan fisik dari *Turkey Red Oil* yang dihasilkan dari sulfatasi minyak kastor adalah seperti Gambar 2.1.

A B

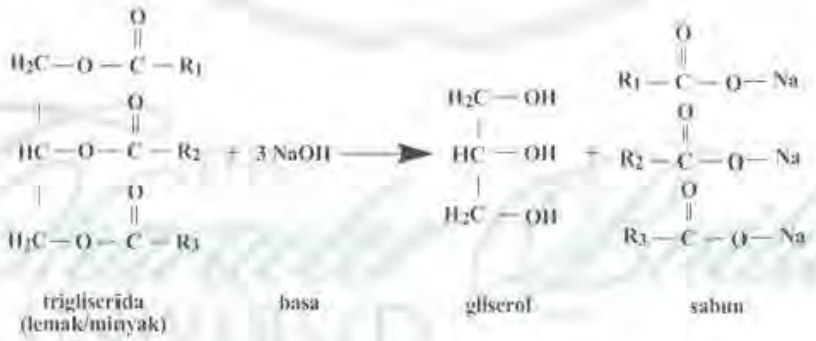
Gambar 2.2 *A. Minyak Castor B. Minyak Kastor Hasil Sulfatasi (Turkey Red Oil)*

Secara fisik minyak kastor adalah berwarna kuning jernih, sedangkan *Turkey Red Oil* (TRO) adalah merah bening.

2.3 PRODUKSI SABUN DARI MINYAK KASTOR

Sabun adalah merupakan senyawa aktif muka (surfaktan), yang terdiri dari dua gugus (amfifilik) yaitu lifofilik (medium pendispersi organik atau hidrokarbon dan sisi yang lain adalah hidrofilik (medium pendispersi adalah air) (Bird, 1987). Sabun alami dibuat dengan mereaksikan grliserida (lemak) dengan alkali yang umum adalah NaOH atau KOH pada suhu 80 – 100°C yang dikenal dengan reaksi penyabunan (safonifikasi). Gliserida atau lemak akan terhidrolisis menjadi gliserol dan sabun mentah. Secara tradisional logam alkali diperoleh dari pembakaran tumbuhan seperti arang kayu dan abu sekam dan seluruh lemak baik nabati maupun hewani dapat dugunakan untuk pembuatan sabun.

Minyak castor adalah suatu gliserida yang komponen utamanya adalah risinoleat sekitar (80 – 90%), dengan struktur yang spesifik yaitu disamping mempunyai ketidakjenuhan pada C9 juga mempunyai gugus hidroksida pada C12 dengan notasi **C18 : 1 (9, 12-OH).** Dengan demikian sabunnya akan lebih polar bila dibandingkan dengan sabun lemak lainnya yang berbasis gliserida, karena mempunyai dua gugus hidrofilik yaitu pada garam terhidrolisisnya dan pada gugus hidroksidanya. Secara umum reaksi penyabunan dengan mereaksikan KOH terhadap gliserida adalah Gambar 2.1.



Gambar 2.3 *Reaksi Umum Penyabunan*

Lemak yang umum digunakan untuk pembuatan sabun adalah palmitat atau stearat, namun di industri minyak tidak jenuh tidak digunakan dalam pembuatan sabun akan tetapi terlebih dahulu dijenuhkan denga cara hidrogenasi katalitik dengan katalis heterogen seperti Platina (Pt) atau Nikel (Ni). Molekul sabun dengan struktur umum RCOONa/K terdiri dari rantai hidrokarbon (hidrofobik) yang panjang dan gugus ionik yang sangat polar (hidrofilik). Bagian hidrokarbon akan larut dalam lemak dan minyak sedangkan bagian polar akan larut dalam air. Dengan demikian bila sabun dikocok dalam air akan mengandung agregat molekul sabun yang disebut misel (Hart, 2003).

Sabun digunakan untuk membersihkan kotoran dari permukaan bahan yang dibersihkan seperti kulit, lantai, pakaian dan peralatan rumah tangga. Bagian hidrofobik akan membersihkan pelarut organik seperti lemak dan protein sedangkan bagian hidrofilik akan membersihkan mineral anorganik, pigmen, karbon dan karat besi. Sabun dapat menghilangkan kotoran dari permukaan yang dihilangkan dengan cara:

a. Mereduksi atau menurunkan tegangan permukaan dari air
b. Memindahkan dan mengangkat kotoran
c. Mendispersi kotoran

Bagian yang berperan aktif pada sabun adalah $RCOO^-$, sehingga sabun digolongkan pada senyawa aktif muka (surfaktan) anion. Sabun untuk keperluan mandi dan kosmetik ditambahkan zat aditif sebagai pewarna, pengharum dan antiseptik yang tidak berbahaya bagi kesehatan. Alkali yang digunakan untuk pembuatan sabun mandi dan kosmetik pada umumnya adalah KOH atau NaOH. Beberapa produk sabun juga menggunakan basa amina seperti amonak dan derivatnya seperti trietanolamin. Beberapa sabun juga dibuat dari logam non alkali seperti tembaga, seng dan kalsium yang digunakan untuk mencegah korosi logam, tekstil tahan air dan kulit tahan lunut.

Pembuatan sabun relatif sederhana kendatipun mekanisme reaksi penyabunan relatif kompleks, bahkan biasanya dilakukan dengan reaktor terbuka. Komponen-komponen yang digunakan dalam pembuatan sabun selain minyak kastor dan NaOH adalah

a. Asam stearat yaitu asam jenuh C18 yang berfungsi untuk memberikan konstintensi pada kekerasan sabun.
b. Gliserin yang berfungsi untuk memberikan bentuk transparansi pada subun transparan
c. EDTA (Etilen Diamin Tetra Asetat) yang berfungsi sebagai penghelat (pengompleks) logam-logam yang tidak dibutuhkan.
d. Minyak zaitun adalah sebagai pengharum dan antiseptik sabun

Proses pembuatan sabun adalah dengan mencampur 35 mL minyak jarak dengan 5 mL minyak zaitun dan 5 gram asam stearat dan pewarna yang diinginkan dalam gelas kimia dan dipanaskan 70°C hingga larut. Selanjutnya didinginkan hingga 50°C lalu ditambah 40 gram NaOH hingga mengental atau membentuk pasta. Untuk pengilangan logam lain yang tidak diperlukan ditambah NaEDTA dan suhu dijaga 70 – 80°C. Susudah homogen ditambah essential sebagai pewangi kemudian dicetak sesuai dengan bentuk yang diinginkan. Sabun yang dibuat dari minyak castor ada dua jenis yaitu sabun padatan dan transparan seperti Gambar 2.3.

Gambar 2.4 *Sabun Padat dan Transparan dari Bahan Dasar Minyak Kastor*

Penambahan essensial (pewangi) dilakukan pada saat kondisi sabun berada pada kondisi *trace* yaitu tetesan sabun pada permukaan sabun saat tetesan sabun meninggalkan permukaan sabun. Sesudah pewangi ditambah selanjutnya adonan diaduk himgga merata dan

dimasukkan pada cetakan yang diinginkan. Dibiarkan sekitar 24 jam dan sabun siap dikeluarkan dari cetakan dan digunakan. Untuk membuat sabun transparan sabun yang sudah jadi dipotong-potong dan dilarutkan dalam gliserin dipanaskan pada suhu 70°C , sampai larut sempurna dan siap untuk dicetak lagi sebagaimana dalam pembutan sabun padatan.

2.4 SIFAT FISIKO KIMIA SABUN BAHAN DASAR MINYAK KASTOR

Sabun untuk keperluan mandi dan kosmetika harus memenuhi kriteria fisiko kimia (parameter) yang ditentukan oleh Standar Nasional Industri (SNI). Dari hasil analisis maka sabun yang dihasilkan dari bahan dasar minyak kastor mempunyai sifat fisiko kimia seperti tabel 2.2.

Tabel 2.2 *Sifat Fisiko Kimia dari Bahan Dasar Minyak Kastor*

No	Sifat Fisiko Kimia	Sabun Padat	Sabun Transparan	SNI
1	Kadar Air (%)	13,63	15,54	Maks 15
2	Jumlah Asam Lemak (%)	75,52	70,51	>70
3	Alkali Bebas dihitung sebagai NaOH (%)	0,095	0,087	>70
4	Asam Lemak Bebas (%)	1,84	2,04	2,30
5	Minyak mineral	Negatif	Negatif	Negatif
6	Derajat Kesamaan	10	10	9,5 – 10,8
7	Stabilitas Busa	77,7	71,4	-

Semua parameter fisiko kimia baik sabun padatan maupun sabun transparan memenuhi parameter yang dipersyaratkan oleh SNI.

1. Air dan Zat Menguap

Kadar air dapat memengaruhi kualitas sabun, di mana bila kadar air dan sebagai zat menguap terlalu tinggi, maka sabun akan semakin mudah menyusut dan cepat habis saat digunakan. Dengan kadar air maks 15 % menyebabkan sabun relatif stabil dan sabun juga akan awet atau tidak cepat habis. Analisis fisiko kimia sabun yang disintesa dari minyak jarak, maka kadar air sesuai dengan yang dipersyaratkan SNI (maksimum 15 %). Sabun padatan dengan kadar air 13,63 % dan sabun transparan 15,54

% relatif tidak terlalu jauh menyimpang dari yang dipersyaratkan SNI. Kadar air dalam sabun, selain berasal dari air yang ditambahkan sewaktu proses pembuatan sabun, juga merupakan hasil samping dari proses penyabunan. Asam lemak bebas dalam proses pembuatan sabun akan bereaksi dengan NaOH menghasilkan air. Selanjutnya zat menguap (volaitil) relatif rendah pada sabun, yang dapat berasal dari bahan-bahan pembentuk sabun yang bersifat mudah menguap, misalnya alcohol atau hasil reaksi samping yang pada pembuatan sabun. Gliserol hasil reaksi penyabunan apabila kontak dengan oksigen akan menghasilkan aldehid atau keton yang mudah menguap (Ketaren, 1986). Shrivastava (1982) menyatakan bahwa beberapa jenis asam lemak seperti laurat, kaproat, kapilat dan kuprat, bersifat larut dalam air dan mudah menguap jika didestilasi dengan menggunakan air atau uap panas.

2. Jumlah Asam Lemak

Asam lemak juga sangat berperan pada karakteristik sabun yang dihasilkan. Sabun dari minyak kastor didominasi oleh risinoleat ($C_{18}H_{34}O_3$) yang berperan dalam penentuan kelembapan sabun. Semakin tinggi kadar asam lemak tertentu, maka karakteristik lemak tersebut akan lebih dominan pada sabun. Untuk sabun berbasis minyak jarak maka kadar asam lemak untuk sabun padat adalah 75,52 %, sedangkan untuk sabun transparan adalah 70,51 %, memenuhi kadar asam lemak yang dipersyaratkan SNI, yaitu > 70 %.

3. Kadar Alkali Bebas

Alkali bebas adalah basa yang tidak terikat sebagai sabun dan dalam hal ini alkali bebas dihitung sebagai NaOH. Persyratan SNI kadar alkali bebas dalam sabun tidak boleh melebihi 0,1%. Kelebihan alkali pada sabun dapat disebabkan jumlah alkali yang digunakan untuk melakukan safonifikasi keseluruhan, yang disebabkan ketidaksempurnaan reaksi. Kelebihan alkali bebas pada sabun maka natrium akan menyebabkan sifat keras pada sabun dan dapat menyebabkan iritasi pada kulit dan kulit menjadi kering karena alkali mempunyai sifat higroskopis yang tinggi (Poucher, 1974 dan Herman *et. al*, 2010). Hasil analisis alkali bebas sebagai NaOH dalam sabun minyak kastor adalah 0,095 % untuk sabun padatan dan 0,087 % untuk sabun transparan di mana keduanya

memenuhi persyaratan SNI yaitu ≤1%. Kadar alkali transparan lebih rendah dibandingkan dengan padatan, kemungkinan karena penambahan gliserin pada waktu proses saponifikasi.

4. Asam Lemak Bebas

Asam lemak bebas dapat terjadi karena reaksi hidrolisis (balik) dari lemak. Kadar asam lemak bebas baik pada sabun pada 1,84 %, maupun transparan 2,04 % memenuhi persyaratan SNI yaitu maksimum 2,5 %. Kadar asam lemak yang tinggi akan menurunkan kepolaran sehingga akan mengganggu emulsi sabun pada air.

5. Minyak Mineral

Minyak mineral adalah merupakan minyak yang mengandung logam yang dapat berasal waktu pengukusan di dalam boiler khususnya minyak yang diproduksi melalui boiler seperti minyak kelapa sawit pada PKS. Logam mineral tidak boleh ada logam mineral dan pada kedua produk sabun minyak kastor padat dan transparan logam mineral adalah negatif.

6. Derajat Keasaman (pH)

Faktor keasaman atau pH sangat berpengaruh pada sabun mandi karena dapat memengaruhi absorbsi kulit khususnya untuk sabun mandi dan kosmetik. Absorbsi kulit yang toleran 9,5 – 10,8 menurut prasyarat SNI. Bila pH sabun di bawah dan di atas interval tersebut akan menyebabkan iritasi. Derajat keasaman dari sabun padatan dan sabun cair dari minyak kastor adalah sama yaitu pH = 10, dengan demikian memenuhi yang dipersyaratkan SNI.

7. Stabilitas Busa

Tidak ada data SNI mengenai persyaratan stabilitas busa, namun idealnya stabilitas busa yang sempurnya adalah maksimal (100 %). Sabun bahan dasar minyak castor mempunyai stabilitas busa 77,7 % untuk sabun padatan dan 71,4 % untuk sabun cair, dengan demikian relatif baik.

Sifat fisiko kimia baik sabun padatan maupun sabun cair dari bahan dasar minyak kastor adalah memenuhi persyaratan SNI, sehingga layak

dikaji untuk produksinya. Pengkajian tentu saja dengan semua instansi terkait antara lain industri kosmetika, farmasi dan juga kesehatan.

2.5 PEMBUATAN AZELEAT DARI RISINOLEAT MINYAK KASTOR

Asam azeleat secara alami merupakan suatu persenyawaan organik yang diproduksi berbagai jenis tumbuhan namun kelimpahannya relatif terbatas. Asam azeleat banyak digunakan dalam terapi akne topikal dengan aktivitas anti mikroba, anti keratinusasi dan anti peradangan (Winyanto, 2014). Berbagai penelitian menunjukkan bahwa asam azeleat merupakan komponen penting untuk kosmetika khususnya perawatan untuk jerawat vulgaris. Diperoleh kesimpulan bahwa asam azeleat dapat mencegah dan mengobati semua jenis jerawat ringan sedang sampai berat sehingga diketegorikan sebagai perawatan topikal. Nama lain asam azeleat adalah Asam nonadioat atau merupakan dikarboksilat rantai lurus dengan C_9 yang struktur kimia adalah seperti Gambar 2.4

$$HO_2C-(CH_2)_7-CO_2H$$

Gambar 2.5 *Struktur Asam Azeleat*

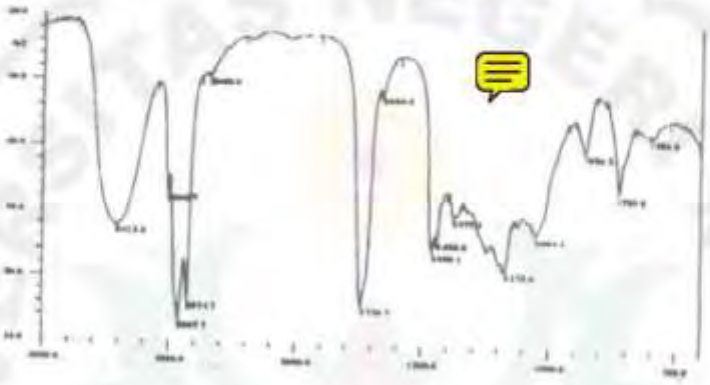
Berdasarkan kajian sintesis senyawa organik maka Asam Azeleat dapat disintesa dari risinoleat yang merupakan komponen utama minyak kastor. Dengan demikian di samping mentransformasi komponen minyak jarak menjadi senyawa lebih bermanfaat juga sebagai alternatif sumber Asam azeleat yang di alam kelimpahannya relatif terbatas. Oksidasi terhadap risinoleat dalam suasana basa akan menghasilkan asam azeleat dengan persamaan reaksi seperti berikut.

$$H_3C-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

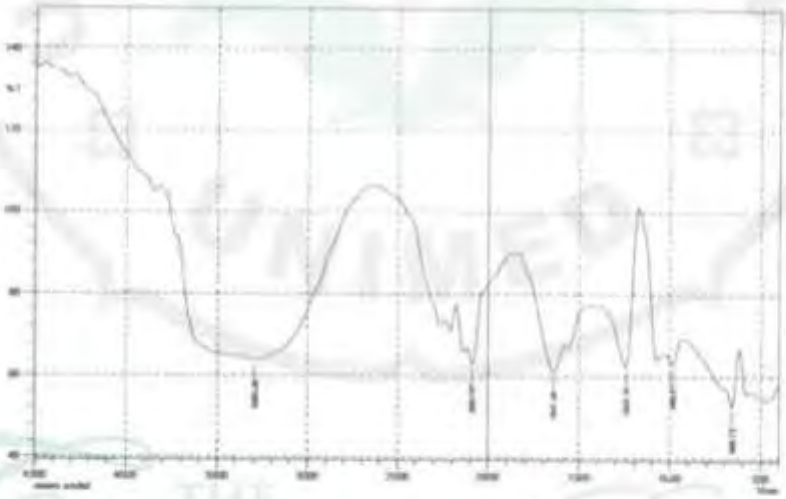
$$\downarrow KMnO_4/NaOH$$

$$HO_2C-(CH_2)_7-CO_2H \quad + \quad CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-COOH$$

Asam Azeleat — Asam 3 – hidroksononanoat



[a]



[b]

Gambar 2.6 *Spektra FTIR Asam Risinoleat [a] dan Asam Azeleat [b]*

Oksidasi dengan $KMnO_4$ dalam suasana basa relatif lunak karena teroksidasi menjadi MnO_2 dengan perobahan bilangan oksidasi Mn dari (+7) menjadi (+4) atau dengan cara mentransfer 3 elektrron. Suasana

oksidator ini sudah cukup untuk mengoksidasi ikatan rangkap (alkena) menjadi asam karboksilat. Risinoleat terlebih dahulu di metanolisis dengan Metanol/NaOH menjadi Metil Ester risinoleat. Selanjutnya metil ester risinoleat disamkan untuk mebentuk asam risinoleat. Oksidasi asam risinoleat dengan $KMnO_4$ dalam suasana NaOH akan menghasilkan asam azeleat. Serapan gugus hidroksil (-OH) yaitu sekitar 3400 cm^{-1} pada pektra FTIR asam azeleat lebih lebar dibandingkan dengan pada risinoleat, karena asam risinoleat mempunyai dua gugus hidroksil. Perbandingan spektra FTIR antara risinoleat dan asam azeleat hasil oksidasi adalah seperti Gambar 2.5.

Asam azeleat adalah berbentuk kristal putih dengan interval titik leleh 97 – 106°C yang mengindikasikan bahwa kriltal yang diperoleh masih relatif kurang murni.

-oo0oo-

BAB 3

POLIURETAN DARI MINYAK KASTOR

3.1 POLIURETAN

Poliuretan adalah jenis polimer yang sangat unik dan luas pemakaiannya. Poliuretan dibuat dengan mereaksikan molekul yang memiliki gugus isosianat dengan molekul yang memiliki gugus hidroksil, sehingga jenis dan ukuran setiap molekul pembentuk akan memberikan efek terhadap sifat poliuretan yang dihasilkan. Hal inilah yang menyebabkan poliuretan menjadi salah satu polimer yang sangat fleksibel baik dalam sifat mekanik maupun aplikasinya.

Aplikasi poliuretan paling banyak saat ini adalah sebagai bahan busa, kemudian diikuti oleh elastomer, perekat dan pelapis. Dewasa ini penelitian mengenai polimer yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan perekat telah banyak dikembangkan karena kebutuhan akan polimer tersebut semakin meningkat. Usaha untuk mengembangkan polimer yang dapat digunakan sebagai bahan perekat dititikberatkan pada sintesis polimer baru yang dapat diproduksi sendiri, dan bahan dasarnya relatif murah serta mudah didapat. Bahan Perekat yang umum digunakan saat ini adalah polietoksi, dan polimetakrilat. Poliuretan berbasis hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) sebagai poliol banyak digunakan untuk bahan perekat propelan komposit padat. Namun HTPB merupakan bahan yang mahal, sulit pengadaannya dan berasal dari bahan industri petrokimia yang tak terbaharukan serta masih diimpor. Oleh karena itu

diperlukan suatu usaha untuk dibuat bahan alternatif lain yang dapat digunakan sebagai poliol untuk bahan pembuatan poliuretan yang digunakan sebagai perekat. Salah satu bahan yang memungkinkan untuk menggantikan HTPB adalah senyawa poliester yang berasal dari monogliserid minyak atau bentuk epoksidanya.

Pembuatan poliuretan sebagai perekat sangat tergantung pada pemilihan jenis isosianat dan hidroksil yang digunakan. Minyak jarak (*Castor Oil*) yang dihasilkan dari biji tanaman jarak mengandung trigliserida asam-asam lemak terutama asam risinoleat dengan kandungan sebesar 89,5%, sehingga minyak jarak sering disebut sebagai sumber trigliserida yang memiliki gugus fungsi hidroksi dengan satu asam lemak berkonsentrasi tinggi. Kandungan asam risinoleat cukup tinggi dalam minyak jarak dapat dimanfaatkan sebagai sumber gugus hidroksi dalam pembuatan poliuretan, namun poliuretan yang dihasilkan bersifat rapuh, sehingga tidak dapat digunakan sebagai perekat. Rapuhnya poliuretan ini disebabkan struktur gliserida dari asam risinoleat memiliki gugus hidroksil sekunder di tengah rantai sehingga bentuk jaringannya memiliki banyak ruang kosong dan trigliserida memiliki tiga gugus OH di setiap molekul sehingga bentuk jaringan polimer tidak teratur. Upaya memperbaiki sifat poliuretan dari minyak jarak ini dilakukan dengan dua cara. Salah satu di antaranya dilakukan dengan mencampur minyak jarak dengan glikol dan gliserol untuk menggantti sebagian gugus hidroksil sekunder dengan gugus hidroksil primer. Cara kedua dengan mencampurkan polimer lain membentuk jaringan polimer campuran (*Interpenetrating Polymer Network*, IPNs)

Minyak jarak yang direaksikan dengan alkohol (Reaksi alkoholisis) akan menghasilkan ester asam risinoleat dan gliserol dalam kesetimbangan. Hasil reaksi alkoholisis tidak semuanya menjadi gliserol, tetapi ada poliol lain yang terbentuk dan berada dalam kesetimbangan (monogliserida dan digliserida) sehingga fungsionalitas dan gugus hidroksi poliol menjadi bervariasi dan gugus hidroksi sekunder dapat dikurangi dengan merubah kondisi proses alkoholisis. Jumlah gugus hidroksil dalam ester tergantung pada suhu reaksi, katalis yang digunakan, jumlah gliserol, dan jenis alkohol yang digunakan. Dengan

demikian sifat mekanik poliuretan yang dapat dimanfaatkan sebagai perekat dapat diperoleh dengan mengubah nilai ratio reaktivitas (OH/NCO) dan jenis gugus hidroksi dalam poliol yang ada dalam minyak jarak.

Pembuatan perekat poliuretan dengan bahan dasar berupa campuran minyak jarak (*Castor Oil*) teralkoholisis dan Polietilen Glikol (PEG) dengan Senyawa diisosianat (Senyawa yang digunakan adalah 4,4-*diphenylmethane diisocyanate*/MDI). Minyak jarak yang digunakan ditentukan terlebih dahulu kualitasnya yang meliputi bilangan hidroksida, bilangan asam lemak bebas, asam total, berat jenis, dan titik didih. Minyak jarak yang telah ditentukan kualitasnya kemudian dialkoholisis menggunakan etanol dengan katalis asam yang bervariasi (5-15%).

Perbandingan minyak jarak dengan etanol dibuat bervariasi antara 1:1 sampai dengan 1:10. Reaksi polimerisasi pembentukan Poliuretan dilakukan dengan cara mereaksikan PEG, MDI dan minyak jarak teralkoholisis pada kondisi bebas udara (dialiri gas nitrogen beberapa menit) selama waktu tertentu dan pada suhu kamar. Hasil polimerisasi perekat Poliuretan kemudian dikarakterisasi meliputi kuat tarik dan perpanjangan.

3.2 SINTESIS POLIURETAN

Poliuretan, yang disebut juga polikarbamat (dari asam karbamat, R_2NHCO_2H) adalah turunan ester amida dari asam karbonat. Seperti halnya poliamida, poliuretan dapat mengalami ikatan hidrogen. Poliuretan adalah jenis polimer yang sangat unik dan luas pemakaiannya. Poliuretan komersial pertama kali dibuat oleh Otto Bayer di Jerman pada tahun 1937 sebagai pembentuk serat yang didesain untuk menandingi serat nylon, yang mereaksikan antara heksana-1,6-diisosianat dan butana-1,4-diol. Poliuretan yang dihasilkan disebut poliuretan **28** dengan merek dagang Perlon U (Coyd, 1991 ; Sopyan, 2001). Reaksinya diperlihatkan pada Gambar 3.1. Penelitian lebih lanjut menunjukkan bahwa poliuretan bukan saja digunakan sebagai serat, tetapi dapat juga digunakan untuk membuat busa-busa yang fleksibel dan kuat, bahan elastomer (karet/plastik), pelapis dan perekat (Sopyan, 2001).

Gambar 3.1 *Reaksi Poliuretan 28 (Perlon U)*

Poliuretan pada dasarnya dibuat dengan mereaksikan molekul yang memiliki gugus isosianat dengan molekul yang memiliki gugus hidroksil. Dengan demikian, jenis dan ukuran setiap molekul pembentuk akan memberikan sumbangan terhadap sifat poliuretan yang terbentuk. Hal inilah yang membuat poliuretan menjadi polimer yang sangat fleksibel baik dalam sifat mekanik maupun aplikasinya.

Poliuretan memiliki sifat yang sama dengan nilon, tetapi karena sukar diwarnai dan titik lelehnya lebih rendah, polimer ini pada awalnya tidak banyak diperdagangkan. Akan tetapi, kemudian terjadi kemajuan pesat pada lanua poliuretan yang menghasilkan busa, elastomer, pelapis permukaan, serat dan perekat poliuretan (Allcock & Lampe, 1990). Saat ini aplikasi poliuretan paling banyak (sekitar 70%) adalah sebagai bahan busa, kemudian diikuti dengan elastomer, kemudian bahan perekat dan pelapis. Busa poliuretan dapat dibentuk bila secara serentak dibuat polimer poliuretan dari suatu gas. Jika proses ini seimbang, gelembung gas terjebak dalam kisi-kisi polimer yang terbentuk, sehingga terjadi busa. Jika poliuretan yang digunakan bersifat lunak (mengandung sedikit ikatan silang), maka yang dihasilkan adalah busa lunak seperti kasur busa, alas kursi dan jok mobil, sedangkan busa yang memiliki banyak ikatan silang bersifat kaku seperti pada insulasi lemari es dan insulasi kedap suara. Menurut Sanchez dkk (2000) poliuretan dapat juga digunakan dalam pembuatan elastomer. Sifat mekaniknya baik, yakni tahan kikisan dan tahan sobek, akan tetapi harganya mahal sehingga penggunaannya terbatas.

Serat *Spandex*, yang biasanya digunakan sebagai serta untuk kaus kaki dan T-shirt, juga dibuat dari poliuretan. Kemampuan poliuretan untuk dibuat menjadi fiber elastis dan tidak mudah putus bergantung pada pemilihan jenis isosianat dan hidroksil yang digunakan. Aplikasi dalam

bidang pelapisan permukaan, cat dan perekat, poliuretan sangat banyak diminati karena ketahanannya terhadap cuaca dan anti gores.

Pemakaian poliuretan di Indonesia sebagai bahan penduhung industri masih sangat tergantung pada import, walaupun beberapa industri sudah mulai mencoba memproduksi poliuretan di dalam negeri. Banyaknya pabrik kertas, furniture, industri otomotif dan industri tekstil sangat memungkinkan pengembangan pembuatan poliuretan di Indonesia khususnya dengan menggunakan bahan baku utama yang mudah diperoleh, salah satunya dengan menggunakan minyak biji jarak.

3.3 BAHAN DASAR MINYAK KASTOR

Minyak jarak (*Castor Oil*) adalah minyak nabati yang dihasilkan dari ekstraksi biji tanaman jarak yang banyak tumbuh di daerah tropis dan sub-tropis. Pohon jarak bervariasi dalam ukuran, bentuk dan warna, demikian pula dengan bijinya. Minyak jarak merupakan bahan minyak yang murah sehingga perlu dicari upaya meningkatkan nilai ekonomisnya. Minyak jarak memiliki karakter yang khas secara fisik. Pada suhu ruang minyak jarak berfasa cair dan tetap stabil pada suhu rendah maupun suhu sangat tinggi. Minyak jarak diproduksi secara alami dan merupakan trigliserida yang mengandung asam ricinoleat sebesar 89,5%, sedangkan sisanya terdiri dari oleat, linoleat, palmitat, stearat dan sejumlah kecil dihidroksi stearat. Selain itu juga mengandung alkaloida ricinin, beberapa macam toksalbumin yang dinamakan ricin, dan beberapa macam enzim di antaranya lipase. Hal inilah yang menyebabkan minyak jarak sering disebut sebagai sumber trigliserida yang memiliki gugus fungsi hidroksi dengan satu asam lemak berkonsentrasi tinggi. Minyak jarak banyak digunakan secara luas pada industri sabun, pelumas, cat, pewarna, plastik, pelapis, tinta, semir, nilon, farmasi dan parfum.

Tumbuhan jarak banyak tumbuh di kepulauan Indonesia, merupakan tanaman liar yang biasanya digunakan sebagai pagar. Tumbuhan ini sudah dibudidayakan dan diolah dalam skala industri kecil. Minyak tumbuhan jarak banyak digunakan sebagai bahan bakar, juga digunakan sebagai minyak goreng, perawatan rambut dan pencahar. Beberapa negara di Afrika telah mengolah minyak jarak menjadi minyak pelumas

pesawat terbang, dan beberapa kelompok peneliti di Austria telah mempublikasikan hasil uji minyak jarak pada mesin diesel standar. Kandungan minyak dalam biji jarak mencapai 45 –54 %, minyak atsiri sebanyak 5,1 – 5,6 % dan protein sebanyak 12 – 16% (Rizk, A.M & Al-Nowaihi, 1989). Sifat fisika dan kimia minyak biji jarak Standar diperlihatkan dalam Tabel 3.1.

Tabel 3.1 *Sifat Fisika dan Kimia Minyak Biji Jarak Standar*

Sifat Fisika/ Kimia	Data
Indeks Bias, 25°	1,4764 – 1,4778
Berat jenis, g/mL	0,957 – 0,961
Titik Didih	256
Bilangan Asam, mg/g	176 – 187
Bilangan Iod, mg/g	81 – 91
Bilangan Hidroksida, mg/g	161 – 169
Bilangan Penyabunan, mg/g	176 – 187
Putaran Optik, °	D 7,5 – 9,0

Dari data pada Tabel 3.1 terlihat bahwa minyak biji jarak memiliki bilangan hidroksida yang cukup tinggi yang berasal dari trigliserida asam ricinoleat yang memiliki gugus hidroksil sekunder sehingga dapat langsung membentuk poliuretan bila direaksikan dengan diisosianat. Ini berarti adanya bilangan hidroksi yang tinggi menunjukkan bahwa minyak jarak dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar pembuatan poliuretan.

Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui dan menganalisa poliuretan yang dihasilkan. Karakterisasi yang dilakukan adalah penentuan sifat mekanik bahan poliuretan untuk mendapatkan data mengenai kualitas bahan tersebut yang meliputi uji tarik yang berupa kekuatan tarik dan perpanjangan (perpanjangan) serta uji kekerasan.

Sifat uji kuat tarik dan perpanjangan suatu bahan perlu dipelajari yang berkaitan dengan pengklasifikasian bahan untuk penggunaan tertentu. Uji kuat tarik dan perpanjangan merupakan reaksi antara atom-atom atau antara ikatan-ikatan dalam bahan polimer terhadap gaya luar atau tegangan. Dari uji kuat tarik dan perpanjangan ini akan diperoleh

kurva tegangan terhadap regangan (*stress-strain*). Informasi yang diperoleh dari kurva tegangan regangan untuk bahan polimer adalah kekuatan tarik saat putus (*ultimate strength*) dan perpanjangan (*elongation at break*). Kekuatan tarik menggambarkan kekuatan tegangan maksimum spesimen untuk menahan gaya yang diberikan. Sedangkan perpanjangan adalah penambahan panjang yang dihasilkan oleh ukuran tertentu panjang spesimen akibat gaya yang diberikan (Billmeyer, 1984). Besarnya kuat tarik bahan poliuretan ditentukan oleh persamaan 3.1.

$$\tau = \frac{F_{maks}}{A} \tag{3.1}$$

Keterangan :

τ : kekuatan tarik bahan (Kgf/mm^2)

F_{maks} : Tegangan maksimum (Kgf)

A : luas penampang lintang (mm^2)

Sedangkan besarnya perpanjangan bahan (*elongation*) dapat dihitung menggunakan persamaan 3.2

$$\%E = \frac{L - Lo}{Lo} X100\% \tag{3.2}$$

Keterangan :

% E : perpanjangan (%)

Lo : panjang spesimen mula-mula

L : panjang spesimen setelah diberikan beban hingga putus.

3.4 BEBERAPA PENELITIAN PEMBUATAN POLIUTERAN

Beberapa penelitian tentang poliuretan telah menyimpulkan bahwa polimer poliuretan dapat dibuat dengan bahan dasar poliol (berupa poliester maupun polieter), poliisosianat dan suatu pengembang rantai yang biasanya berupa diol rantai pendek atau diamin. Dengan tersedianya bahan poliisosianat, poliol dan pengembang rantai yang sangat luas, poliuretan memiliki kemungkinan formulasi yang tidak terbatas. Poliuretan rantai lurus dan bercabang telah berhasil disintesa dari oligo

(*oxietrametilen*) glikol dengan TDI/MDI dan dimetil hidrazin (*Rousseau et. al*, 2004).

Poliuretan dari minyak jarak telah banyak diteliti meliputi sifat termodinamika, kinetika dan sifat mekaniknya (Pritshuee dkk., 1997). Poliuretan sebagai elastomer pada berbagai keperluan industri berhasil disintesa dari minyak jarak, TDI dengan polipropilen glikol maupun 1,4-butanadiol (Yeganeh, H. dan Mehdizadeh, M.R., 2004). Pembuatan poliuretan dengan menggunakan bahan dasar minyak jarak yang langsung direaksikan dengan toluen diisosianat (TDI) menghasilkan poliuretan yang memiliki sifat rapuh yang disebabkan adanya gugus hidroksil sekunder dalam minyak jarak yang menyebabkan jaringan geometri tidak teratur. Selain itu fungsionalitas tiga buah gugus OH dalam setiap molekul menyebabkan polimer yang terjadi banyak memiliki percabangannya sehingga bentuk jaringan polimer tidak teratur (Sutiani, *et. al*, 2004).

Usaha memperbaiki kualitas poliuretan telah dilakukan oleh Manjari *et.al* (1993) dengan cara transesterifikasi minyak jarak menggunakan asam sulfat dilanjutkan dengan reaksi perpanjangan rantai dengan trimetiol propan, tetapi poliuretan yang dihasilkan tidak bersifat keras, sehingga tidak dapat digunakan sebagai perekat. Sedangkan Wibowo (2002) telah berhasil membuat perekat poliuretan dengan cara minyak jarak yang digunakan dialkoholisis terlebih dahulu sehingga menghasilkan ester asam risinoleat dan gliserol. Minyak jarak yang telah dialkoholisis kemudian direaksikan dengan toluen diisosianat.

Upaya untuk memperbaiki sifat poliuretan dari minyak jarak dapat dilakukan dengan cara mencampur minyak jarak dengan glikol dan gliserol untuk mengganti sebagian gugus hidroksil sekunder dengan gugus hidroksil primer. Penelitian yang pernah dilakukan oleh Hatakeyama (1995) memperlihatkan bahwa poliuretan dapat disintesis menggunakan monomer berupa polimer alam yang dikenal dengan sebutan ligno selulosa. Selain itu berbagai sumber tumbuhan seperti lignin kraft, kopi, sakarida dapat dibuat poliuretan melalui proses pencampuran dengan polietilen glikol (PEG) yang kemudian direaksikan dengan diisosianat.

Penelitian lain yang dikerjakan oleh Yusmanar (2003), Ihurry (1997) dan Rahmi (1999) menunjukkan bahwa poliuretan dapat disintesis dengan mencampurkan sukrosa dengan variasi dihidroksi, yaitu etilen glikol, propilen glikol, butilen glikol, yang kemudian direaksikan dengan menggunakan 4,4-diphenylmethane diisocyanate/MDI (MDI). Hasil penelitiannya memperlihatkan bahwa poliuretan yang berasal dari propilen glikol mempunyai derajat kristalinitas yang paling rendah, sedangkan poliuretan yang berasal dari butilen glikol memiliki derajat kristalinitas paling tinggi. Sedangkan Nugraheni (2002) telah berhasil mensintesis poliuretan dari polietilen Glikol (PEG) dan ekstrak tanin dengan TDI, dengan derajat kristalinitas sebesar 70%.

Cara lain yang dapat dilakukan untuk memperbaiki mutu poliuretan yang dihasilkan dapat dilakukan dengan mencampurkan polimer lain membentuk polimer jaringan campuran (*Interpenetrating Polymer Networks, IPN*). Penelitian yang telah dilakukan Pritishree *et.al* (1997), menunjukkan bahwa poliuretan berbahan dasar minyak jarak dengan polimer poli hidroksi metakrilat, dapat meningkatkan kekuatan tarik dan perpanjangan (% perpanjangan) dari poliuretan yang dihasilkan, sedangkan Athawale, V dan Kolekar, S., (1998), Quan Xie, H *et.al* (1993) menggunakan minyak jarak dengan senyawa akrilat dan TDI yang menunjukkan adanya kenaikan kuat tarik dan kekerasan dipengaruhi dengan meningkatnya rasio NCO/OH. Di samping itu Melo,B.N dan Pasa, P.M.D., (2004) juga telah mensintesa poliuretan dari minyak jarak, MDI dan Eucalpytus tar pitch dengan katalis dibutiltin dilaurat, yang menyatakan bahwa dengan rasio NCO/OH =1 dihasilkan poliuretan yang keras, dan kaku dengan kekuatan tarik yang tinggi, dan perpanjangan yang rendah.

Siddaramaiah dan Somashekar (1998) telah berhasil mensintesa poliblend poliuretan-polistiren yang dapat meningkatkan kekerasan dari polimer yang dihasilkan. Hasil penelitian lainnya yang berkaitan dengan poliuretan telah dilakukan Saunathi *et.al*, (2004) yang telah berhasil membuat poliuretan dari campuran gliserol-minyak jarak dengan poli (2-etoksi etil metakrilat) Sedangkan Siddaramaiah *et.al*, (2005) berhasil mensintesa poliuretan dari polimerisasi minyak jarak, MDI dan berbagai

jenis monomer akrilat. Sarmathi *et al.* (2004) dan Siddaramah *et al.* (2005) menggunakan inisiator benzoil peroksida dan etilen glikol dimetakrilat sebagai senyawa pembentuk ikatan silang dan poliuretan yang dihasilkan memiliki sifat mekanik yang keras dan kaku serta tahan terhadap reaksi kimia.

Penelitian pembuatan poliuretan telah berhasil dilakukan dengan menggunakan bahan dasar minyak jarak yang direaksikan dengan diisosianat, baik berupa toluen diisosianat (Sutiani, *et al.*, 2004) maupun dengan menggunakan 2,4 diphenilmetan diisosianat (Sutiani *et al.*, 2005). Dari hasil penelitian diketahui bahwa poliuretan yang dihasilkan memiliki sifat rapuh sehingga hanya dapat diaplikasikan sebagai elastomer dan tidak dapat dijadikan sebagai perekat. Penelitian lanjutan dilakukan dengan menambahkan senyawa polietilen glikol (PEG) sebagai pengembang rantai (Sutiani dan Dibyantini, 2006). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kekuatan tarik poliuretan yang dihasilkan lebih tinggi jika dibandingkan tanpa menggunakan PEG, yang berarti poliuretan yang dihasilkan memiliki kekerasan yang lebih tinggi.

Pembuatan poliuretan dengan bahan baku minyak jarak sebagai alternatif bahan perekat pada dasarnya membuat polimer poliuretan yang merupakan reaksi polimerisasi kondensasi antara minyak jarak teralkoholisis sebagai sumber hidroksida dan MDI sebagai sumber diisosianat dan PEG sebagai pengembang rantai. Penelitian pada tahun pertama adalah melakukan penentuan kualitas awal dari minyak jarak yang akan digunakan, reaksi alkoholisis minyak jarak, penentuan kualitas minyak jarak teralkoholisis, dan uji coba polimerisasi poliuretan pada salah satu suhu polimerisasi. Kualitas mutu minyak jarak awal yang akan ditentukan adalah massa jenis, indeks bias, bilangan iodium, bilangan penyabunan, bilangan asetil, bilangan hidroksida dan bilangan asam. Reaksi alkoholisis minyak jarak menggunakan etanol dengan katalis asam yang bervariasi (5-15%), perbandingan minyak jarak dengan etanol dibuat bervariasi (1:1 – 1:10). Minyak jarak hasil alkoholisis diidentifikasi kualitasnya dengan menentukan bilangan hidroksida, berat jenis dan titik didih. Pada penelitian tahap I ini juga dilakukan uji coba reaksi polimerisasi pembentukan poliuretan dengan mereaksikan

diisosianat, MDI dengan minyak jarak teralkoholisis dan senyawa glikol, PBG pada suhu kamar dengan kondisi bebas udara selama 60 menit.

3.5 HASIL POLIURETAN DARI MINYAK JARAK

3.5.1 Karaktersisai Sifat Fisika dan Sifat Kimia Bahan Dasar Minyak Jarak

Minyak biji jarak yang digunakan dalam penelitian ini ditentukan terlebih dahulu sifat fisika dan sifat kimianya. Hasil karakterisasi terhadap sifat fisika dan kimia minyak jarak yang digunakan disajikan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 *Data Hasil Karakterisasi Sifat Fisika dan Sifat Kimia Bahan Dasar Minyak Jarak*

Sifat Fisika/ Kimia	Nilai
Indeks Bias, 25°	1,475
Berat jenis, g/ml.	0,9575
Titik Didih	205
Bilangan Asam, mg/g	22,9
Bilangan Iod, mg/g	70,16
Bilangan Hidroksida, mg/g	163,13
Bilangan Penyabunan, mg/g	199,34

Berdasarkan Tabel 3.2 dan dibandingkan dengan Tabel 3.2 (Sifat Fisika dan Kimia Minyak Biji Jarak Standar) terlihat bahwa indeks bias yang didefinisikan sebagai perbandingan dari kecepatan cahaya di udara dengan kecepatan cahaya di dalam medium tertentu, dapat digunakan untuk menentukan kemurnian minyak. Indeks bias minyak jarak sampel memiliki nilai 1,475 dan masih berada dalam range yang ditetapkan standar (1,4764 – 1,4778). Secara fisik terlihat minyak jarak yang digunakan berwarna kuning muda jernih. Kerapatan suatu zat dapat ditentukan oleh berat jenis. Berat jenis adalah perbandingan berat dari volume sampel minyak dengan berat air yang volumenya sama pada suhu tertentu. Semakin kental suatu bahan, nilai berat jenisnya semakin besar yang berarti semakin rapat. Data berat jenis yang diperoleh dari minyak jarak yang digunakan adalah 0,9575 dan masih berada dalam range yang

ditetapkan (0,957–0,961), sejalan dengan data indeks bias yang dihasilkan.

Titik didih minyak biji jarak yang digunakan dalam penelitian ini adalah 205°C, lebih rendah dari minyak jarak standar (256 °C). Salah satu faktor yang mempengaruhi titik didih adalah adanya ikatan hidrogen dalam bahan, semakin banyak ikatan hidrogen semakin tinggi titik didihnya. Ini menunjukkan bahwa ikatan hidrogen yang terdapat dalam minyak jarak sampel lebih sedikit dari minyak jarak standar. Data bilangan hidroksida sampel adalah 163,13 mg/g, dan ini berarti berada dalam range minyak jarak yang dijadikan standar sebesar (161 –169) mg/g.

Nilai bilangan asam untuk minyak jarak yang digunakan dalam penelitian ini adalah 22,9 mg/gram yang berada jauh di bawah nilai yang dimiliki minyak jarak standar sebesar (176 – 187) mg/gram. Ini berarti untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak jarak sampel diperlukan KOH sebanyak 22,9 mg, sedangkan untuk minyak jarak standar diperlukan KOH sebanyak 176 – 187 mg. Hal ini dapat disebabkan oleh umur minyak, kandungan asam lemak yang mudah menguap serta asam lemak yang terikat sebagai ester.

Bilangan Iod yang menunjukkan jumlah gram Iod yang diserap oleh 100 gram minyak, menunjukkan nilai 70,16 mg/g. Data minyak jarak sampel sedikit berada di bawah range minyak jarak standar yang ditetapkan (81–91). Nilai yang ditunjukkan oleh bilangan Iod memperlihatkan derajat ketidakjenuhan minyak, atau dengan kata lain bilangan Iod ini menunjukkan jumlah ikatan rangkap yang terdapat dalam minyak.

Bilangan penyabunan menunjukkan jumlah KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan sejumlah tertentu sampel minyak. Bilangan penyabunan dari minyak jarak sampel memperlihatkan nilai 199,34 mg/gram. Ini berarti untuk menyabunkan 1 gram minyak jarak diperlukan KOH sebanyak 199,34 mg. Data bilangan penyabunan sampel minyak jarak ini lebih tinggi dari minyak jarak standar (176 – 187). Bilangan penyabunan ini menunjukkan kualitas suatu minyak. Semakin besar bilangan penyabunan, maka kualitas minyak semakin bagus. Bilangan

penyabunan tergantung pada berat molekul, yaitu semakin tinggi berat molekul, maka bilangan penyabunan semakin rendah. Berdasarkan hal ini diduga berat molekul minyak jarak sampel lebih tinggi dari minyak jarak yang digunakan sebagai standar.

3.5.2 Hasil Karakterisasi Minyak Jarak Teralkoholisis

Sebelum minyak jarak direaksikan dengan PEG dan MDI, terlebih dahulu dilakukan reaksi alkoholisis, dengan tujuan agar gugus hidroksida lebih bebas, atau tidak diapit oleh asam lemak penyusun risinoleat. Reaksi alkoholisis ini menggunakan etanol dengan perbandingan minyak jarak dan etanol yang bervariasi, dan katalis asam sulfat (5 – 15%). Hasil karakterisasinya disajikan pada Tabel 3.3.

Tabel 3.3 *Data Hasil Karakterisasi Sifat Fisika dan Sifat Kimia Minyak Jarak Teralkoholisis dengan Variasi Etanol & Katalis Asam*

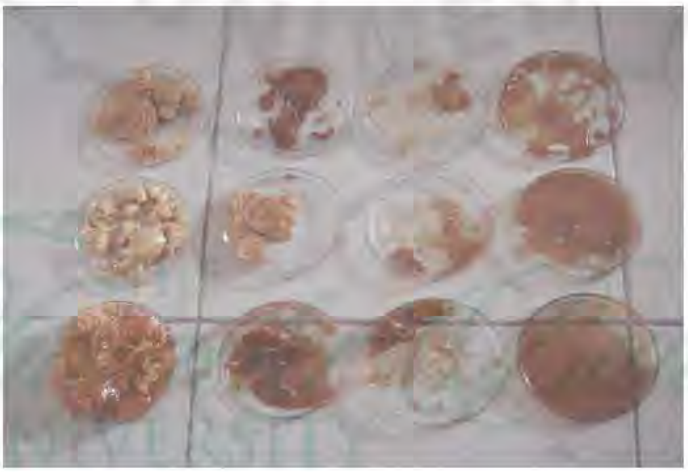
Kode Sampel MJ	Katalis	Perb. MJ : Etanol	Sifat Fisika & Kimia		
			Bil. Hidroksida (mg/g)	Titik Didih (°C)	Berat Jenis (g/mL)
MJT-51	5%	1 : 1	108,44	210	0,9427
MJT-54	5%	1 : 4	147,17	218	0,9432
MJT-57	5%	1 : 7	184,87	234	0,9423
MJT-510	5%	1 : 10	385,30	240	0,9718
MJT-101	10%	1 : 1	217,10	238	0,9420
MJT-104	10%	1 : 4	242,97	250	0,9574
MJT-107	10%	1 : 7	382,47	261	0,9579
MJT-1010	10%	1 : 10	412,29	278	0,9784
MJT-151	15%	1 : 1	204,44	271	0,9700
MJT-154	15%	1 : 4	317,31	289	0,9543
MJT-157	15%	1 : 7	390,87	305	0,9590
MJT-1510	15%	1 : 10	436,49	310	0,9844

Dari data pada Tabel 3.2 terlihat bahwa untuk reaksi alkoholisis dengan perbandingan minyak jarak dan etanol yang sama, secara umum penambahan jumlah katalis akan menyebabkan nilai bilangan hidroksida dan titik didih naik cukup tinggi. Sedangkan untuk jumlah katalis yang sama, secara umum menunjukkan bahwa penambahan kadar etanol dalam reaksi alkoholisis sedikit menyebabkan sedikit kenaikan bilangan

hidroksida maupun titik didih. Adanya lonjakan nilai bilangan hidroksida yang cukup tinggi sehingga jauh lebih besar dari data hidroksida minyak jarak standar, kemungkinan disebabkan adanya perbedaan jenis gugus OH, halangan ruang, kekentalan dan konsentrasi minyak jarak serta banyaknya katalis yang digunakan dalam proses alkoholisis minyak jarak. Data dari berat jenis minyak jarak teralkoholisis dengan variasi perbandingan minyak jarak dan etanol, maupun variasi katalis, menunjukkan nilai berat jenis yang relatif hampir sama, berada pada range antara 0,9653 – 0,9864, yang berarti tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan.

3.5.3 Proses Pembentukan Poliuretan

Proses pembentukan poliuretan dilakukan dalam dua tahap, yaitu: Tahap pertama mencampurkan minyak jarak teralkoholisis (30 mL) dengan polietilen glikol (PEG) sebanyak 30 mL, kemudian diaduk sampai diperoleh larutan homogen (larutan I). Tahap berikutnya mencampurkan larutan I (Campuran minyak jarak teralkoholisis-PEG) dengan MDI sebanyak 72 mL, sampai diperoleh campuran homogen. Proses pencampuran atau polimerisasi dilakukan pada temperatur kamar selama 60 menit, dan dialiri dengan gas Nitrogen.



Gambar 3.2 *Polimer Poliuretan dengan Berbagai Komposisi MJT & Katalis yang Bervariasi*

Poliuretan yang dihasilkan kemudian dilakukan pemeraman dalam oven pada temperatur 70°C selama 24 jam, selanjutkan didiamkan pada suhu kamar selama satu minggu (7 hari). Hasil polimer poliuretan ini kemudian dikarakterisasi sifat mekaniknya.

3.5.4 Hasil Analisis Uji Tarik

Kekuatan tarik merupakan kekuatan tegangan maksimum spesimen untuk menahan tegangan yang diberikan. Sedangkan perpanjangan adalah pertambahan panjang yang dihasilkan oleh ukuran tertentu panjang spesimen, yang diakibatkan oleh tegangan yang diberikan. Specimen uji tarik ditunjukkan dalam Gambar 3.3. Data kekuatan tarik dan perpanjangan dari poliuretan yang dihasilkan dari berbagai variasi minyak jarak teralkoholisi (MJT) yang direaksikan dengan PEG dan MDI disajikan pada Tabel 3.4.

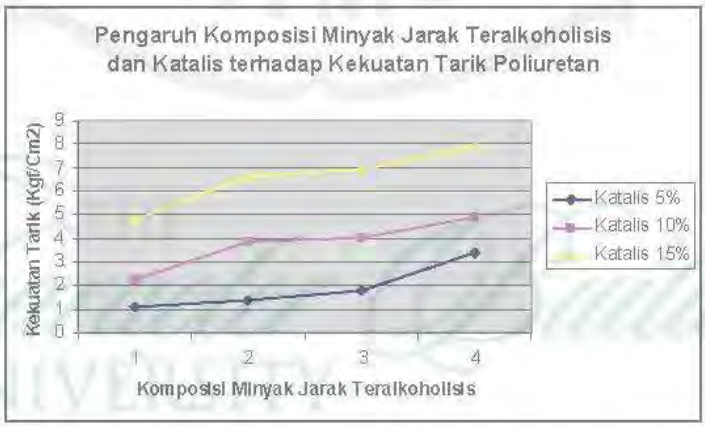
Tabel 3.4 *Data Kekuatan Tarik dan Perpanjangan dari Poliuretan*

Kode Sampel Poliuretan	Kode Minyak Jarak	Data Uji Tarik		
		Kekuatan Tarik (kg/cm²)	Perpanjangan (cm)	Perpanjangan (%)
PU-51	MJT-51	1,0750	9,2	230
PU-54	MJT-54	1,3917	8,9	223
PU-57	MJT-57	1,8033	8,3	208
PU-510	MJT-510	3,3783	7,6	190
PU-101	MJT-101	2,2750	7,7	193
PU-104	MJT-104	3,8750	5,4	140
PU-107	MJT-107	4,0417	5,2	130
PU-1010	MJT-1010	4,9083	4,5	113
PU-151	MJT-151	4,8017	4,5	113
PU-154	MJT-154	4,6383	3,8	95
PU-157	MJT-157	4,9083	3,6	90
PU-1510	MJT-1510	7,9167	2,9	73

Pengaruh Komposisi minyak jarak teralkoholisis, yang dilambangkan dengan kode sampel minyak jarak, pada reaksi polimerisasi pembuatan poliuretan terhadap kekuatan tarik dan perpanjangan perekat polimer poliuretan yang dihasilkan menunjukkan kecenderungan yang teratur, seperti ditunjukkan pada Gambar 3.4 dan Gambar 3.5. Semakin

tinggi kadar katalis asam yang digunakan dengan perbandingan minyak jarak dan etanol yang sama, maka kekuatan tarik akan semakin tinggi, sedangkan perpanjangan semakin rendah. Hal ini sejalan dengan poliuretan yang dihasilkan dengan jumlah katalis yang sama, tetapi jumlah etanol dalam alkoholisisnya berbeda, yang memeprlihatkan bahwa penambahan kadar etanol dalam reaksi alkoholisis akan menyebabkan kekuatan tarik semakin meningkat dan perpanjangan semakin menurun. Dari data terlihat bahwa kekuatan tarik maksimum adalah 7,9167 kgf/cm^2 dan perpanjangannya 73%, yang diperoleh pada pembentukan poliuretan dengan bahan dasar dari minyak jarak teralkoholisis dengan perbandingan minyak jarak dengan alkohol 1 : 10, dan katalis asam sulfat sebanyak 15%.

Gambar 3.3 *Spesimen Uji Tarik*



Gambar 3.4 *Pengaruh Komposisi MJT & Katalis terhadap Kekuatan Tarik Poliuretan*

Gambar 3.5 *Pengaruh Komposisi MJT & Katalis terhadap Perpanjangan Poliuretan*

Hasil yang diperoleh dapat dinyatakan bahwa polimer poliuretan memiliki kekuatan tarik yang dapat dimanfaatkan sebagai alternatif bahan perekat karena polimer yang dihasilkan dapat menjadi keras, dengan kondisi paling maksimal diperoleh pada proses reaksi pembentukan poliuretan dengan bahan dasar minyak jarak teralkoholisis pada perbandingan minyak jarak dan etanol sebesar 1 : 10, dengan katalis asam sulfat sebanyak 15% (Kode Sampel PU-1510). Proses Polimerisasi Poliuretan ini dilakukan dengan perbandingan MJT-PEG dengan MDI sebesar 1 : 1.2, yang dilakukan pada temperatur kamar selama 60 menit, dan dialiri dengan gas Nitrogen. Berikut ini adalah rekomendasi atau kesimpulan yang diperoleh dari pembuatan poliuretan dari minyak jarak (*Castor Oil*).

1. Polimerisasi perekat Poliuretan telah dilakukan dengan perbandingan MJT-PEG dengan MDI sebesar 1 : 1.2, yang dilakukan pada temperatur kamar selama 60 menit, dan dialiri dengan gas Nitrogen.
2. Semakin tinggi kadar katalis asam yang digunakan dalam proses alkoholisis dengan perbandingan minyak jarak dan etanol yang sama, maka kekuatan tarik akan semakin tinggi, sedangkan perpanjangan semakin rendah.

3. Penambahan kadar etanol dalam reaksi alkoholisis akan menyebabkan kekuatan tarik dari perekat poliuretan semakin meningkat, sedangkan perpanjangan semakin menurun.
4. Kondisi paling maksimal diperoleh pada proses reaksi pembentukan poliuretan dengan bahan dasar minyak jarak teralkoholisis pada perbandingan minyak jarak dan etanol sebesar 1 : 10, dengan katalis asam sulfat sebanyak 15%, yang menunjukkan data kekuatan tarik sebesar 7,9167 kgf/cm^2 dan perpanjangannya adalah 73%.

-ooOoo-

BAB 4

ASAM LINOLEAT TERKONJUGASI

4.1 LATAR BELAKANG

Asam linoleat terkonjugasi (*CLA = conjugated linoleic acid*) adalah suatu asam lemak C_{18} dengan dua ketidak jenuhan dengan posisi terkonjugasi. Senyawa CLA pertama kali diperkenalkan oleh Parodi (1977) dari tumpahan susu sapi pada rumput di peternakan Amerika Serikat yang memberikan serapan sinar UV pada 320 nm (Kanal dan Dhiman, 2004). Senyawa CLA terdiri dari dua isomer utama yaitu [18: 2 (9,11)] atau asam ruminat (*RA = ruminic acid*) sebagai produk dominan yang dapat mencapai 80 – 90 %, isomer [18: 2 (10,12)] sekitar 3 – 6 %) dan isomer konjugasi lainnya dengan posisi konjugasi 7 – 14 (Muller dan Delahoy, 2009). Pada umumnya asam ruminat adalah geometri bentuk geometri 9cis – 11trans (9c, 11t) dan CLA dalam bentuk geometri 10trans – 12cis (10t – 12c) (Khanal dan Dhiman, 2004). Senyawa CLA adalah esensial dan sangat bermanfaat, namun permasalahannya adalah terbatas diproduksi oleh makhluk hidup. Senyawa CLA terdapat sebagai lemak hewani dan hanya dihasilkan oleh ternak ruminansia dan produk olahan susu dengan kadar yang sangat rendah (Bauman *et al.*, 1999 dan Parodi, 1997). Secara biosintesa yang diproduksi tumbuhan adalah linoleat [18: 2 (9, 12)] seperti pada bunga matahari, kacang kedelai (Brahmana, 1989), sejenis buah berry, beberapa biji tumbuhan khas Negara Turki famili *Rosacea* (Ozgul, 2005), minyak zaitun dan minyak kemiri (Barus, 2007).

Hewan ruminansia memproduksi CLA dengan merubah linoleat yang dikonsumsi dan terbentuk secara isomerisasi oleh enzim isomerase dari bakteri *Butyrivibrio fibrisolvens* yang terdapat dalam usus(Wisnu, 2003). Sejumlah kecil CLA juga dapat terbentuk secara biosintesis dengan cara penambahan ikatan rangkap (desaturasi) suatu lemak (Kanal dan Dhuman ,2004 dan Surette, 2006). Kadar CLA dalam daging hewan ruminansia, susu dan produk olahannya sangat rendah seperti pada biri-biri (domba) 1,2 %, sapi 0,6%, susu 0,98%, krim 0,77%, mentega 0,94% dari total minyak atau lemak (Parodi, 1997, Bauman *et al*., 1999 dan Paterson, 2000). Sejauh ini belum diperoleh data kadar CLA dalam daging ternak ruminansia lainnya seperti kerbau, kuda dan kambing yang merupakan ternak ruminansia khas Indonesia.

Senyawa CLA berkhasiat untuk mencegah dan mengobati berbagai macam penyakit (Fernie, 2003, Saebo, 2003 dan Wisnu, 2003). Beberapa bioaktivitas CLA yang dipublikasikan adalah untuk mencegah dan mengobati berbagai macam penyakit seperti hipertensi (Nagao *et al*., 2003), kanker dan tumor (Field *et al*., 2004), antioksidan (Liangli, 2001 dan Liangli *et al*., 2002), anti osteoartritis (Shen *et al*., 2004), anti peradangan (*inflamantori*)(Bangsaganya *et al*., 2002), antibodi dan serum (Petridou *et al*., 2003), anti atheroskelorosis (Mc Leod *et al*., 2004, mencegah obesitas (Malpuegch *et al*., 2004 dan Mawarni, 2006) dan antioksidan (Paterson, 2000, Liangli, 2001 dan Liangli *et al*., 2002). Selanjutnya CLA diyakini dapat juga berfungsi seperti *PUFA (poly unsaturated fatty acid)* seperti *DHA (Docosa heksanoat acid)* dan *EPA (Eicosa pentanoic Acid)* yang berperan dalam perkembangan otak bahita dan kesehatan indera mata (Brahmana, 1989).

Berdasarkan paparan di atas maka senyawa CLA sangat esensial dengan spektrum bioaktivitas yang luas. Permasalahannya adalah CLA masih sangat sulit diperoleh karena harga bahan konsumsi yang mengandung CLA yang relatif mahal dan sebaran secara alamiah sangat terbatas yaitu hanya sebagai hewani pada ternak ruminansia dengan kadar yang sangat rendah. Untuk memenuhi kebutuhan asupan CLA negara, maka Amerika Serikat diperoleh dari konsumsi daging sapi (sebanyak 76%) dan di Eropa dari konsumsi keju (sebanyak 83%) (Parodi, 1997),

sedangkan di Indonesia sejauh ini belum deperoleh data. Dengan demikian pencarian sumber alternatif CLA yang murah, melimpah, kadar tinggi dan terbarukan adalah hal yang perlu dan merupakan bidang kajian penelitian yang potensial dan berprospek ekonomi tinggi, karena isolasi dari produk alami tidak efisien karena kelimpahannya yang sangat rendah (Baumann *et al.*, 1999).

Pengkajian sumber CLA alternatif dari sumber alami nabati yang mengandung linoleat dengan reaksi kimia di laboratorium bukanlah merupakan penelitian baru. Isomerisasi linoleat dalam minyak kedelai secara fotoisomerisasi dengan inisiator Iodium namun hasilnya belum optimal dengan konversinya tertinggi sekitar 0,5 % (Gangidi dan Proctor, 2004). Selanjutnya juga telah dilakukan sintesa CLA dengan mengisomerisasi linoleat dalam minyak bunga matahari dengan NaOH/ metanol namun terjadi berbagai reaksi samping seperti penyabunan dan transesterifikasi menghasilkan ester asam lemak (*FAME = fatty acid methyl esthers*) (David *et al.*, 1999). Sintesa CLA menggunakan teknologi fermentase juga telah dilakukan dengan hasil yang spesifik dan selektif, namun biayanya relatif mahal, prosesnya rumit dan relatif sulit untuk mendisain reaktor yang anaerob (Rainio *et al.*, 2001, Alonso et al., 2003; dan Ando *et al.*, 2003). Sejauh ini pengkajian sumber alternatif CLA masih lebih difokuskan pada sumber-sumber minyak alami yang dikonsumsi (*edible oil*), khususnya minyak nabati yang mengandung linoleat sehingga tidak kompetitif.

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji sumber alternatif CLA secara sintesis dari minyak yang tidak dikonsumsi (*non edible oil*) yaitu dengan mentransformasi ricinoleat dalam minyak jarak (*castor oil*) melalui tahapan reaksi dehidrasi dan isomerisasi yang dilanjutkan dengan usaha pemisahan dan identifikasi hasil. Keunggulan penggunaan minyak jarak sebagai bahan awal adalah karena kadar minyak dalam biji relatif tinggi (40-50%) dengan kadar ricinoleat yang dapat mencapai 90% (O'Shea, 2005). Minyak jarak juga akan menjadi sumber CLA terbarukan karena budidaya tanaman jarak (*Ricinus communis*) sebagai penghasil minyak relatif mudah, baik secara vegetatif maupun generatif bahkan kultur jaringan serta tidak menuntut kesuburan tanah yang ketat bahkan

tumbuh dengan baik pada lahan marginal di samping harganya yang relatif murah dan umur berproduksi relatif pendek (Widodo dan Sumarsih, 2007). Keunggulan lain adalah karena minyak jarak merupakan golongan minyak yang tidak dikonsumsi (*non edible oil*), maka tidak bersaing dengan minyak konsumsi yang sejauh ini diolah sebagai sumber alternatif CLA.

Risinoleat adalah merupakan komponen utama minyak jarak yang dihasilkan dari biji tanaman jarak (*Ricinus Communis* Linn). Risinoleat mempunyai struktur yang tidak lazim seperti lemak pada umumnya, karena mempunyai gugus hidroksil (-OH) pada rantai samping (-R) dengan notasi [C:18 :1(9),12-OH] dan nama kimia 12- hidroksi - 9 – cis enoat.

Transformasi risinoleat menjadi CLA melalui reaksi dehidrasi dan isomerisasi bukanlah merupakan penelitian baru. Villeneuve *et al.*, 2005 melaporkan dehidarator paling baik untuk dehidrasi risinoleat adalah asam fosfat (H_3PO_4). Selanjutnya isomerisasi dilakukan dengan menggunakan katalis Wikinson ($[RhCl(PPh)_3]$), $SnCl_2.2H_2O$ dan tritolilfosfin sebagai kokatalis. Dehidrasi dengan asam fosfat secara langsung diperkirakan akan menyebabkan reaksi samping berupa hidrolisis menjadi asam lemak, yang dalam penelitiannya tidak ditentukan melalui pengukuran kadar asam lemak bebas (ALB atau *FFA=free fatty acid*), yang merupakan salah satu kriteria yang harus dipenuhi kadarnya untuk pangan (*edible oil*). Isomerisasi linoleat menjadi CLA dengan katalis Wilkinson memberikan konversi (yield) yang tinggi namun permasalahannya sulit diperoleh dan harganya relatif mahal. Selanjutnya permasalah CLA juga telah dilakukan dengan metode fraksi urea dengan hasil CLA dalam bentuk asam lemak sehingga esensialitasnya tidak seperti esensialitas dalam bentuk lemak (trigliserida).

Penelitian ini mencoba mengkaji agen pendehidrasi dan isomerisasi serta teknik isomerisasi yang mudah diperoleh dan berharga murah dengan mengkaji beberapa senyawa yang bersifat menarik air dari alkohol (*dehydrating agent*) baik yang menarik air melalui aktifitas fisik maupun aktivitas kimia (Merk, 1990 dan 2003). Selajutnya dikaji teknik

pemisahan CLA hasil sintesis yang cocok dengan produk hasil pemisahan tetap dalam bentuk lemak sehingga esensialitasnya tetap terjaga dengan tetap mengkonsumsinya dalam bentuk trigliserida (lemak).

Risinoleat mempunyai tiga gugus fungsi utama yaitu alkena, alkohol dan ester sehingga tahapan transformasinya baik reaksi dehidrasi maupun isomerisasi diperlukan reaktor khusus, agen pendehidrasi yang kemoselektif, dan kondisi reaksi yang spesifik agar produk yang dihasilkan maksimal. Dehidrasi terhadap alkohol termasuk gugus alkohol dalam risinoleat adalah reaksi eliminasi air (H_2O), sehingga harus menggunakan dehidrator yang menarik air melalui aktifitas kimia. Sebagai perbandingan juga dicobakan berbagai dehidrator yang menarik air melalui aktifitas fisik. Dehidrator yang umum digunakan untuk mendehidrasi alkohol adalah asam sulfat (H_2SO_4) pekat seperti yang dilakukan Sitorus (1987) pada dehidrasi isoamil alkohol. Asam sulfat tidak cocok digunakan untuk mendehidrasi risinoleat karena akan menyebabkan reaksi samping berupa adisi, polimerisasi dan hidrolisis lemak. Secara kualitatif berdasarkan penelitian Sitorus dan Purba (2006) dan Sitorus *et al.*, 2009 P_2O_5 dapat digunakan sebagai dehidrator risinoleat dalam minyak jarak. Selanjutnya Hajipour *et al.*, (2007) melaporkan bahwa P_2O_5 adalah merupakan agen pendehidrasi yang kemoselektif baik untuk gugus fungsi maupun stereoselektivitas. Hasil penelitian menunjukkan terjadi kenaikan bilangan Iodium yang mengindikasikan terbentuknya ikatan rangkap hasil dehidrasi sebagai produk namun belum diperoleh kondisi paling optimal berupa waktu, suhu dan jumlah dehidrator serta disain reaktor yang optimal.

Pada tahap pertama, penelitian ini mengkaji reaksi dehidarasi risinoleat agar dihasilkan DCO yang maksimal atau randemen (*yield*) tinggi. Reaksi dilakukan pada kondisi nitrogen untuk mereduksi oksigen sehingga meminimalisasi reaksi samping oksidasi pada suhu tinggi, kondisi pengurangan tekanan (*vacuum*) untuk menarik air hasil dehidrasi sehingga kesetimbangan bergeser ke arah produk dan penambahan serbuk seng (Zn) sebagai agen antipolimerisasi (Vellemeve *et al.*, 2005). Pengkajian dehidrator kemoselektif dilakukan dengan mencoba beberapa dehidrator baik yang menarik air melalui aktivitas fisik maupun aktivitas

kimia yang mudah diperoleh dan berharga relatif murah. Kondisi reaksi penetapan dehidrator kemoseletif dilakukan pada kondisi yang identik untuk setiap dehidrator yang dicobakan. Parameter untuk menentukan dehidrator kemoselektif adalah laju penurunan kadar risinoleat dan laju pertambahan kadar DCO (campuran LA dan CLA) yang dianalisis dengan GC. Laju penurunan risinoleat dan laju pertambahan DCO (LA dan CLA) paling tinggi adalah merupakan dehidrator paling kemoselektif (optimal).

Setiap reaksi mempuyai mempunyai energi aktivasi (Ea) yang spesifik yang tidak dapat dimanipulasi atau diubah. Bila Ea makin besar, maka laju reaksinya makin lambat sehingga waktu reaksi makin lama. Untuk mempercepat laju reaksi maka dilakukan manipulasi faktor eksternal agar dihasilkan jalur reaksi lain dengan Ea yang lebih rendah. Dalam penelitian ini dikaji tiga faktor eksternal yaitu waktu reaksi, suhu, dan jumlah dehidrator kemoselektif yang diperoleh untuk mendapatkan kondisi yang optimal. Tujuan utama optimasi kondisi suatu reaksi adalah untuk memperoleh hasil dengan *yield* tinggi dengan waktu reaksi yang makin cepat.

Studi faktor waktu, suhu dan jumlah pereaksi adalah melalui pengkajian hubungan antara laju reaksi dengan ketiga faktor tersebut, melalui parameter perobahan konsentrasi baik laju pengurangan reaktan maupun laju pertambahan produk. Berdasarkan persamaan laju reaksi maka hubungan konsentrasi dengan waktu adalah asimtotis (Laidler, 1987). Dengan demikian suatu reaksi akan sempurna pada waktu tak berhingga. Waktu optimal diperoleh dengan suatu asumsi yang didasarkan pada *yield* yang diperoleh. Selanjutnya reaksi senyawa organik pada umumnya membutuhkan pemanasan untuk menambah frekuensi tumbukan antara molekul pereaksi. Berdasarkan persamaan distribusi Maxwell – Boltzmann bila suhu makin tinggi, maka fraksi molekul reaktan yang mengalami tumbukan efektif (mencapai Ea) makin besar sehingga *yield* reaksi makin besar (Clark, 2002). Secara umum kenaikan suhu akan menaikkan laju reaksi (meningkatkan yield), namun namun menurut persamaan Arhenius ($k = A^{-Ea/RT}$) hubungan laju reaksi adalah asimtotis yang berarti setiap reaksi mempunyai suhu otimal yang

spesifik (Laidler, 1987 dan Clark 2002). Secara umum laju persamaan suatu laju reaksi adalah: $r = k\ C^n$, dengan r adalah laju reaksi (rate), k konstanta kecepatan reaksi, C konsentrasi dan n orde atau tingkat reaksi. Dengan demikian laju reaksi akan semakin naik apabila konsentrasi reaktan (substrat) makin tinggi (Laidler,1987). Jumlah pereaksi secara teoritis dihitung secara stoikiometri berdasarkan koefisien persamaan reaksi. Bila pereaksinya sekaligus bersifat sebagai katalis, maka jumlah pereaksi tidak dihitung secara stoikiometri, karena sesudah terbentuk produk maka katalis akan lepas kembali untuk selanjutnya mengaktivasi molekul reaktan yang belum bereaksi (Laidler, 1987, Eccles *et al.*, 1991 dan Priest dan Von Mikusk, 1997).

Studi terhadap waktu reaksi, suhu dan jumlah dehidrator paling kemoselektif untuk mendehidrasi risinoleat minyak jarak menjadi DCO dilakukan pada penelitian ini. Pengkajian tiap faktor dilakukan pada dua kondisi lain pada keadaan yang identik. Pengkajian dilakukan berdasarkan laju penurunan kadar risinoleat dan kenaikan kadar DCO (campuran LA dan CLA). Analisis perobahan kadar risinoleat dan DCO dilakukan dengan GC di mana waktu, suhu dan jumlah dehidrator optimal adalah yang menghasilkan laju penurunan risinoleat dan laju kenaikan DCO paling tinggi. Selanjutnya dilakukan dehidrasi pada kondisi optimal untuk menentukan besarnya konversi (*yield*) dehidrasi. Berdasarkan data yang diperoleh ditentukan persamaan laju reaksi dan usulan mekanisme reaksinya.

Produk DCO yang dihasilkan masih merupakan campuran antara LA dan CLA, maka agar hasil CLA maksimal pada tahap dua dilakukan isomerisasi (perpindahan ikatan rangkap) terhadap linoleat dalam DCO menjadi CLA. Reaksi isomerisasi pada umumnya dikatalisis dengan NaOH atau KOH dengan pelarut metanol (Arata *et al.*, 1993). Katalis NaOH atau KOH metanolik tidak dapat diaplikasikan secara langsung pada isomerisasi linoleat dalam DCO karena akan terjadi reaksi samping transesterifikasi dan penyabunan, sehingga perlu dikaji modifikasi dan teknik isomerisasi agar hasil isomerisasinya optimal. Secara spesifik Villeneuve *et al.*, 2005 telah melakukan isomerisasi linoleat dalam DCO dengan katalis Wilkinson ($[RhCl(PPh)_3]$, $SnCl_2.2H_2O$ dan tri-tolilfosfin sebagai kokatalis dengan konversi tinggi. Permasalahannya adalah bahwa

katalis ini berharga sangat mahal dan relatif sulit untuk mensintesanya, karena tidak tersedia sebagai stok. Sintesa CLA juga telah banyak dilakukan dengan memanfaatkan mikroorganisme (teknologi fermentasi) antara lain dengan *Lactobacillus* (Alonso *et al.*, 2003 dan Ando *et al.*, 2003) dan dengan *Propionobacterium* (Rainuo *et al.*, 2001). Penggunaan mikroorganisme untuk tujuan sintetis mempunyai selektivitas tinggi namun relatif sulit dilakukan secara invitro di laboratorium karena disamping biayanya relatif mahal maka pembuatan reaktor yang anaerob juga relatif sulit disamping tidak semua enzim dapat dipelakukan secara *in vitro*. Pada penelitian ini dikaji teknik isomerisasi yang paling cocok untuk mengisomerisasi linoleat menjadi CLA, tetapi dengan agen pengisomerisasi yang murah dan teknik yang relatif sederhana. Teknik isomerisasi yang dicobakan adalah dengan KOH sebagai katalis namun dengan modifikasi yaitu dengan menggunakan pelarut n- butanol yang lebih non polar dibanding metanol dan tanpa pelarut untuk meminimalisasi reaksi esterifikasi dan penyabunan. Selanjutnya dicobakan isomerisasi dengan teknik refluks dibawah pengaruh gelombang mikro (*microwave*) dengan inisiator Iodium. Isomerisasi dengan gelombang mikro didasarkan pada analogi fotoisomerisasi linoleat minyak kedelai menjadi CLA yang dilakukan Gangidi dan Proctor (2004), namun hasil maksimal yang diperoleh hanya sekitar 0,5 %. Dalam penelitian ini cahaya diganti dengan gelombang mikro seperti yang dilakukan Zucco (1997) yaitu isomerisasi safrol dan eugenol menjadi isosafrol dan isoeugenol dengan hasil yang relatif baik. Keunggulan teknik gelombang mikro untuk isomerisasi adalah peralatannya dapat digunakan secara berulang, sedangkan bila menggunakan agen pengisomerisasi maka sesudah reaksi maka agen pengisomerisasinya akan terbuang. Teknik isomerisasi yang paling cocok adalah yang menghasilkan produk dengan *yield* paling tinggi yang dianalisis dengan kombinasi spektrofotometer GC, FTIR, UV dan GC – MS.

Lemak alam baik nabati maupun hewani yang bersifat konsumsi (*edible oil*) pada umumnya tidak memerlukan pemisahan komponen sesudah diisolasi. Proses pemurnian yang umum dilakukan adalah *RBD [R = refined (pemurnian), B = bleached (pemucatan) dan D = deodorized (penghilangan bau)]*. Teknik ini umum diterapkan untuk *CPO*

(Crude palm oil) yang dihasilkan oleh PKS (Pabrik Kelapa sawit). Senyawa CLA dalam penelitian ini adalah hasil sintesis sehingga pada tahap tiga dilakukan pemisahan untuk meminimalisasi komponen yang tidak esensial khususnya sisa risinoleat. Berbagai hasil penelitian menunjukkan bahwa CLA dapat terpisah dengan resolusi yang tinggi bila dianalisa dengan GC dan GC – MS dengan kolom kapiler baik fasa normal maupun fasa terbalik (Cristie *et al.*, 2000, Dobson, 1998, Ozgul 2005 dan Sehat *et al.*, 1998). Resolusi juga relatif baik bila dianalisis dengan Ag^+ HPLC dengan fasa normal atau terbalik dengan merangkai minimal tiga buah kolom (Yuruwees dan Morehouse, 2001, Adolfi *et al.*, 2002, Vereshhchagin dan Pehelkin, 2003 dan Cristie *et al.*, 2007). Analisis dengan GC dan GC – MS tidak preparatif dan harus melalui derivatisasi sehingga pemisahan CLA tidak cocok dilakukan dengan cara tersebut. Selanjutnya walapun HPLC adalah preparatif namun hanya dalam skala kecil dan harga peralatannyapun sangat mahal. Pemisahan dengan fraksi urea akan menghasilkan CLA dengan kemurnian yang tinggi (Vellenueve *et al.*, 1995), namun dalam bentuk asam lemak sehingga esensialiatasnya berobah bila dibandingkan dengan dalam bentuk trigliserida. Pemisahan isomer CLA juga telah dilakukan dengan teknik fraksinasi solven dengan hasil yang cukup baik, namun pelarut dan disain reaktornya sangat mahal (Hidetaka *et al.*, 2006 dan Uehara *et al.*, 2006). Pemisahan dengan kromatografi kolom dengan fasa diam silikagel dan alumina tidak optimal karena komponen DCO mempunyai sifat fisik dan kimia yang berdekatan (Cristie *et al.*, 2007), padahal kedua sifat ini adalah sebagai dasar pemisahan dengan kromatografi kolom.

Dalam penelitian ini telah dilakukan pemisahan CLA dengan kromatografi kolom yang dimodifikasi yaitu dengan mengimpregnasi fasa diam silika gel dengan perak nitrat (*argentonated*). Dasar terjadinya pemisahan adalah fenomena di mana ikatan rangkap komponen lemak dalam DCO dapat membentuk ikatan koordinasi yang reversibel dengan ion perak melalui kompleks *EDA* (*electron donor acceptor*) yang analog dengan dasar yang digunakan dengan analisis pada Ag^+HPLC. Sifat reversibel ikatan rangkap dengan ion perak sebanding dengan jumlah ikatan rangkap dan isomer dengan geometri trans (Damyonova, 2006, Neff *et al.*, 1999 dan Cristie *et al.*, 2007), sehingga waktu elusi tiap

komponen akan berbeda. Cara elusi yang dilakukan adalah elusi bergradien dengan campuran pelarut heksana dan aseton yang diadopsi dari penelitian Guel- Guerra, 2000 dan Rincon *et al.*, 2009 yang keduanya melakukan pemisahan trigliserida GLA (*gamma linoleic acid* = *linolenic*) suatu trigliserida dengan tiga ketidakjenuhan (linoleat) dari *Evening Primrose Oil (EPO)* dan berbagai bijian tumbuhan. Kajian perbandingan pelarut dilakukan secara elusi bergradien berdasarkan kenaikan kepolaran dengan memvariasi campuran eluen heksana dan aseton. Pemisahan dipandu dengan KLT dan deteksi noda dengan lampu UV. Analisis dilakukan dengan gabungan GC, FTIR dan UV, sedangkan penentuan komposisi dengan GC – MS yang dibandingkan dengan data standar.

Penelitian ini ditargetkan menghasilkan luaran berupa reaktor, dehidrator kemoselektif dan kondisi optimal untuk dehidrasi, teknik untuk isomerisasi dan teknik pemurnian yang sesuai dalam skala laboratorium untuk memproduksi senyawa CLA dan risinoleat minyak jarak. Sumbangan yang diharapkan untuk ilmu pengetahuan adalah untuk memperkaya khasanah ilmu pengetahuan (*Scientific word*) melalui publikasi hasil penelitian baik berupa laporan penelitian dan publiksi pada jurnal ilmiah.

4.2 ASAM LINOLEAT TERKONJUGASI.

Asam linoleat terkonjugasi (*CLA = conjugated linoleic acid*) adalah salah satu asam lemak C_{18} dengan dua ketidak jenuhan dengan kedudukan terkonjugasi yang pertama kali diperkenalkan oleh Parodi tahun 1977 dari tumpahan susu sapi pada rumput peternakan Amerika Serikat yang memberika serapan UV pada 320 nm (Kanal dan Dhiman, 2004). Senyawa CLA terdiri dari dua isomer utama yaitu [18 : 2 (9,11)] atau asam ruminat (*RA = ruminic acid*) sebagai produk dominan yang dapat mencapai 80 – 90 %, isomer [18: 2 (10,12)] sekitar (3 – 6 %) dan isomer lainnya dengan posisi konjugasi dari 7 – 14 (Muller dan Delahoy, 2009). Pada umumnya asam ruminat adalah bentuk geometri c-9, t–1 dan isomer CLA [18: 2 (10, 12)] dalam bentuk geometri t-10, c–12 (Khanal dan Dhiman, 2004). Senyawa CLA sangat esensial namun terbatas diproduksi

oleh mahluk hidup yaitu hanya secara hewani oleh ternak ruminansia dan produk olahan susu dengan kadar yang sangat rendah (Bauman *et al.*, 1999 dan Parodi, 1997). Secara biosintesa yang diproduksi tumbuhan adalah isomer CLA yaitu linoleat seperti pada bunga matahari, kacang kedelai (Brahmana, 1989), sejenis buah berry, beberapa biji tumbuhan khas Negara Turki famili *Rosacea* (Ozgul, 2005), minyak zaitun dan minyak kemiri (Barus, 2007). Ternak ruminansia memproduksi CLA dengan merobah linoleat yang dikonsumsi dari tumbuhan secara isomerisasi oleh enzim isomerase dari bakteri *Butyrivibrio fibrisolvens* yang terdapat dalam usus (Wisnu, 2003). Sejumlah kecil CLA juga dapat terbentuk secara biosintesis dengan cara penambahan ikatan rangkap (desaturasi) suatu lemak (Kanal dan Dhiman, 2004 dan Surette, 2008). Kadar CLA dalam daging hewan ruminansia, susu dan produk olahannya sangat rendah yaitu biri – biri (domba) 1,2 %, sapi 0,6%, susu 0,98%, krim 0,77%, mentega 0,94% dari total minyak atau lemak (Parodi, 1997, Bauman *et al.*, 1999 dan Paterson, 2000). Sejauh ini belum ada data penelitian tentang kadar CLA dalam daging ternak ruminansia lainnya seperti kerbau, kuda dan kambing yang merupakan ternak ruminansia khas Indonesia.

Senyawa CLA merupakan suatu lemak yang esensial bagi manusia baik sebagai makanan suplemen maupun untuk mencegah dan mengobati berbagai macam penyakit khususnya yang berhubungan dengan kardio vaskuler seperti hipertensi, antioksidan dan mencegah timbunan kolesterol (Parodi, 1997, Bauman *et al.*, 1999 dan Wisnu 2003). Beberapa bioaktivitas CLA yang dipublikasikan adalah untuk mencegah dan mengobati berbagai macam penyakit seperti hipertensi (Nagao *et al.*, 2003), kanker dan tumor (Field *et al.*, 2004) , antioksidan (Liangli , 2001 dan Liangli *et al.*,2002), anti osteoartritis (Shen *et al.*, 2004), anti peradangan (*inflamantori*)(Bangsaganya *et al.*, 2002), antibodi dan serum (Petridou *et al.*, 2003), anti atheroskeloresis (Mc Leod *et al.*, 2004, obesitas (Malpuegch *et al.*, 2004 dan Mawami 2006) dan antoksidan (Paterson, 2000, Liangli, 2001 dan Liangli *et al.*, 2002). Selanjutnya CLA diperkirakan dapat juga berfungsi seperti *PUFA (poly unsututated fatty acid)* seperti *DHA (Docosa heksanoat acid) dan EPA (Eicosa pentanoic Acid)* yang berperan dalam perkembangan otak balita dan kesehatan

indera mata. (Brahmana, 1989). Bioaktivitas CLA telah berhasil diujikan pada berbagai hewan percobaan sebagai serum, anti hipertensi, anti *atherosklerosis* pada kelinci (Kritchevsky, 2000), menghambat pertumbuhan kolon yang diinduksi karsinogenesis pada kulit dan payudara, dan menurunkan kadar kolesterol jahat *(LDL: low density lipoprotein)* dan ateroskelorosis pada tikus serta kelinci percobaan (Muller dan Delahoy, 2009).

Secara biosintesa pada tumbuhan yang diproduksi adalah linoleat *(LA = Linoleic Acid)* atau omega-6 dengan notasi [18: 2 (9,12)] seperti pada bunga matahari, kacang kedelai (Brahmana, 1989), sejenis buah berry , minyak zaitun dan minyak kemiri (Barus, 2007). Beberapa biji tumbuhan khas Negara Turki famili *Rosacea* juga mengandung linoleat (Ozgul, 2005). Senyawa CLA dalam tubuh ternak ruminansia diproduksi dengan merobah linoleat yang dikonsumsi dari tumbuhan secara isomerisasi oleh enzim isomerase dari bakteri *Butyrivibrio fibrisolvens* yang terdapat dalam usus rumunan (Bauman *et al.*, 1999, Parodi, 1997 dan Wisni 2003). Dengan demikian CLA adalah merupakan isomer linoleat yang berbeda posisi dua ikatan rangkapnya dimana pada CLA terletak secara konjugasi sedangkan linoleat dipisahkan dua ikatan tungal (tersolasi).

4.3 SINTESA ASAM LINOLEAT TERKONJUGASI.

Senyawa CLA sangat esensial namun sulit diperoleh, karena harga bahan konsumsi yang mengandung CLA yang relatif mahal dan produksi secara alamiah sangat terbatas. Oleh karena itu pencarian sumber alternatif CLA yang murah, melimpah dan terbarukan adalah hal yang sangat perlu dan merupakan bidang kajian penelitian yang potensial dan berprospek ekonomi tinggi.

Berbagai usaha telah dilakukan untuk mencari sumber CLA alternatif dari sumber alami nabati yang mengandung linoleat melalui reaksi kimia di laboratorium. Sintesa CLA telah dilakukan dengan cara fotoisomerisasi linoleat dalam minyak kedelai namun hasilnya belum optimal karena konversinya sangat rendah yaitu maksimum 0,5 % (Gangidi dan Proctor, 2004). Selanjutnya isomerisasi linoleat dalam

minyak bunga matahari menjadi CLA dengan NaOH/metanol juga telah dilakukan, namun hasilnya belum optimal karena terjadi reaksi samping penyabunan dan transesterifikasi menjadi metil ester asam lemak *(FAME = fatty acid methyl ether)* (David *et al.* 1999). Isolasi CLA dari produk alami juga kurang optimal karena kadarnya sangat rendah (Bauman et al., 1999). Sintesa CLA juga telah banyak dilakukan dengan memanfaatkan mikroorganisme (teknologi fermentasi) antara lain dengan *Lactobacillus* (Alonso *et al.*, 2003 dan Ando *et al.* 2003) dan dengan *Propionibacterium* (Rainuo *et al.*, 2001). Penggunaan mikroorganisme untuk tujuan sintetis mempunyai kemoselektivitas yang tinggi, namun relatif sulit dilakukan di laboratorium karena disamping biayanya relatif mahal maka pembuatan reaktor yang anaerob juga relatif sulit disamping tidak semua enzim dapat diperlakukan secara *in vitro*. Berdasarkan hasil-hasil penelitian seperti yang dikemukakan di atas, maka sejauh ini pengkajian sumber alternatif CLA masih lebih difokuskan pada sumber minyak alami yang dikonsumsi (*edible oil*) khususnya yang mengandung linoleat sehingga tidak kompetitif. Oleh karena itu pencarian sumber alternatif CLA dari minyak non konsumsi, murah, kadar yang tinggi dan terbarukan adalah kajian yang perlu, potensial dan berprospek ekonomi tinggi.

Risinoleat yang terdapat dalam minyak jarak *(castor oil)* dapat ditransformasi menjadi asam linoleat terkonjugasi (CLA) melalui tahapan dehidrasi dan isomerisasi. Penggunaan minyak jarak sebagai bahan baku akan menjadikan minyak jarak sebagai sumber CLA terbarukan *(renewable)*, karena budidaya tanaman jarak sebagai produsen minyak relatif mudah baik secara vegetatif (stek), maupun generatif (biji), umur berproduksi relatif pendek yaitu sekitar 2 tahun, tidak menuntut persyaratan kesuburan tanah yang ketat bahkan dapat tumbuh di lahan marginal (Widodo dan Susumarsih , 2000) dan berharga relatif murah. Hal lain yang dianggap mendukung keunggulan penggunaan minyak jarak sebagai bahan awal adalah karena minyak jarak adalah *non edible oil* sehingga tidak bersaing dengan minyak konsumsi *(edible oil)* yang sejauh ini diolah menjadi sumber alternatif CLA.

Risinoleat adalah merupakan komponen utama minyak jarak (castor oil) yang dihasilkan dari biji tanaman jarak *(Ricinus Communis*

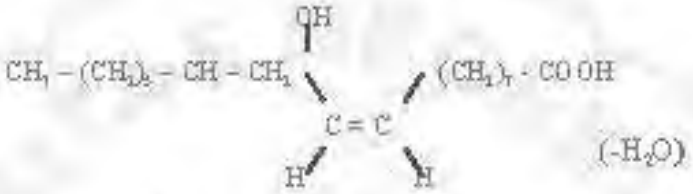
Linn) dengan kadar tinggi yang dapat mencapai 90 %. Melalui tahapan reaksi dehidrasi dan isomerisasi risinoleat dapat ditransformasi menjadi asam linoleat terkonjugasi (CLA). Reaksi dehidrasi adalah merupakan jenis reaksi eliminasi yaitu pengurangan molekul air (H_2O) dari suatu molekul alkohol yang mengandung suatu hidrogen alfa (H_α) terhadap gugus alkohol, menghasilkan suatu alkena dengan persamaan umum seperti gambar 4. 1.

Gambar 4.1 *Persamaan Reaksi Dehidrasi Alkohol*

Bila alkohol mempunyai lebih dari satu $H\alpha$, maka akan terjadi produk campuran dengan produk dominan adalah alkena yang paling stabil (Kaedah Sayitzev). Reaksi dehidrasi akan lebih efektif bila menggunakan agen penarik air (dehidrator) yang secara umum adalah menggunakan asam sulfat pekat (Sitorus, 1987).

Risinoleat mengandung gugus hidroksil (-OH) pada rantai samping (-R) dengan notasi [C:18 :1(9),12-OH] dan nama kimia adalah 12-hidroksi - 9 – cis enoat. Risinoleat dapat mengalami reaksi dehidrasi (eliminasi molekul air dari gugus alkohol) membentuk alkena dengan persamaan reaksi dalam bentuk asam risinoleat seperti gambar 4. 2

Pada prinsipnya reaksi dehidrasi terjadi pada lemak, namun untuk penyederhanaan penulisan persamaan reaksi maka umum dituliskan dalam bentuk asam lemaknya. Reaksi dehidrasi risinoleat menghasilkan minyak jarak terdehidrasi (*DCO = Dehydrated Castor Oil*). Karena risinoleat mempunyai dua Hidrogen alfa ($H\alpha$) terhadap gugus (- OH) yaitu pada C_{10} dan C_{11} maka DCO terdiri dari dua produk yaitu asam linoleat *(LA = Linoleic acid)* dengan notasi struktur *[C18 : 2 (9, 12)]* dan asam linoleat terkonjugasi *(CLA = conjugated linoleic acid)* dengan notasi struktur *[C18 : 2 (9, 11)]* sebagai produk dominan (produk Sayitzev) karena stabilisasi resonansi ikatan rangkap konjugasi (Bhowmicck dan Sharma, 1987 dan Priest dan Von Mikusch, 1997).



Risinoleat [C18: 1(9),12- OH]

(-H_2O)

CH_3-$(CH_2)_4$-CH = CH –CH_2 – CH = CH –$(CH_2)_7$- COOH

Linoleat [C18 : 2 (9, 12)]

+

CH_3-$(CH_2)_5$ - CH = CH – CH = CH – $(CH_2)_7$-COOH

Asam linoleat Terkonjugasi (CLA) [C18: 2 (9,11)]

Gambar 4.2 *Persamaan Reaksi Dehidrasi Risinoleat*

Selanjutnya agar CLA yang dihasilkan maksimal maka dengan suatu agen pengisomerisasi dilakukan isomerisasi linoleat dalam DCO menjadi CLA dengan persamaan reaksi bentuk asam linoleat adalah seperti gambar 4. 3

CH_3-$(CH_2)_4$-CH = CH –CH_2 – CH = CH –$(CH_2)_7$- COOH

Linoleat /LA [C18 : 2 (9, 12)]

Isomerisasi

CH_3-$(CH_2)_5$ – CH = CH – CH = CH –$(CH_2)_7$-COOH

Linoleat Terkonjugasi/CLA [C18 : 2 (9, 11)]

+

CH_3-$(CH_2)_4$ – CH = CH – CH = CH_2 –$(CH_2)_6$- COOH

Linoleat Terkonjugasi/CLA[C18 : 2 (10, 12)]

Gambar 4.3 *Persamaan Reaksi Isomerisasi Linoleat Menjadi CLA*

4.4 KINETIKA REAKSI KIMIA

Reaksi senyawa organik pada umumnya berlangsung dengan laju relatif lambat dibanding dengan reaksi-reaksi senyawa anorganik pada umumnya. Reaksi kimia dapat ditinjau berdasarkan kontrol thermodinamika yaitu berdasarkan energi bebas Gibbs (ΔG) yang menyatakan reaksi akan berlangsung spontan apabila $\Delta G < 0$. Dengan demikian reaksi akan semakin spontan bila energi bebas makin kecil atau makin negatif.

Aspek thermodinamika tidak dapat digunakan sebagai acuan untuk memperkirakan kecepatan atau laju reaksi. Kecepatan atau laju reaksi dapat diperkirakan berdasarkan kontrol kinetika yaitu berdasarkan harga orde atau tingkat reaksi yang menurunkan persamaan laju reaksi. Berdasarkan persamaan laju reaksi maka dapat ditentukan harga konstanta kecepatan reaksi (k) dan energi aktivasi (Ea). Laju reaksi akan makin cepat apabila k makin besar atau Ea makin kecil. Selanjutnya berdasarkan orde, k dan Ea maka mekanisme atau jejak suatu reaksi dapat diprediksi dengan mengusulkan suatu mekanisme reaksi. Selanjutnya dengan mengetahui mekanisme suatu reaksi, maka reaksi dapat diarahkan untuk menghasilkan suatu produk selektif yang diinginkan berdasarkan manipulasi harga k dan Ea melalui perlakuan faktor eksternal (waktu, suhu dan jumlah reaktan), karena pada umumnya reaksi molekul organik merupakan produk campuran (Kadarohman, 2003). Selanjutnya untuk skala industri akan merupakan pedoman untuk mendisain reaktor yang sesuai dengan jenis reaksi yang dilakukan.

Setiap reaksi mempunyai mempunyai energi aktivasi (Ea) yang spesifik yang tidak dapat dimanipulasi. Bila Ea makin besar, maka laju reaksinya makin lambat sehingga waktu reaksi makin lama. Untuk mempercepat laju reaksi maka dilakukan manipulasi faktor eksternal agar dihasilkan jalur reaksi lain dengan Ea yang lebih rendah. Ada tiga faktor eksternal yang dapat mempengaruhi laju reaksi yaitu: waktu reaksi, suhu, dan jumlah pereaksi. Mekanisme penarikan air oleh dehidrator dan pengaruh ketiga faktor eksternal tersebut terhadap laju reaksi dijelaskan dijelaskan sebagai berikut.

4.4.1 Agen Penarik Air (Dehidrator)

Reaksi eliminasi pada umumnya selalu beriring dengan reaksi substitusi nukleofilik (S_N), maka untuk meminimalisasi reaksi substitusi digunakan pereaksi (agen) yang dapat menarik molekul yang akan dieliminasi. Pada dehidrasi alkohol digunakan agen yang bersifat menarik air yang disebut dehidrator. Dehidrator (*dehydrating agent*) dapat menarik air dari suatu molekul melalui aktivitas fisika maupun aktivitas kimia (Merk, 1990 dan Merk, 2003). Penarikan air melalui aktivitas fisika adalah bertujuan untuk mengeringkan suatu bahan melalui adsorbsi fisik pemutakan air ke dalam pori dari dehidrator. Dehidrator melalui aktivitas fisik dapat diregenerasi atau diaktifkan kembali melalui pemanasan pada suhu sekitar titik didih air atau dengan cara pengeringan pengurangan tekanan (*vacuum*) seperti silikagel dan aluminum oksida.

Penarikan air melalui aktivitas kimia terjadi melalui dua cara yaitu melalui pembentukan ikatan antara air dari dehidrator membentuk kristal terhidrat dan melalui reaksi antara dehidrator dengan air. Beberapa dehidrator yang menarik air dengan cara pembentukan hidrat adalah kalsium klorida, natrium sulfat dan magnesium klorida yang dapat diregenerasi dengan cara pemanasan pada sekitar titik didih air. Reaksi dehidrasi terhadap alkohol terjadi melalui reaksi kimia antara dehidrator dengan air yang dieliminasi dari alkohol, sehingga tidak dapat diregenerasi dengan cara pemanasan sederhana. Beberapa dehidrator kelompok ini antara lain adalah difosfor pentaoksida, berbagai logam, hidrida logam dan beberapa senyawa organo logam. Berdasarkan data yang dipublikasikan Merk, 1990 maka difosfor pentaoksida adalah agen pengering (dehidrator) yang paling aktif. Selanjutnya berdasarkan laporan Hajipour *et al.* (2007) P_2O_5 adalah merupakan agen pereaksi yang kemoselectif yang diperkirakan juga akan kemoselektif bila digunakan sebagai dehidrator untuk alkohol.

4.4.2 Pengaruh Waktu Suhu dan Jumlah Pereaksi Terhadap Laju Reaksi

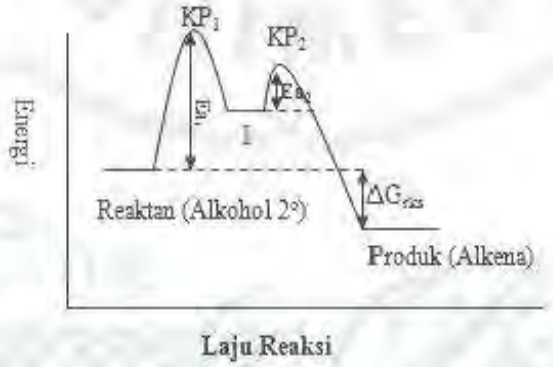
Secara umum pengaruh ketiga faktor eksternal yaitu waktu, suhu dan jumlah pereaksi untuk setiap jenis reaksi adalah sama termasuk reaksi eliminasi. Dehidrasi adalah jenis reaksi eliminasi yang dapat berlangsung

melalui mekanisme E-2 (bimolekuler atau orde dua berlangsung dengan satu tahap) dan mekanisme E-1 (unimolekular atau orde satu berlangsung dengan dua tahap) tergantung struktur alkoholnya. Dehidrasi terhadap alkohol primer pada umumnya melalui mekanisme E-2, sedangkan alkohol sekunder dan tersier pada umumnya melalui mekanisme E-1. Pada prakteknya reaksi eliminasi akan berkompetisi dengan reaksi substitusi nukleofilik (Sn), maka agar hasil eliminasi lebih dominan digunakan suatu senyawa kimia yang bersifat menarik molekul yang akan dieliminasi.

Risinoleat adalah suatu alkohol sekunder, maka reaksi dehidrasinya adalah seperti alkohol sekunder pada umumnya yaitu melalui mekanisme E-1 dengan persamaan laju reaksi umum seperti persamaan 4. 1

$$r = k_{E-1}\,[\text{Alkohol}] \qquad [4.\ 1]$$

Notasi r adalah laju reaksi dan k_{E-1} adalah konstanta kecepatan reaksi eliminasi. Mekanisme E-1 adalah melalui dua tahap reaksi dengan pembentukan ion karbonium sebagai zat antara (Intermediet = I) adalah merupakan langkah penentu laju reaksi *(RDS = Rate determining step)*. Diagram (profil) energi dehidrasi alkohol sekunder secara umum adalah seperti gambar 4. 4 berikut.



KP = Keadaan Peralihan; Ea = Energi aktivasi
ΔGrks = Energi reaksi; I = Intermediet

Gambar 4.4 *Diagram Energi Dehidrasi Alkohol Sekunder Mekanisme E-1)*

Reaksi dehidrasi melalui mekanisme E_1 adalah melalui suatu tahapan pembentukan intermediet (zat antara) ion karbonium dan merupakan langkah yang paling lambat, sehingga merupakan langkah penentu laju reaksi.

Laju reaksi didefinisikan sebagai laju pengurangan zat-zat pereaksi (reaktan) atau laju pertambahan zat-zat hasil reaksi (produk) terhadap waktu, dengan persamaan laju reaksi secara umum seperti berikut (Laidler, 1987).

aA + bB pP + qQ, maka laju reaksi adalah

$$-\frac{d[A]}{adt} = -\frac{d[B]}{bdt} = +\frac{d[P]}{pdt} = +\frac{d[Q]}{qdt} \qquad [4.2]$$

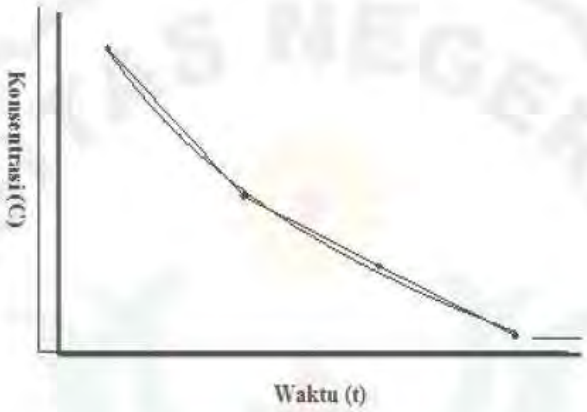
Penyelesaikan persamaan differsial secara integrasi terhadap persamaan 4.2, akan menghasilkan laju persamaan reaksi umum mengikuti persamaan 4.3.

$$r = k\,[C]^n \qquad [4.3]$$

dengan r = rate = laju reaksi
k = konstanta kecepatan reaksi
C = konsentrasi dan n = tingkat atau orde reaksi

Pada prateknya tidak ada reaksi senyawa organik yang sempurna yang berarti reaktan akan habis pada waktu tidak berhingga. Kesempurnaan reaksi disimpulkan berdasarkan asumsi yaitu pada saat waktu di mana tidak terjadi lagi laju pengurangan reaktan (konsentrasi konstan). Dengan demikian hubungan laju reaksi dalam hal ini laju pengurangan konsentrasi reaktan dengan waktu adalah asimtotis yang secara grafis digambarkan seperti gambar 4.5

Suhu adalah faktor eksternal yang umum dikaji untuk meningkatkan laju reaksi. Secara umum kenaikan suhu akan menaikkan laju reaksi, karena akan menaikkan energi kinetika molekul, sehingga menaikkan frekuensi tumbukan. Berdasarkan hukum distribusi Maxweell –Boltzman seperti persamaan 4.4 tentang teori tumbukan maka kenaikan suhu akan menaikkan fraksi molekul yang mencapai energi aktivasi (Ea) sehingga akan mempercepat laju reaksi (Davis, 1997).

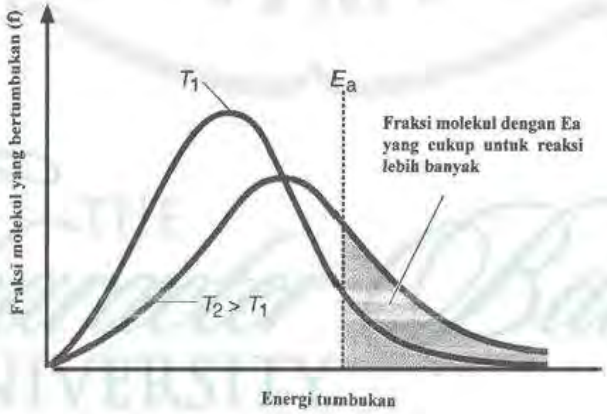


Gambar 4.5 *Hubungan Laju Pengurangan Konsentasi dengan Waktu*

$$\frac{dn}{n} = \frac{ge^{-\epsilon/RT}\, d\in}{\int ge^{-\epsilon/RT}\, d\in} \qquad [4.\ 4]$$

dengan $\frac{dn}{n}$ adalah fraksi molekul dengan energi antara ε sampai ε + dε

Integrasi persamaan 4. 4 pada dua suhu yang berbeda secara grafis digambarkan seperti pada gambar 4.6 (Laidler, 1987 dan Clark, 2002).



Gambar 4.6 *Jumlah Fraksi Molekul yang Bertumbukan pada Dua Suhu yang Berbeda*

Fraksi molekul yang bertumbukan dan mencapai energi aktivasi (Ea) adalah yang diarsir, di mana fraksinya lebih banyak pada suhu yang lebih tinggi.

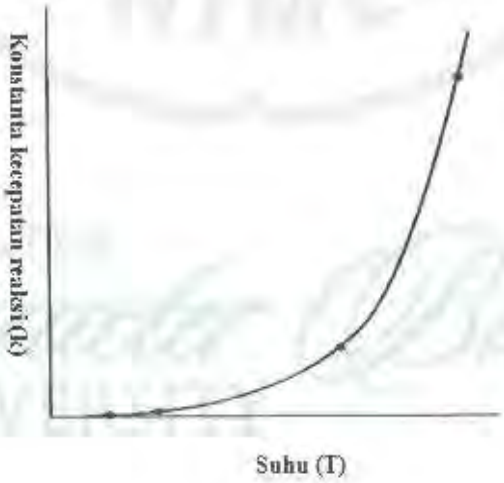
Secara umum kenaikan suhu akan menaikkan laju reaksi, karena dengan kenaikan suhu akan menaikkan fraksi molekul yang bertumbukan dan mencapai Ea akan makin besar. Namun walapun demikian setiap reaksi akan memiliki temperatur maksimum yang optimal, sesuai dengan yang dikemukakan Arhenius yang diekspresikan dengan persamaan 4.5 berikut.

$$k = A\ e^{-Ea/RT} \qquad [4.5]$$

dengan k = konstanta kecepatan reaksi

A = faktor frekuensi
Ea = energi aktivasi
R = Tetapan gas umum,
T = Suhu

Berdasarkan persamaan 4.5, maka hubungan k sebagai parameter laju reaksi, juga adalah asimtotis yaitu pada suhu maksimal tertentu laju reaksi juga akan konstan seperi gambar 4.7 berikut (Clark, 2002).



Gambar 4.7 *Hubungan Konstanta Kecepatan Reaksi dengan Suhu*

Selanjutnya berdasarkan pada persamaan laju reaksi pada persamaan 4.5, maka penambahan konsentrasi akan menaikkan laju reaksi. Jumlah pereaksi (reaktan) secara umum dihitung berdasarkan perbandingan stoikiometri dari perbandingan koefisien reaksi. Untuk pereaksi yang sekaligus bersifat sebagai katalis, maka jumlah pereaksi tidak dihitung berdasarkan perbandingan stoikiometri koefisien persamaan reaksi. Katalis adalah suatu zat yang ikut bereaksi dengan reaktan dengan tujuan aktivasi dan sesudah terbentuk produk akan dibebaskan kembali untuk selanjutnya akan mengkatalisis reaktan yang belum bereaksi. Jumlah katalis adalah berdasarkan hasil kompromi yang juga dapat diperoleh dengan memberi perlakuan secara *try – error* secara *gradual*. Jumlah katalis biasanya adalah relatif (nisbi) terhadap pereaksi (substrat), karena salah satu ciri khas katalis adalah mengaktifkan substrat dengan jumlah katalis yang kecil.

4. 5. REAKSI ISOMERISASI

Reaksi isomerisasi adalah reaksi dimana produk yang dihasilkan merupakan isomer dari reaktan. Beberapa reaksi isomerisasi adalah tautomerisasi keto – enol pada keton, perobahan geometri *cis* menjadi *trans*, epimerisasi pada karbohidrat dan beberapa reaksi perisiklis yang secara keseluruhan adalah melalui mekanisme radikal bebas. Jenis reaksi perisiklik yang merupakan reaksi isomerisasi adalah pembentukan cincin (siklo addisi), pembukaan cincin dan dan pergeseran ikatan rangkap pada alkena.

Reaksi isomerisasi dengan perpindahan ikatan rangkap dapat terjadi melalui dua cara yaitu melalui pergeseran proton(H^+) yang diikuti pergeseran elektron π dalam suasana basa kuat dalam metanol maupun dengan mekanisme radikal bebas atau penataan ulang sigmatropik (*sigmatropic rearegement*) yang dapat berlangsung baik termbas panas maupun gelombang. Menurut teori Fukui isomerisasi dengan penataan ulang sigmatropik adalah pergeseran radikal Hidrogen [1,3]. Penataan ulang sigmatropik melibatkan perpindahan ikatan sigma (σ) dalam kerangka elektron pi (π), dengan mekanisme reaksi secara umum seperti gambar 4. 8 (Sykes, 1989 dan Kadarohman, 2003).

Gambar 4.8 *Penataan Ulang Sigmatropik [1,3]*

Notasi [1,,3] adalah menyatakan perpindahan atom H atau C pada gambar 4. 8 adalah menyatakan pergeseran *H* dari posisisi satu ke posisi tiga dan bukan merupakan penomoran dalam tatanama senyawa organik. Secara keseluruhan reaksi adalah merupakan perpindahan atom H yang berikatan sigma (σ sp^3 - *s*) dalam kerangka elektron pi (π), yaitu perpindahan ikatan rangkap.

Beberapa reaksi isomerisasi dengan perpindahan ikatan rangkap dapat dilakukan dengan basa KOH dan NaOH dalam metanol sebagai agen pengisomerisasi seperti isomerisasi eugenol dan safrol menjadi isoeugenol dan isosafrol (Baby, 1997, Zucco, 1997 dan Kadarohman, 2003). Isomerisasi isoeugenol dan safrol dapat dilakukan dengan basa kuat dalam metanol karena kedua senyawa tersebut mempunyai atom Hidrogen pada struktur fenol yang mempunyai keasaman tinggi. Isomerisasi dengan basa kuat metanolik tidak dapat diaplikasikan secara langsung pada isomerisasi linoleat menjadi CLA karena akan terjadi reaksi penyabunan dan produk metil ester asam lemak(Villemieve et al., 2005). Isomerisasi linoleat harus spesifik atau dengan perlakuan khusus untuk mencegah reaksi samping seperti yang dikemukakan di atas.

Secara spesifik isomerisasi terbias cahaya (**fotoisimerisasi**) terhadap linoleat dalam minyak alami nabati juga telah dilakukan dengan penambahan Iodium sebagai inisiator namun konversinya sangat rendah yaitu maksimum 0,5 % (Gangidi dan Proctor, 2004). Selanjutnya Villemieve et al., (2005) juga telah melakukan isomerisasi linoleat dengan katalis Wilkinson ($[RhCl(PPh)_3]$, $SnCl_2.2H_2O$ dan tri-tolilfosfin sebagai kokatalis. Hasil penelitian menunjukkan kedua agen pereaksi tersebut menghasilkan konversi (*yield*) yang tinggi, namun permasalahannya adalah keduanya sangat sulit diperoleh dan berharga sangat mahal. Disamping itu katalis Wilkinson tidak tersedia sebagai stok, karena waktu

hidupnya (*life time*) relatif pendek sehingga baru disintesa saat hendak akan digunakan.

Mengacu pada hasil-hasil penelitian yang telah ditelusuri dari berbagai literatur seperti yang dikemukakan di atas maka pada penelitian ini dicobakan isomerisasi linoleat pada DCO dengan agen pengisomerisasi yang lebih murah dan mudah didapat dengan tiga cara yaitu: [1]. Isomerisasi dengan KOH menggunakan pelarut n-butanol, [2]. Isomerisasi terimbas gelombang mikro (**microwave**) dengan menggunakan inisiator Iodium dan [3]. Isomerisasi dengan KOH tanpa menggunakan pelarut. Landasan fundamental isomerisasi dengan menggunakan KOH yang dimodifikasi yaitu dengan pelarut n-butanol adalah untuk meminimalisasi reaksi penyabunan karena kelarutan air dalam n-butanol relatif rendah dan juga untuk mencegah terjadinya reaksi transesterifikasi menjadi ester asam lemak (*FAME = fatty acid methyl esters*). Pemikiran ini analog dengan dasar isomerisasi menggunakan KOH tanpa pelarut, karena akan meminimalisasi pembentukan metoksida.

Selanjutnya dasar isomerisasi terimbas gelombang mikro (*microwave*) dengan inisator Iodium adalah karena isomerisasi juga dapat berlangsung melalui mekanisme radikal bebas (pengaturan sigmatropik [1,3]), sehingga harus dipicu dengan suatu radikal bebas reaktif sebagai inisiator. Isomerisasi dengan gelombang mikro adalah analogi foto-isomerisasi yang dilakukan Gangidi dan Proctor, 2004, karena gelombang mikro adalah merupakan foton (materi bermassa sangat rendah) yang sifatnya sama dengan cahaya. Aplikasi isomerisasi gelombang mikro ini juga didasarkan pada isomerisasi safrol dan egrenol yang telah berhasil dilakukan oleh Babby, 1997 dan Zucco, 1997, dengan hasil yang lebih optimal dibandingkan dengan menggunakan basa kuat dalam metanol. Isomerisasi dengan gelombangbang mikro diperkirakan akan lebih efektif karena energi yang lebih besar dibandingkan dengan radiasi. Isomerisasi terhadap linoleat akan menyebabkan dua jenis pergeseran hidrogen dengan kemungkinan yang sama yaitu : perpindahan ikatan rangkap dari C_{12} ke C_{11} dengan produk CLA [C18 : 2 (9,11)] dan dari C_{10} ke C_9 yang mengakibatkan perpindahan ikatan rangkap dari C_9 ke C_{10} dengan produk CLA [C18 : 2 (10,12)].

4.6 KROMATOGRAFI KOLOM FASA DIAM SILIKAGEL TERIMPREGNASI PERAK NITRAT

Kromatografi secara umum adalah pemisahan atau pemurnian suatu bahan hasil isolasi atau hasil sintesa yang didasarkan karena perbedaan kelarutan. Kromatografi diklasifikasikan berdasarkan fasa gerak yaitu kromatografi cair (fasa gerak cair) dan kromatografi gas (fasa gerak gas). Kromatografi kolom adalah jenis kromatografi cair dengan fasa diam padat dengan dasar pemisahan perbedaan daya adsorsi terhadap komponen yang akan dipisahkan. Tujuan dari pemurnian adalah untuk mendapatkan komponen senyawa yang diinginkan dengan kemurnian yang tinggi.

Secara umum lemak alami baik nabati maupun hewani yang bersifat konsumsi tidak memerlukan pemisahan komponen sesudah pengambilan (isolasi). Proses pemurnian yang umum dilakukan *adalah RBD [R = refined (penjernihan), B = bleached (pemucatan)* dan *D = deodorized (penghilangan bau)]*. Teknik ini lazim diaplikasikan untuk *CPO (Crude palm oil)* yang dihasilkan oleh PKS (Pabrik Kelapa sawit) (Barus, 2007). Senyawa CLA yang dihasilkan dalam penelitian ini adalah hasil sintesis dari risinoleat minyak jarak melalui tahapan dehidrasi dan isomerisasi, maka perlu pemurnian khususnya meminimalisasi sisa risinoleat dari hasil isomerisasi karena CLA yang dihasilkan diperuntukkan menjadi konsumsi. Kendatipun risinoleat bukan sebagai racun bagi tubuh namun kehadiran suatu zat asing dalam tubuh akan menyebabkan reaksi penolakan oleh tubuh (Brahmana, 1989 dan Barus 2007).

Senyawa CLA mempunyai titik didih yang tinggi, sehingga tidak dapat dimurnikan dengan teknik distilasi. Pemurnian dengan kromatografi kolom dengan fasa diam silikagel atau alumina juga tidak dapat dilakukan karena komponen yang akan dipisahkan mempunyai sifat fisika dan kimia sebagai dasar terjadinya pemisahan yang berdekatan khususnya koponen linoleat dan CLA. Beberapa hasil penelitian mengemukakan bahwa analisis asam lemak dalam bentuk FAME dengan GC dan GC – MS menggunakan kolom kapiler baik dengan kolom polar dan kolom non polar menghasilkan pemisahan (resolusi) yang baik

(Cristie, 1987, Cristie *et al.*, 2007 dan Banus, 2007). Dalam bentuk gliserida komposisi lemak juga dapat dianalisis dengan HPLC. Analisis komposisi minyak jarak juga telah banyak dilakukan dengan teknik GC – MS (Ginting *et al.* 2003dan Sitorus *et al.*, 2009).

Secara spesifik beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa CLA dapat terpisah dengan resolusi yang tinggi bila dianalisa dengan GC dan GC – MS dengan kolom kapiler fasa normal atau fasa terbalik (Cristie, 1998, Dobson,1998, Ozgul, 2005 dan Cristie *et al.*, 2007). Resolusi juga cukup baik bila dianalisis dengan Ag^+ HPLC dengan fasa normal atau terbalik dengan merangkai minimal tiga buah kolom (Adolfi *et al.*, 2002 dan Cristie *et al.*, 2007). Analisis dengan GC dan GC – MS tidak preparatif dan harus melalui derivatisasi sehingga pemurnian CLA tidak dapat dilakukan dengan kedua teknik tersebut. Selanjutnya walapun HPLC adalah preparatif namun hanya dengan skala kecil dan harga peralatannyapun sangat mahal. Pemurnian dengan kromatografi kolom dengan fasa diam silikagel dan alumina tidak optimal karena komponen DCO mempunyai sifat fisik dan kimia yang berdekatan (Cristie *et al.*, 2007), padahal kedua sifat ini adalah sebagai dasar pemisahan dengan kromatografi kolom. Pemisahan dengan fraksi urea akan menghasilkan CLA yang murni (Vellemueve *et al.*, 1995) namun dalam bentuk asam lemak sehingga esensialitasnya tidak seperti gliserida. Pemisahan isomer CLA juga telah dilakukan dengan teknik fraksinasi solven dengan hasil yang cukup baik , namun pelarut dan disain reaktornya relatif sulit dan sangat mahal (Hidetaka *et al.*, 2006 dan Uehara *et al.*, 2006).

Mengacu pada hasil – hasil pemisahan lemak secara umum dan CLA secara khusus maka dalam penelitian ini untuk memurnikan CLA dikembangkan teknik pemurnian dengan kromatografi kolom fasa diam silikagel yang dimodifikasi yaitu dengan mengimpregnasi silikagel dengan perak nitrat (Adolf *et al.*, 2002 dan Rincon *et al.*, 2009). Pemurnian ini didasarkan pada fenomena bahwa ikatan rangkap pada komponen lemak termasuk CLA dapat membentuk ikatan koordinasi yang dapat balik (reversibel) dengan ion perak (Ag^+) dengan persamaan reaksi pembentukan kompleks koordinasi antara alkena dan ion perak adalah seperti gambar 4. 5 (Damyanova, 2009).

[4.5]

Kompleks Ag^+ dengan π alkena

Ikatan koordinasi terbentuk melalui kompleks *EDA (electron donor acceptor)* dimana ikatan π dan alkena sebagai donor elektron dan ion perak (Ag^+) sebagai akseptor elektron (March, 1992). Dasar pemisahan ini juga identik dengan dengan dasar yang digunakan dengan analisis dan pemisahan dengan Ag^+HPLC. Secara umum kekuatan ikatan koordinasi ini akan naik bila ikatan rangkap (alkenanya) makin banyak, bersifat aromatis, rantai makin pendek, substituen makin banyak dan naiknya elektronegativitas dari substituen (Danyonova, 2006). Secara spesifik untuk lemak maka sifat reversibel ikatan kordinasi antara ikatan rangkap dengan ion perak sebanding dengan jumlah ikatan rangkap dan isomer dengan geometri trans (Neff *et al.* 1999 dan Cristie *et al.*, 2007).

Pemurnian komponen dengan kromatografi kolom terimpregnasi perak nitrat telah berhasilkan diaplikasikan untuk memurnikan γ- linoleat (*GLA = gamma linoleic acid*) dari minyak biji – bijian (Guil - Guerro et al., 2000) dan dari *Evening Primrose Oil* (Rincon *et al.* 2009). Senyawa GLA adalah trigliserida C_{18} dengan tiga ketidakjenuhan (linolenat), maka melalui optimasi pelarut secara elusi bergradien berdasarkan kenaikan kepolaran diperkirakan dapat memurnikan CLA secara optimal. Hasil pemurnian dipantau dengan KLT dengan pengungkapan noda menggunakan lampu UV, karena CLA mempunyai gugus kromofor yaitu diena terkonjugasi yang dibandingkan dengan data standar.

4.7 HASIL ASAM LINOLEAT TERKONJUGASI (CLA = CONJUGATED LINOLEIC ACID)

4.7.1 Karekterikstik dan Komposisi Komponen Minyak Jarak

Minyak jarak (*castor oil*) yang digunakan adalah minyak jarak komersial yang diperoleh dari toko Asean Medan sebanyak empat jenis berdasarkan

urutan waktu pembelian. Hasil pengukuran parameter fisika dan kimia utama secara rata – rata yang dan besaran menurut kriteria Standar Nasional Indonesia (SNI) adalah seperti tabel 4. 1.

Tabel 4.1 *Karakteristik Fisika dan Kimia Minyak Jarak*

Karakteristik Kimia dan Fisika	Pengukuran[a]	SNI[b]
1. Berat jenis (g/mL)	0,9559	0,957 – 0,963
2. Kadar asam lemak bebas (ALB/FFA = free fatty acid) (%)	1,4430	Maksimum 2 %
3. Bilangan Iodium (mg/g)	82,590	81 – 91
4. Bilangan Hidroksida (mg/g)	165,21	161 – 169

a. Besaran adalah hasil rata - rata empat minyak jarak

b. Data berdasarkan data SNI . 1990(DSN : 01 – 1904 – 1990)

Berdasarkan data karakteristik minyak jarak pada tabel 4. 1, maka minyak jarak yang digunakan sebagai bahan baku (awal) adalah bermutu baik karena semua parameter utama memenuhi kriteria yang dipersyaratkan oleh SNI.

Selanjutnya dilakukan analisis kadar risinoleat dan linoleat awal yang merupakan dua komponen yang terlibat dalam reaksi dehidrasi dan isomersasi terhadap empat sampel minyak jarak yang digunakan secara kromatografi gas dengan hasil analisis disajikan pada tabel 4.2.

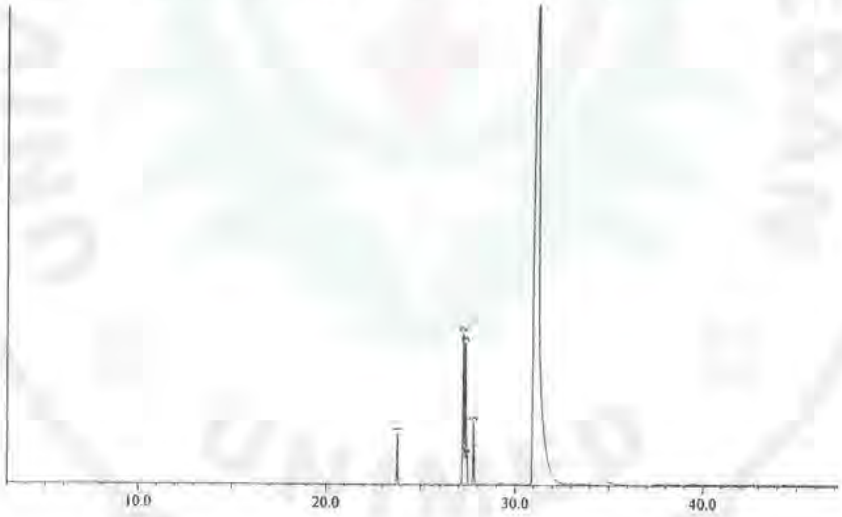
Tabel 4.2 *Kadar Risinoleat dan Linoleat Minyak Jarak Sampel*[a]

Bahan Minyak jarak	Kadar (%)[b]	
	Risinoleat	Linoleat
A	86,61	4,75
B	86,76	4,62
C	86,02	4,74
D	86,20	4,84
Rata - rata	86,40	4,74

a. Jenis sampel berdasarkan waktu pembelian

b. Relatif terhadap luas puncak

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa keempat minyak jarak tersebut mempunyai komposisi risinoleat dan linoleat relatif sama, dengan kadar rata-rata risinoleat adalah **86,40%** dan linoleat adalah **4,74 %**. Kadar risinoleat standar yang juga dianalisis GC adalah (80 - 90 %) dan kadar linoleat adalah (4 - 6 %). Dengan demikian kadar risinoleat dan linoleat hasil pengukuran dari minyak jarak yang digunakan sebagai bahan awal untuk dehidrasi memenuhi kriteria seperti yang dipersyaratkan oleh SNI. Komposisi komponen utama minyak jarak secara lebih terperinci dianalisis dengan GC-MS dengan kromatogram pada gambar 4.9.



Waktu retensi (t_R) menit

Gambar 4.9 *Kromatogram GC – MS Minyak Jarak*

Berdasarkan hasil interpretasi terhadap spektra MS pada lampiran 5, maka komposisi dari minyak jarak yang digunakan sebagai bahan awal adalah seperti tabel 4.3.

Bedasarkan data tabel 4.1, maka komposisi penyusun minyak jarak yang digunakan adalah : 1, 57 % palmitat, **5,64 %** linoleat, 4,86 % oleat dan **85,26 %** risinoleat. Bila dibandingkan data antara nalisis antara GC – MS dan GC maka baik kadar risinoleat maupun linoleat terdapat perbedaan kadar yang disebabkan perbedaan sensitivitas, spesifikasi alat dan kondisi analisis yang digunakan.

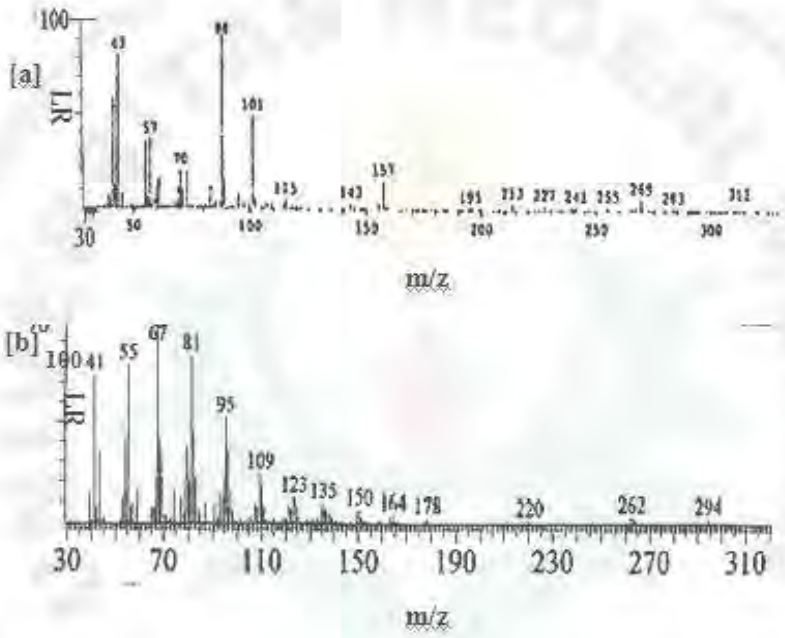
Tabel 4.3 *Komposisi Minyak Jarak yang Digunakan untuk Bahan Dasar Dehidrasi Risinoleat*

No Puncak	Waktu retensi t_R = menit	Kadar (%)[a]	Komponen
1	23,772	1,57	Palmitat [(C16:0)][b]
2	27,224	5,64	Linoleat [C18:2(9,12)]
3	27,301	4,68	Oleat [(C18: 1(9)]
6	31,265	85,26	Risinoleat [C18: 2 (9, 12-OH)]

a. % relatif terhadap luas puncak
b. Notasi asam lemak

Pola fragmentasi dua komponen yang terlibat pada dehidrasi yaitu risinoleat memunculkan puncak-puncak dengan (m/e) adalah 312 (M^+ sebagai puncak molekular), 266, 227,157, 101 dan 57 (spektra MS gambar 4.2 dan usulan fragmentasi pada lampiran 6a). Selanjutnya pola fragmentasi linoleat memunculkan puncak-puncak dengan m/e adalah 294 (M^+ sebagai puncak molekular) , 262, 220, 178 , 150 dan 67 (puncak dasar) (spektra MS pada Gambar 4.10

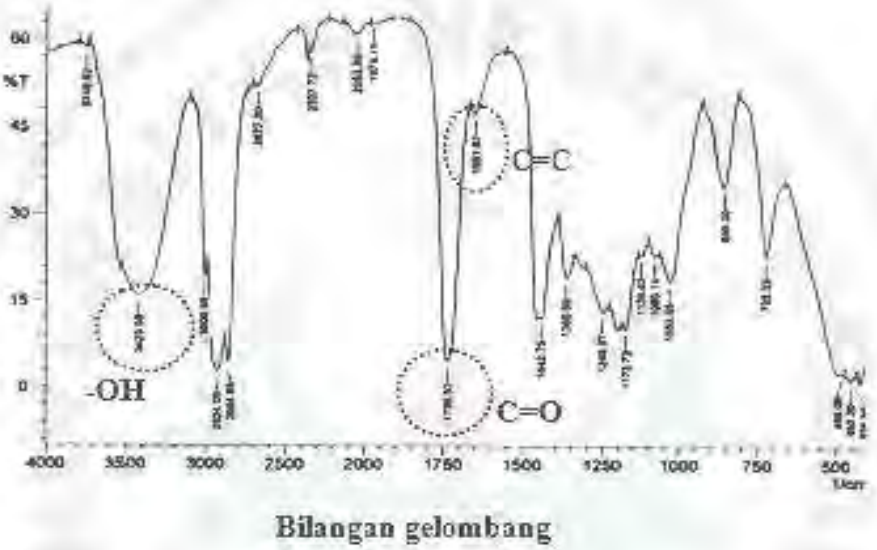
Analisis komposisi minyak jarak dilakukan dalam bentuk metil ester asam lemak (*FAME = fatty acid methyl esthers*). Analisis lemak harus dalam bentuk derivatisasi untuk menurunkan titik didih sehingga sesuai untuk dianalisis dengan baik dengan GC maupun GC – MS. Metode derivatisasi pembentukan FAME yang dilakukan adalah suatu modifakasi yang lebih efektif yaitu menggunakan Na-metoksi 1% yang dibuat dari logam Na dengan metanol. Pada prinsipnya metode ini bukanlah merupakan sesuatu yang baru, namun jarang digunakan karena logam Na yang relatif mahal dan bersifat eksplosisip bila berinteraksi dengan uap air. Keunggulan metode ini adalah tidak terjadi reaksi samping penyabunan seperti yang umum terjadi apabila menggunakan NaOH atau KOH dalam metanol, namun harus ditangani dengan hati-hati (Brahmana ,1989 dan Banu, 2009).



Gambar 4.10 *Spektra MS [a]. Metil Ester Risinoeat dan [b]. Metil Ester Linoleat*

Gugus fungsional utama minyak jarak dianalisis dengan spektrofotometer FTIR dengan spektra pada gambar 4.11. Serapan gugus fungsional utama komponen risinoleat yang terlibat dalam dehidrasi ada dua yaitu rentangan gugus –OH yang spesifik dengan intesitas kuat dan lebar pada 3425,58 cm^{-1} dengan area 332,651 mm^2 dan rentangan gugus alkena (C = C) pada pita 1651,07 cm^{-1}, sedangkan gugus karbonil (C=O) pada pita 1735,93 cm^{-1} tidak terlibat dalam reaksi.

Reaksi senyawa organik adalah pada hakekatnya adalah transformasi gugus fungsional, sehingga berlangsunya suatu reaksi organik dapat ditentukan dengan FTIR yaitu dengan menganalisis perobahan pita serapan antara reaktan dan produk yang dihasilkan. Dehidrasi risinoleat akan merobah gugus hidrosil (-OH) menjadi alkena (C=C), sehingga pada produk tidak lagi memunculkan serapan (-OH), dan akan memunculkan serapan baru yang disebabkan oleh gugus alkena.



Gambar 4.11 *Spektra FTIR Minyak Jarak*

Komposisi minyak jarak yang digunakan sebagai acuan atau kontrol adalah berdasarkan hasil analisis dengan GC yaitu kadar risinoleat **86,40** % dan kadar linoleat **4,74%**. Dasar penggunaan kadar rata-rata ini sebagai acuan adalah karena besarnya kadar hampir sama yaitu hanya berbeda pada digit persepuluh atau satu digit dibelakang koma. Pemantauan perobahan kadar yaitu laju pengurangan risinoleat dan laju pertambahan DCO (LA dan CLA) yang merupakan dua komponen yang terlibat dalam reaksi, dianalisis dengan alat GC yang sama dan kondisi yang identik dengan yang digunakan dalam penentuan kadar risinoleat dan linoleat awal.

4.7.2 Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak

Reaksi tahap pertama yang dipelajari adalah dehidrasi risinoleat minyak jarak. Dehidrasi risinoleat minyak jarak akan menghasilkan minyak jarak terdehidrasi *(DCO = dehydrated Castor oil)* yaitu campuran antara linoleat *(LA = linoleic acid)* dengan notasi [C18: 2 (9, 12)] dan linoleat terkonjugasi *(CLA = conjugated linoleic acid)* dengan notasi [C18: 2 (9, 11)] (persamaan reaksi pada gambar 1.1 halaman 5). Gugus hidroksi (-

OH) risinoleat pada (C_{12}) mempunyai dua hidrogen alfa (Hα) yaitu pada C_{11} dan C_{13} sehingga reaksi dehidrasi pada risinoleat akan menghasilkan dua produk eliminasi yaitu: Hα pada C_{11} dengan –OH akan menghasilkan CLA dan eliminasi Hα pada C_{13} dengan –OH akan menghasilkan LA. Berdasarkan hukum Sayitzev maka produk dominan adalah produk CLA karena stabilisasi resonansi ikatan rangkap konjugasi (Blowmick dan Sama, 1987 dan Priester *et al.* 1997)

Kesempurnaan atau laju suatu reaksi senyawa organik dipengaruhi oleh dua faktor yaitu internal dan eksternal. Faktor internal adalah menyangkut energi aktivasi (Ea) yang tidak dapat dimanipulasi namun dapat diarahkan ke mekanisme lain yang energi aktivasinya (Ea) lebih kecil dengan mengunakan katalisator, karena Ea adalah merupakan sifat hakiki suatu reaksi. Faktor eksternal merupakan faktor luar yang menyangkut kondisi reaksi yaitu kemoselektivitas agen pereaksi yang berhubungan dengan sifat dan jenis pereaksi, lamanya reaksi (*t = time*), suhu reaksi (*T = temperature*), dan jumlah pereaksi (konsentasi). Faktor eksternal dapat dimanipulasi dengan perlakuan yang bervariasi untuk mendapatkan kondisi yang optimal sehingga akan menghasilkan produk yang maksimal. Perlakukan atau manipulasi faktor eksternal pada hakekatnya adalah mengarahkan suatu reaksi ke mekanisme lain yang energi aktivasinya (Ea) lebih rendah. Kondisi optimal reaksi dehidrasi risinoleat dalam penelitian ini diperoleh dengan melakukan optimasi jenis dehidrator, waktu, suhu, dan jumlah relatif dehidrator untuk jenis dehidrator yang paling optimal (paling kemoselektif). Pada prinsipnya reaksi yang optimal adalah bertujuan untuk mempercepat laju suatu reaksi dengan hasil atau produk yang maksimal. Hasil kajian kondisi reaksi dehidrasi risinoleat menjadi DCO adalah sebagai berikut.

4.8 STUDI JENIS DEHIDRATOR PADA DEHIDRASI RISINOLEAT MINYAK JARAK

Pada penelitian dicobakan sebanyak delapan agen dehidrator pada kondisi yang identik yaitu: suhu 175°C, waktu refluks 1 jam, jumlah dehidrator 2% (*w/w*) terhadap minyak jarak, pengurangan tekanan 50 – 70 mmHg dan kecepatan pengadukan 800 – 1000 rpm. Dehidrator

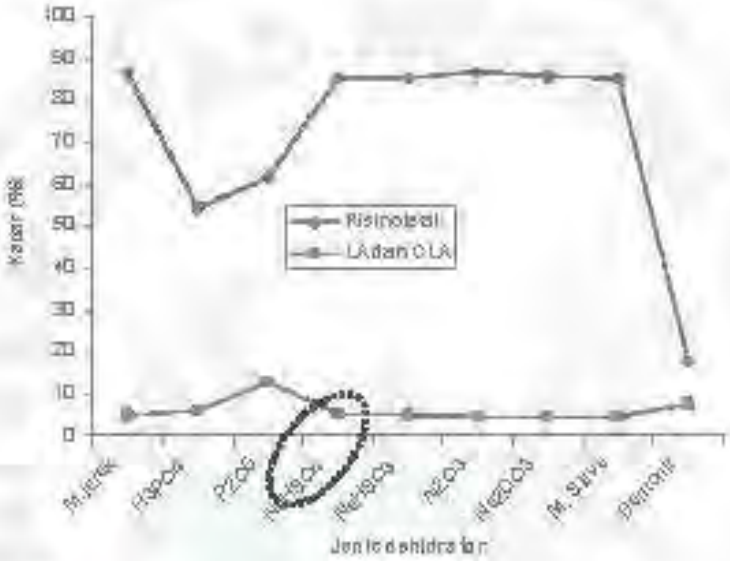
optimal (kemoseletif) adalah yang menyebabkan penurunan kadar risinoleat dan kenaikan kadar produk DCO yaitu campuran LA dan CLA paling tinggi atau memberikan konversi (Yield) reaksi tertinggi pada kondisi yang identik. Dalam hal ini LA dan CLA masih berada dalam satu puncak karena keduanya adalah isomer satu sama lain yang hanya dibedakan posisi ikatan rangkap (ketidak jenuhan), sehingga baik sifat kimia dan fisikanya sangat berdekatan sehingga dengan peralatan GC yang digunakan belum terjadi pemisahan (resolusi) dari kedua puncak. Laju penurunan kadar risinoleat dan kenaikan kadar campuran LA dan CLA diikuti dengan menganalisis setiap DCO yang dihasilkan dengan GC. Hasil yang diperoleh adalah seperti tabel 4.4 dan gambar 4.12.

Tabel 4.4 *Perubahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Suhu 175° C 2 %(w/w) dan 1 Jam dengan Variasi Jenis Dehidrator*

Dehidrator	Perubahan kadar (%)[a]	
	Risinoleat	LA dan CLA
1. M. jarak	86,40	4,74
2. H_3PO_4	54,31	5,86
3. P_2O_5[b]	61,66	12,79
4. $NaHSO_4$	85,37	5,30
5. $NaHSO_3$	85,43	5,07
6. Al_2O_3	86,89	4,59
7. Na_2CO_3	85,80	4,65
8. molsieve	85,12	4,53
9. Bentonit Kat. H	17,71	7,41

a. relatif terhadap luas puncak
b. dehidrator paling optimal (kemoseletif)

Berdasarkan tabel 4.4 dan gambar 4.4 yang ditandai dengan lingkaran putus-putus maka dehidrator yang paling baik adalah P_2O_5 karena dengan dehidrator tersebut menyebabkan terjadi penurunan kadar risinoleat paling besar yaitu (86,40 – 61,66) sebesar **24,74** % dan kenaikan kadar LA dan CLA paling tinggi yaitu (12, 79 – 4,74) sebesar **8,05** %.



Gambar 4.12 *Perobahan Kadar Ricinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Ricinoleat Minyak Jarak pada 175°C, 2 % w/w dan 1 jam dengan Variasi Jenis Dehidrator*

Reaksi dehidrasi adalah merupakan reaksi eliminasi yang selalu berkompetisi dengan reaksi substitusi nukleofilik (S_n), maka untuk meminimalisasi reaksi substitusi digunakan pereaksi (agen) yang dapat menarik molekul yang akan dieliminasi (Sykes, 1989). Untuk dehidrasi alkohol digunakan agen yang berifat menarik air yang disebut dehidrator *(dehydrating agent)*. Dehidrator dapat menarik air baik melalui aktivitas fisika maupun aktivitas kimia (Merk 1990 dan Merk 2003). Penarikan air melalui aktivitas fisika adalah bertujuan untuk mengeringkan suatu bahan melalui adsorbsi fisik permukaan air ke dalam pori dari dehidrator. Selanjutnya penarikan air melalui aktivitas kimia terjadi melalui dua cara yaitu melalui pembentukan ikatan antara air dan dehidrator membentuk kristal terhidrat dan melalui reaksi antara dehidrator dengan air.

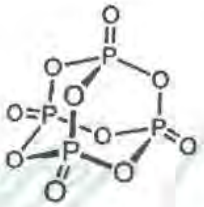
Reaksi dehidrasi terhadap alkohol terjadi melalui reaksi kimia antara dehidrator dengan air yang dieliminasi atau melalui aktivitas kimia dimana dehidrator bereaksi dengan air. Berdasarkan data yang dipublikasikan Merk, 1990 maka difosfor pentaoksida adalah agen

pengering (dehidrator) yang paling aktif sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan. Perbedaan paling fundamental antara publikasi Merk dan penelitian ini adalah bahwa Merk menarik air bebas, sedangkan penelitian ini adalah penarikan air dari molekul alkohol dalam hal ini risinoleat, dimana dehidrator bereaksi secara kimia dengan air membentuk asam fosfat (H_3PO_4). Dehidrator $NaHSO_3$ dan $NaHSO_4$ adalah identik yaitu menarik air dengan aktivitas kimia dengan membentuk hidrat dimana dehidrator tipe ini akan efektif menarik air bebas. Secara teoritis kedua dehidrator ini juga dapat menghasilkan proton dan ionisasi HSO_3^- dan HSO_4^- namun dalam hal ini akan sulit terjadi karena reaksi tidak menggunakan media yang polar. Kedua hal inilah yang diprediksi yang menyebabkan kedua dehidrator tersebut tidak efektif sebagai dehidrator. Dehidrator Na_2CO_3 adalah dehidrator yang menarik air dengan aktivitas kimia dengan cara pembentukan hidrat sehingga juga tidak efektif bila digunakan sebagai dehidrator terhadap risinoleat dan lebih efektif bila digunakan untuk menarik air bebas. Dehidrator Al_2O_3 pada prinsipnya dapat menarik air melalui aktivitas kimia dan membentuk $Al(OH)_3$, namun karena rantai hidrokarbon (non polar) yang sangat panjang yang menyebabkan rendahnya kepolaran gugus (-OH) sehingga tidak cukup reaktif bila diserang oleh Al_2O_3. *Molecular sieve* atau tamis molekular dapat menarik air melalui aktivitas fisik yaitu melalui adsorbsi porus dehidrator sehingga juga tidak efektif sebagai dehidrator untuk risinoleat.

Dehidrator bentonit dengan katalis asam adalah kombinasi penarikan air melalui aktivitas fisik dan aktifitas kimia, karena bentonit bersifat sebagai adsorben dan katalis asam adalah untuk mengaktivasi gugus alkohol. Hasil penelitian menunjukan terjadi penurunan kadar risinoleat yang sangat besar yaitu (86,40 – 17,71) sebesar **69,28** % namun LA dan CLA yang dihasilkan relatif rendah yaitu (7,41 – 4,74) atau sebesar **2,67** % yang mengindikasikan terjadi reaksi samping. Hasil analisis dengan GC (kromatogram lampiran 14) menunjukkan bahwa terbentuk produk samping yang cukup besar sesudah puncak risinoleat yaitu satu komponen tidak teridentifikasi yaitu puncak 9 (t_R = 26,589 menit sebesar 12,00 %) dan satu puncak teridentifikasi yaitu puncak 11 (t_R = 27,01 menit sebesar 44,21 %) adalah senyawa 8,11 –

oktadekadienat. Selanjutnya berdasarkan data GC juga diperoleh produk samping sebelum puncak risinoleat yaitu puncak 15 (t_R = 20.025 menit sebesar 29,41 %) adalah lemak C18 dengan tiga ketidakjenuhan atau linolenat [C18:3(9,12,15)] yang diperkirakan terbentuk melalui penambahan ketidakjenuhan (desaturasi) melalui proses dehidrogenesasi pada suhu tinggi yang analog dengan desaturasi secara enzimatis (Surette, 2008). Dengan demikian bentonit yang dikatalisis asam juga tidak cocok digunakan untuk mendehidrasi risinoleat. Dehidrasi dengan asam fosfat (H_3PO_4) juga menyebabkan penurunan kadar risinoleat yang relatif besar yaitu (86,40 – 61,66) sebesar **19,74 %**, namun campuran LA dan CLA yang terbentuk juga relatif kecil yaitu hanya (5,56 – 4,74) sebesar **1,12 %** yang juga mengindikasikan terjadinya produk samping. Walapun dehidrator asam fosfat menarik air melalui aktivitas kimia melalui serangan H^+ terhadap gugus (-OH) namun kurang optimal sebagai dehidrator karena menyebabkan berbagai reaksi samping. Hal ini didukung data karakterisasi pada tabel 4. 5 yaitu parameter asam lemak bebas (ALB/*FFA* = *Free Fatty Acid*) tertinggi yaitu sebesar 10,80 %. Bila dibandingkan dengan ALB/FFA minyak jarak sebesar 1,44%, terjadi kenaikan yang relatig besar yang mengindikasikan terjadinya hidrolisis lemak menjadi asam lemak bebas.

Efektivitas dari P_2O_5 sebagai dehidrator adalah karena strukturnya dalam bentuk dimer yang rumus molekulnya adalah P_4O_{10} dengan struktur berbentuk sangkar sehingga sangat stabil seperti gambar 4. 13 berikut.



Gambar 4.13 *Struktur dimer P_2O_5 dalam Bentuk Struktur Sangkar*

Pada reaksi dehidrasi alkohol (risinoleat) P_2O_5 berperan meng-aktifkan gugus hidroksida melalui orbital kosong pada atom P yang merupakan ciri khas atom periode 3 yang dapat dikelilingi 5 sampai 6

pasang elektron sehingga dapat bertindak sebagai akseptor pasangan elektron dari hidroksida sekaligus mengaktifkan gugus alkohol tersebut, sehingga laju eliminasi air makin cepat (Sykes, 1989 dan March, 1992). Stabilitas P_4O_5 yang relatif tinggi mendukung reaktivitasnya sebagai dehidrator yang menarik air dari risinoleat melalui aktivitas kimia dengan hasil akhirnya membentuk H_3PO_4. Produk H_3PO_3 dalam hal ini tidak menyebabkan reaksi samping karena disamping asam fosfat merupakan asam lemah dan kepolaran media juga tidak mendukung untuk memproduksi proton (H^+). Data kadar ALB/FFA pada tabel 4.5 yang hanya sebesar 2,14% juga mendukung bahwa tidak terjadi reaksi samping melalui hidrolisis lemak oleh asam fosfat menjadi asam lemak bebas.

4.9 KARAKTERISTIK MINYAK JARAK HASIL DEHIDRASI DENGAN VARIASI DEHIDRATOR

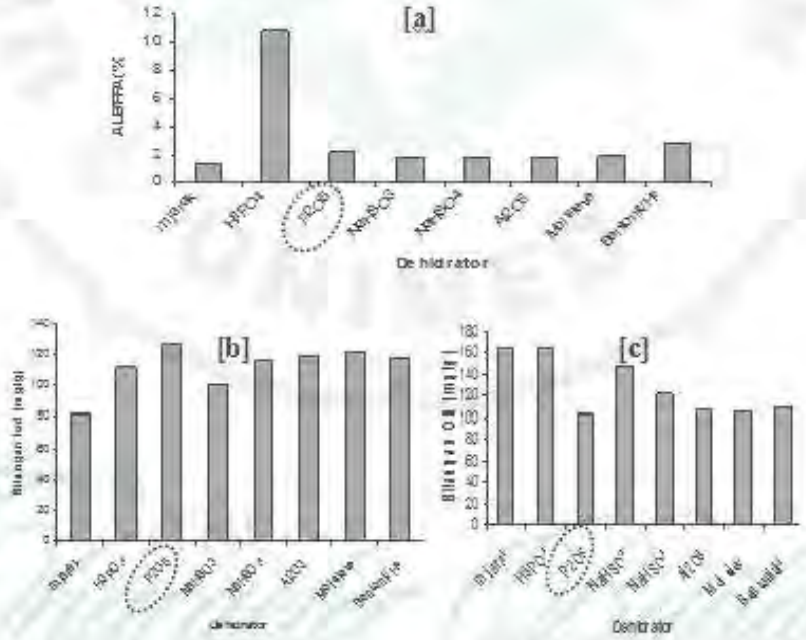
Data hasil karakterisasi minyak jarak hasil dehidrasi (DCO) akan memberikan informasi sebagai data pendukung tentang kemoselektifitas suatu dehidrator. Karakteristik yang diukur adalah yang digunakan sebagai acuan untuk mengetahui secara kualitatif berlangsungnya reaksi dehidrasi yaitu kadar asam lemak bebas (ALB/FFA = Free Fatty Acid) untuk mengetahui terjadinya reaksi samping hidrolisis lemak, bilangan Iodium untuk mengetahui terbentuknya ikatan rangkap dari hasil dehidrasi dan bilangan hidroksi untuk mengetahui perobahan gugus hidroksida (-OH). Hasil ideal yang diharapkan diacu pada standar yang dikemukakan O'Shea, 2005 adalah: kadar ALB/FFA (6 – 16) %, bilangan Iodium (110 - 135) mg/g, namun tidak mencantumkan data bilangan hidroksida, dengan hasil pada tabel 4.5 dan gambar 4.14.

Berdasarkan kriteria SNI (1990), maka parameter (karakteristik) untuk minyak jarak adalah: kadar ALB/FFA maksimum 2%, bilangan Iodium 84 – 88 mg/g dan bilangan hidroksida adalah 160 – 168 mg/g. Sedangkan data karakteristik DCO standar adalah berdasarkan kriteria O'Shea (2005). Parameter bilangan hidroksida akan semakin baik bila makin kecil sebagai indikasi semua risinoleat yang mengandung gugus –OH berobah menjadi alkena pada produk LA dan CLA melalui reaksi dehidrasi.

Tabel 4.5 *Karakteristik Minyak Jarak Hasil Dehidrasi pada Kondisi 175°, 2 %w/w dan 1 Jam dengan Variasi Jenis Dehidrator*

Dehidrator	Parameter		
	Kadar ALB/FFA (%)	Bilangan Iodium (mg/g)	Bilangan Hidroksida[a] (mg/g)
1. Minyak jarak	1,44	82,59	165,21
2. H_3PO_4	10,80	111,34	163,13
3. P_2O_5[b]	2,14	126,28	102,43
4. $NaHSO_3$	1,87	99,72	148,18
5. $NaHSO_4$	1,87	115,26	121,98
6. Al_2O_3	1,88	118,80	107,40
7. *Molecular sieve*	1,88	121,73	106,18
8. Bentonit(pa)/H⁺	2,83	117,36	110,10

a. bilangan hidroksida tidak tercetak pada standar O'Shea
b. dehidrator paling kemoselektif



Gambar 4.14 *[a] Kadar Asam Lemak Bebas (ALB/FFA), [b] Bilangan Iodium dan [c] Bilangan Hidroksida Minyak Jarak Hasil Dehidrasi pada Kondisi 175°C, 2 %w/w dan 1 Jam dengan Variasi Jenis Dehidrator*

Berdasarkan tabel 4.5 dan gambar 4.6 kadar ALB/FFA minyak jarak dan DCO masih dalam kisaran kriteria SNI dan O'Shea. Kadar ALB/FFA tertinggi adalah dengan menggunakan dehidrator asam fosfat (H_3PO_4) yaitu 10,80 %, yang dalam penelitian Vellmeve *et al.* 2005 justru tidak ditentukan padahal merupakan suatu parameter penting untuk minyak konsumsi (*edible oil*). Hal ini sesuai dengan yang diprediksi yaitu asam fosfat menyebabkan reaksi samping berupa hidrolisis lemak menjadi asam lemak bebas, sehingga asam fosfat tidak cocok digunakan untuk mendehidrasi risinoleat. Hal ini didukung data analisis GC walapun laju penurunan risinoleat paling tinggi namun kenaikan produk LA dan CLA sangat rendah. Dehidrator bentonit katalis asam dan P_2O_5 juga menyebabkan kadar ALB/FFA cukup besar yaitu berturut-turut 2,83 % dan 2,14 % dibanding dengan minyak jarak. Katalis asam (H^+) pada bentonit seperti dehidrator asam fosfat akan menyebabkan reaksi samping hidrolisis, sedangkan dehidrasi dengan P_2O_5 akan menghasilkan asam fosfat setelah menarik air yang juga dapat menghidrolisis komponen lemak minyak jarak menjadi asam lemak bebas. Untuk dehidrator P_2O_5 maka data parameter kadar ALB/FFA (pengukuran 2,4 % dan standar 6 – 16 %), bilangan Iodium (126 mg/g dan standar 110 – 135 mg/g) dan bilangan hidroksida paling tendah yaitu 102,43 mg/g. Kadar asam lemak bebas dan bilangan Iodium masuk dalam interval standar yang dikemukakan O'Shea, sedangkan bilangan hidroksida mengalami penurunan dari 165,21 mg/g untuk minyak jarak menjadi 102,43 mg/g untuk DCO atau penurunan sebesar 87,22 mg/g. Gabungan data hasil karakterisasi tabel 4.5 dan gambar 4.6 dengan data hasil pengolahan kromatogram pada tabel 4. 4 dan gambar 4. 4 mendukung kesimpulan untuk merekomendasikan bahwa dehidrator paling sesuai dan kemoselektif (optimal) adalah P_2O_5. Hal lain yang ditemukan adalah wapaun dehidrasi menghasilkan H_3PO_4 namun tidak terjadi reaksi samping yang ditunjukkan kadar ALB/FFA hanya sebesar 2,14% (tabel 4.5). Fakta ini diprediksi karena reaksi asam fosfat terjadi pada saat risinoleat sudah hampir habis disamping asam fosfat adalah merupakan asam asam lemah. Hasil ini sangat berbeda dengan hasil penelitian Vellemeve *et al.* 2005 yang mengemukakan bahwa dehidrator yang paling baik untuk dehidrasi risinoleat minyak jarak adalah asam fosfat, semata-mata hanya

berdasarkan besarnya konversi (*yield*), namun tidak mengkaji dehidrator P_2O_5. Optimal yang dimasukkan disini adalah yang menghasilkan *yield* paling besar dan kemoselektivitas adalah hanya mendehidrasi gugus alkohol dan tidak terjadi reaksi samping terhadap gugus fungsi lain pada risinoleat.

4.10 STUDI WAKTU SUHU DAN JUMLAH DEHIDRATOR P_2O_5 PADA DEHIDRASI RISINOLEAT MINYAK JARAK

Secara umum pengaruh ketiga faktor eksternal yaitu waktu, suhu dan jumlah pereaksi untuk setiap jenis reaksi adalah sama. Dehidrasi adalah jenis reaksi eliminasi yang dapat berlangsung melalui mekanisme E-2 (bimolekuler atau orde dua) dan mekanisme E-1 (unimolekular atau orde satu) tergantung struktur alkoholnya. Dehidrasi alkohol primer pada umumnya melalui mekanisme E-2, sedangkan alkohol sekunder dan tersier pada umumnya melalui mekanisme E-1, namun juga masih dipengaruhi oleh posisi substituen lain yang terdapat pada molekul alkohol tersebut (Sykes, 1989).

Pada prakteknya reaksi eliminasi akan berkompetisi dengan reaksi substitusi nukleofilik (Sn). Agar produk hasil reaksi eliminasi lebih dominan maka digunakan suatu senyawa kimia yang bersifat menarik molekul yang akan dieliminasi. Reaksi dehidrasi adalah eliminasi air, maka untuk menarik air digunakan agen penarik air (dehidrator). Risinoleat adalah merupakan alkohol sekunder, sehingga diperkirakan reaksinya adalah melalui mekanisme E-1. Berikut ini adalah kajian kondisi optimal yaitu waktu, suhu dan jumlah dehidrator P_2O_5 sebagai dehidrator paling optimal untuk mendehidrasi risinoleat minyak jarak dengan hasil studi sebagai berikut.

4.10.1 Studi Waktu Reaksi pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan Dehidrator P_2O_5

Pengkajian faktor waktu reaksi sangat penting untuk memperkirakan laju suatu reaksi senyawa organik yang pada umumnya berlangsung dengan laju yang relatif lambat. Salah satu faktor yang mempengaruhi laju reaksi

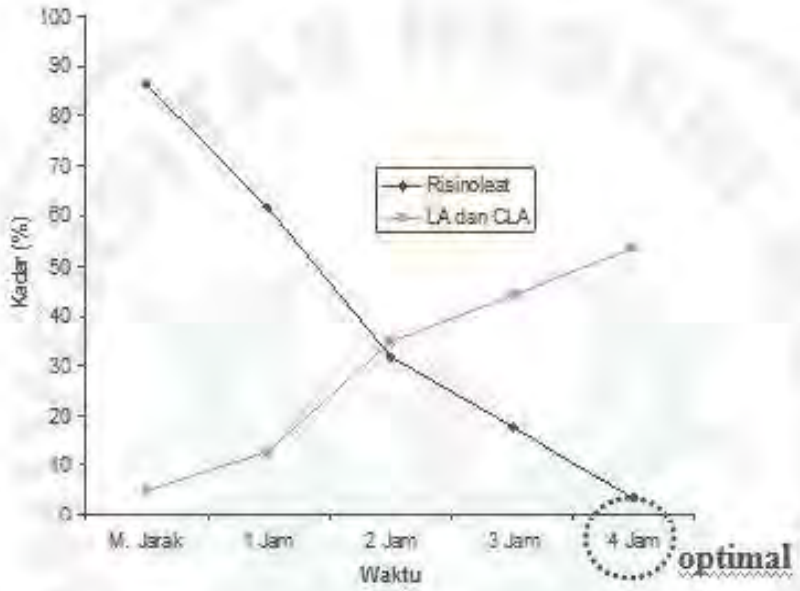
adalah halangan ruang (efek sterik) yaitu kesesakan ruang suatu molekul. Risinoleat adalah suatu molekul besar namun diperkirakan halangan ruang tidak berpengaruh signifikan karena dehidrator berukuran kecil dan struktur risinoleat pada kenyataannya adalah dalam bentuk garpu tala. Mekanisme reaksi dehidrasi risinoleat adalah melalui mekanisme E_1 (orde 1) karena posisi –OH adalah pada atom karbon sekunder sehingga ion karbonium nya sebagai intermediet distabilkan oleh resonansi.

Secara kinetika untuk mengkaji tiga faktor eksternal yaitu waktu reaksi, suhu dan jumlah dehidrator dilakukan secara parsial yaitu untuk mengkaji pengaruh salah satu faktor maka dua faktor lain dibuat konstan sebagai kontrol. Untuk kajian waktu dehidrasi dilakukan pada kondisi : suhu 175°C dengan jumlah dehidrator 2% (*w/w*), pengurangan tekanan 50 – 70 mmHg dan kecepatan pengadukan 800 – 1000 rpm serta pemberian 0,1 g serbuk Zn sebagai agen antipolimerisasi. Penurunan kadar risinoleat dan kenaikan kadar campuran LA dan CLA dilakukan dengan menganalisis DCO dengan GC (kromatogram lampiran 15 – 18) dengan hasil pada tabel 4. 6 dan gambar 4. 15.

Tabel 4.6 *Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat pada Kondisi 2% w/w P_2O_5 dan 175°C dengan Variasi Waktu*

Waktu(Jam)	Perobahan kadar (%)[a]	
	Risinoleat	LA dan CLA
m. jarak	86,40	4,74
1	61,67	12,78
2	31,77	34,62
3	17,48	44,24
4[b]	3,36	53,56

a. relatif terhadap luas puncak
b. waktu optimal



Gambar 4.15 *Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan 2 % w/w P_2O_5 Suhu 175°C dengan Variasi Waktu*

Berdasarkan data tabel 4.6 dan gambar 4.7 secara umum menunjukkan bahwa konversi (*yield*) akan naik dengan pertambahan waktu dehidrasi. Pada waktu 4 jam diperoleh *yield* $\frac{86,40 - 3,36}{86,40} \times 100\%$ = **96,11%**. Berdasarkan tingginya *yield* yang diperoleh, maka diasumsikan bahwa reaksi telah sempurna pada waktu **4 jam**. Pada prakteknya secara umum reaksi senyawa organik adalah bersifat dapat balik sehingga tidak akan pernah mendapatkan reaksi yang ideal dengan konversi (*yield*) reaksi 100%. Reaksi senyawa organik mempunyai harga konstantan kesetimbangan (K) antara nol dan tak berhingga (0 < K > tak berhingga). Grafik antara konsentrasi (C) dan waktu adalah asimtotis yaitu akan memotong sumbu X (t = waktu) pada waktu tak berhingga yang berarti reaktan akan habis pada waktu tak terhingga (tidak terdefinisi atau secara teoritis tidak akan pernah habis). Asumsi ini didasarkan pada teori laju reaksi yang didefinisikan sebagai laju

pengurangan zat-zat pereaksi (reaktan) atau laju pertambahan zat-zat hasil reaksi (produk) terhadap waktu, dengan persamaan laju reaksi untuk dehidrasi risinoleat reaksinya mengikuti persamaan berikut.

$$\text{Risinoleat} \xrightarrow{P_2O_5} \text{LA} + \text{CLA} \qquad [4.7]$$

maka laju reaksi adalah:

$$-\frac{d[Risinoleat]}{dt} = +\frac{d[LA]}{dt} = +\frac{d[CLA]}{dt} \qquad [4.8]$$

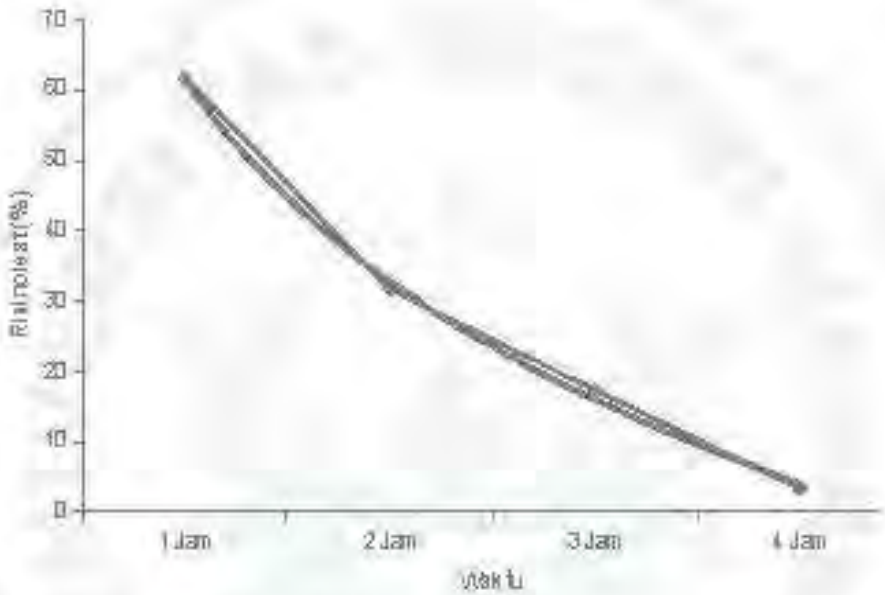
Penyelesaikan persamaan diferensial secara integrasi terhadap persamaan 4.8 akan menghasilkan laju persamaan reaksi dehidrasi risinoleat seperti persamaan 4.9 berikut ini.

$$r = k\,[\text{Risinoleat}]^n \qquad [4.9]$$

dengan r = rate = laju reaksi, k = konstanta kecepatan reaksi
[Risinoleat] = konsentrasi risinoeat
n = tingkat atau orde reaksi

Kesempurnaan suatu reaksi organik disimpulkan berdasarkan asumsi yaitu pada saat waktu dimana tidak terjadi lagi laju pengurangan reaktan (konsentrasi konstan). Dengan demikian hubungan laju reaksi dalam hal ini laju pengurangan konsentrasi risinoleat dengan waktu adalah asimtotis, sehingga diasumsikan waktu pada dehidrasi risinoleat sesudah 4 jam tidak akan menaikkan lagi *yield* secara signifikan. Secara grafis laju pengurangan konsentrasi risinoleat adalah seperti gambar 4.16.

Besarnya konversi reaksi ini secara umum proporsional dengan pertambahan kadar LA dan CLA yaitu $\frac{(53{,}56-4{,}74)}{53{,}56} \times 100\%$ yaitu sebesar **91,15** %. Perbedaan konversi bila ditinjau dari laju penurunan risinoleat dan laju pertambahan LA dan CLA atau DCO adalah disebabkan terjadinya reaksi samping (kromatogram lampiran 18) yaitu puncak 7 (t_R = 13,426 menit sebesar 7,48 %) dan puncak 9 (t_R = 14,396 menit sebesar 19,791 %) yang keduanya belum teridentifikasi. Dengan perkataan lain tidak semua risinoleat yang didehidrasi berobah menjadi LA dan CLA.



Gambar 4.16 *Grafik Laju Penurunan Kadar Risinoleat Lawan Waktu pada Dehidrasi Risinoleat dengan Kondisi Reaksi 2 % w/w P_2O_5 dan Suhu 175°C*

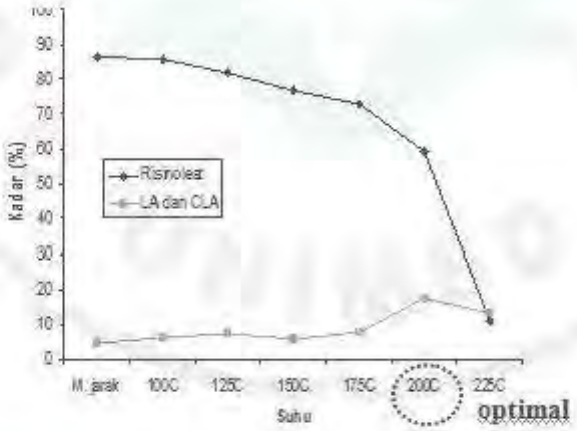
4.10.2 Studi Suhu pada Reaksi Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan Dehidrator P_2O_5

Suhu adalah faktor eksternal yang paling berperan dalam penentu laju dan kesempurnaan suatu reaksi. Data empiris menunjukkan bahwa kenaikan suhu tiap 10°C akan menaikkan kecepatan reaksi 2 – 3 kali (Laidler, 1987). Kajian suhu dilakukan dengan variasi suhu 100 – 225°C dengan interval 25°C dimana dua kondisi lain konstan sebagai kontrol yaitu yaitu waktu 1,5 jam dengan jumlah dehidehidrator 2 % (*w/w*) P_2O_5. Reaksi dijalankan pada kondisi pengurangan tekanan 50 – 70 mmHg dan kecepatan pengadukan 800 – 1000 rpm dan pembenan 0,1 g serbuk Zn sebagai agen antipolomerisasi. Penurunan kadar risinoleat dan kenaikan kadar LA dan CLA dinalisis dengan GC dengan hasil analisis disajikan pada tabel 4. 7 dan gambar 4. 17.

Tabel 4.7 *Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan 2 % w/w P_2O_5 dengan Waktu Reaksi 1,5 Jam dengan Variasi Suhu*

Suhu (°C)	Perobahan kadar (%)[a]	
	Risinoleat	LA dan CLA
m. jarak	86,40	4,74
100	85,67	6,14
125	81,66	7,37
150	76,77	5,65
175	72,60	7,60
200[b]	59,08	17,50
225	10,87	13,19

a. relatif terhadap puncak
b. suhu optimal



Gambar 4.17 *Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA an CLA Dehidrasi Risinoleat dengan 2% w/w P_2O_5 Waktu 1,5 jam dengan Variasi Suhu*

Secara umum kenaikan suhu akan menaikkan laju reaksi, karena akan menaikkan energi kinetika molekul,dan frekuensi tumbukan. Bedasarkan hukum distribusi Maxweell – Boltzman tentang teori tumbukan maka kenaikan suhu akan menaikkan fraksi molekul yang mencapai energi aktivasi (Ea) sehingga akan mempercepat laju reaksi

(Laidler, 1987 dan Clark, 2002). Walapun kenaikan suhu akan menaikkan laju reaksi, namun setiap reaksi akan memiliki temperatur maksimum yang optimal, sesuai dengan yang dikemukakan Arhenius yang diekspresikan dengan persamaan empiris $\mathbf{k} = \mathbf{A}\ e^{-Ea/RT}$ dimana k = konstanta kecepatan reaksi, A = faktor frekuensi, Ea = energi aktivasi, R = Tetapan gas umum, dan T = temperatur. Berdasarkan persamaan Arhenius maka hubungan k sebagai parameter laju reaksi, adalah asimtotis (lihat gambar 4. 8) yaitu pada suhu maksimal tertentu maka laju reaksi juga akan menjadi konstan (Clark, 2002).

Hasil penelitian menunjukaan pada dehidrasi risinoleat diperoleh hasil bahwa laju reaksi akan naik dengan naiknya suhu dan berdasarkan tabel 4. 8 dan gambar 4. 9 dehidrasi akan optimal bila dilangsungkan pada suhu sekitar 200°C, karena pada suhu ini dihasilkan laju pengurangan risinoleat dan laju bertambahnya LA dan CLA tertinggi. Pada suhu tersebut penurunan risinoleat adalah (86,40 – 59.08) = **27,32** % dan pertambahan LA dan CLA adalah 17, 50 – 4,74 = **12,76** % %. Reaksi dehidrasi membutuhkan energi tinggi yang digunakan untuk vibrasi ikatan sehingga mampu memutus ikatan sigma ($sp^3 - s$) yang relatif kuat dari dari **C - Hα** (Sitorus, 1987 dan Priest dan Von Mikussch,1997). Sesuai dengan persamaan empiris yang dikemukakan Arhenius maka reaksi mempunyai suhu optimal dan untuk dehidrasi risinoleat, maka suhu optimal adalah 200°C. Reaksi terjadi karena adanya tumbukan antar molekul dan tumbukan tersebut telah mencapai energi aktivasi (Ea). Dehidrasi pada suhu lebih rendah dari 200°C frekwuensi tumbukan yang mencapai Ea masih sebagian sehingga konversi (*yieldnya*) masih rendah.

Kesimpulan ini didukung data dehidrasi risinoleat pada suhu 225°C (di atas suhu optimal) sisa risinoleat memang paling rendah yaitu 10,87 % dengan penurunan 86,40 – 10,87 = **75,53** %, namun hanya membentuk campuran LA dan CLA sebesar 13, 19 % atau naik sebesar 13,19 – 4,74 = **8,45** %. Hasil tersebut mengindikasikan bahwa pada suhu yang lebih dari 200°C terjadi beberapa produk dari hasil reaksi samping. Berdasarkan interpretasi terhadap data GC (kromatogram lampiran 24), maka hasil samping yang terbentuk pada dehidrasi 225°C, yang tidak teridentifikai

adalah : puncak 8 (t_R = 14,446 menit sebesar 5,79 %), puncak 10 (9,406 %, t_R= 21, 419 menit dan puncak 11 (t_R = 23,249 menit sebesar 3,95 %) serta dua puncak yang dapat diidentifikasi yaitu: puncak 6 (t_R = 4,929 menit sebesar 4,929 %) adalah **linolenat** dan puncak 13 (t_R= 29,740 menit) sebesar 39,88 % adalah 8,11 – okadekadienoat (Sitorus *et al.*, 2008).

Hasil samping linolenat [C18: 3 (9,11,15)] dengan tiga ketidakjenuhan secara enzimatik (biosintesis) dapat terbentuk melalui proses pertambahan ikatan rangkap (desaturasi) (Surette, 2008). Linolenat diperkirakan terjadi melalui proses dehidrogenasi terhadap CLA (9, 11) pada posisi C15 akibat suhu yang tinggi. Senyawa 8,11 – okadekadienoat adalah merupakan isomer dari linoleat yang dalam hal ini diduga berasal dari hasil isomerisasi jenis reaksi perisiklik pengaturan sigmatopik dengan pergeseran [1 – 3] terimbas panas dari C9 ke C8 dan C12 ke C11 yang berlangsung secara serentak (*concerted*)(Satyanarayana dan Periasamy, 1987).

4.10.3 Studi Jumlah Dehidrator pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan Dehidrator P_2O_5

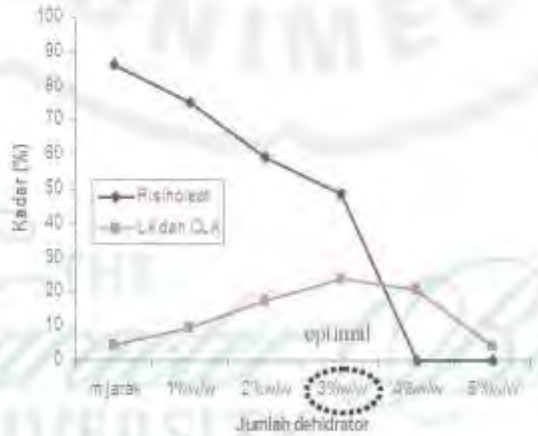
Berdasarkan persamaan laju reaksi dehidrasi untuk orde maka konstantan kecepatan reaksi (k) suatu reaksi akan makin besar bila konsentrasi dinaikkan sehingga laju reaksi semakin cepat. Besarnya konsentrasi maksimum pada prakteknya dihitung berdasarkan perbandingan koefisien reaksi. Pada reaksi dehidrasi dengan P_2O_5 maka dehidrator sekaligus juga berperan sebagai katalisator yaitu mengaktifkan gugus –OH dengan serangan orbital kosong atom P sebagai akseptor pasangan elektron. Salah satu sifat karakteristik katalis adalah dibutuhkan hanya dalam jumlah kecil atau tidak dihitung secara stoikiometri. Katalis pada proses pembentukan intermediet aktif akan bereaksi dengan reaktan dan sesudah produk terbentuk akan dilepas kembali yang selanjutnya akan mengkatalisis molekul lain yang belum bereaksi. Pada akhir reaksi katalis akan diperoleh secara kualitatif dan substantif seperti semula walaupun secara fisik kemungkinan terjadi perubahan (Laidler, 1987). Pada umumnya jumlah katalis heterogen yang direaksikan dengan reaktan adalah relatif (nisbah) terhadap reaktan.

Dehirator P_2O_5 adalah katalis heterogen sehingga jumlah dehidrator digunakan adalah berdasarkan perbandingan berat per berat (w/w) terhadap minyak jarak. Dalam penelitian ini dilakukan kajian jumlah dehidrator pada kondisi : suhu 200°C, waktu 1,5 jam dan penambahan serbuk Zn sebagai agen antipolimerisasi. Penurunan kadar risinoleat dan kenaikan kadar LA dan CLA diikuti dengan GC dengan hasil adalah seperti tabel 4.8 dan gambar 4.18.

Tabel 4.8 *Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan P_2O_5 pada Suhu 200°C dengan Waktu 1,5 Jam dengan Variasi Jumlah Dehidrator*

Jumlah Dehidrator (% w/w)	Perobahan kadar (%)[a]	
	Risinoleat	LA dan CLA
M. Jarak	86,40	4,74
1	75,34	9,55
2	59,08	17,49
3[b]	48,51	23,95
4	0,16	20,66
5	0,0	4,00

a. relatif terhadap luas puncak
b. jumlah dehidrator optimal



Gambar 4.18 *Perobahan Kadar Risinoleat pada Dehidrasi Risinoleat dengan P_2O_5 pada Suhu 200°C dan Waktu 1,5 Jam dengan Variasi Jumlah Dehidrator*

Hasil pada tabel 4.9 dan gambar 4.18 menunjukkan bahwa jumlah dehidrator P_2O_5 yang optimal adalah 3% karena pada perbandingan ini diperoleh hasil dengan sisa risinoleat terendah dengan penurunan kadar 86,40 – 48,51 = **37,89** % dan pembentukan LA dan CLA dengan kadar tertinggi yaitu naik sebesar 23,95 – 4,74 = **19,21** %. Bila jumlah dehidrator lebih dari 3 % yang dalam penelitian ini dicobakan 4 % dan 5 % akan terjadi berbagai produk samping yang ditunjukkan makin rendahnya produk campuran LA dan CLA yang dihasilkan walaupun sisa risinoleat relatif rendah.

Dehidrasi dengan jumlah dehidrator paling tinggi yaitu 5 % *w/w* sisa risinoleat sudah tidak terdeteksi lagi namun LA dan CLA yang terbentuk hanya 4,0 % yang justru mengalami penurunan sebesar 4,74 – 4,0 = **0,74**% Produk samping yang terbentuk pada kondisi ini yang tidak teridentifikasi (kromatogram pada lampiran 29) adalah: puncak 7 (t_R = 11,434 menit sebesar 8,365 %), puncak 8 (t_R= 12,022 % sebesar 13,236 %), puncak 10 (t_R = 12,699 menit sebesar 6,581%), puncak 12 (t_R = 13,296 % sebesar 12,559 %) dan puncak 14 (t_R = 14,168 menit sebesar 29,570 %) dan dua puncak teridentifikasi adalah: puncak 6 dengan t_R = 11,802 menit sebesar 8, 332 % adalah stearat (C18 : 0) dan puncak 13 dengan t_R = 13,664 menit sebesar 6,210 % adalah linolenat. Dehidrator P_2O_5 juga bersifat sebagai katalis, sehingga jumlahnya pada reaksi tidak dihitung stoikometri, karena sesudah terjadi produk maka katalis akan dilepas kembali dan selanjutnya mengkatalis molekul yang belum dikatalisis dan kelebihan dehidrator justru akan memacu berbagai reaksi samping.

4.11 KINETIKA REAKSI DEHIDRASI RISINOLEAT MINYAK JARAK DENGAN DEHIDRATOR P_2O_5

Kinetika reaksi mengkaji tentang laju dan mekanisme suatu reaksi kimia. Laju dan mekanisme reaksi yang banyak dikaji adalah reaksi senyawa organik karena pada umumnya berlangsung dengan laju relatif lambat dibanding dengan reaksi-reaksi senyawa anorganik pada umumnya. Reaksi kimia dapat ditinjau berdasarkan kontrol thermodinamika yaitu berdasarkan energi bebas Gibbs (ΔG) yang menyatakan reaksi akan

berlangsung spontan apabila $\Delta G < 0$, dimana bila energi bebas makin kecil maka reaksi semakin spontan. Aspek thermodinamika tidak dapat digunakan sebagai acuan untuk memperkirakan kecepatan reaksi. Kecepatan atau laju reaksi dapat diperkirakan berdasarkan kontrol kinetika yaitu berdasarkan besarnya energi aktivasi (Ea) yaitu energi minimum yang harus dicapai agar suatu reaksi dapat berlangsung. Bila Ea suatu reaksi makin kecil, maka laju reaksinya akan semakin cepat. Laju reaksi adalah perobahan konsentrasi suatu reaksi yaitu pengurangan reaktan dan pertambahan produk per satuan waktu. Persamaan laju reaksi adalah merupakan penyelesaian laju reaksi secara difiesial yang dapat digunakan untuk menghitung harga konstanta kecepatan reaksi (k) dan orde reaksi. Reaksi akan makin cepat apabila k makin besar atau Ea makin kecil. Selanjutnya berdasarkan orde, k dan Ea maka mekanisme atau jejak suatu reaksi dapat ditentukan. Selanjutnya Ea dapat dihitung berdasarkan harga k dengan mengaplikasikan persamaan Arhenius secara grafik. Berdasarkan data k, Ea dan orde reaksi maka dapat diusulkan suatu mekanisme reaksi. Dengan mengetahui mekanisme suatu reaksi, maka reaksi dapat diarahkan untuk menghasilkan suatu produk selektif yang diinginkan, karena pada umumnya reaksi molekul organik merupakan produk campuran, dan dalam skala industri akan merupakan pedoman untuk mendisain reaktor yang sesuai dengan jenis reaksi yang dilakukan (Kadarohman, 2003, Handayani dan Anjoro, 2005).

Persamaan reaksi dehidrasi risinoleat dengan P_2O_5 secara umum mengikuti *persamaan* reaksi seperti persamaan 4. 10 berikut.

$$\text{Risinoleat(Ris)} + P_2O_5 \longrightarrow \text{CLA} + \text{LA} \qquad [4.10]$$

Maka laju reaksinya adalah: $-d[Ris]/dt = d[LA\,dan\,CLA]/dt = k$ $[Ris]^a$ di mana [Ris] menyatakan laju berkurangnya kadar risinoleat terhadap waktu (t = time), dan [LA dan CLA] menyatakan laju pertambahan kadar LA dan CLA terhadap waktu dengan k adalah konstanta kecepatan reaksi dan a menyatakan tingkat atau orde reaksi. Untuk menentukan orde (tingkat reaksi) dilakukan dengan metode grafik yaitu dengan mencobakan grafik LnC vs t untuk orde satu, 1/C Vs t

untuk orde dua dan $1/C^2$ vs t untuk orde tiga. Grafik yang paling linear dengan linieritas (R^2) paling mendekati satu adalah merupakan orde reaksi.

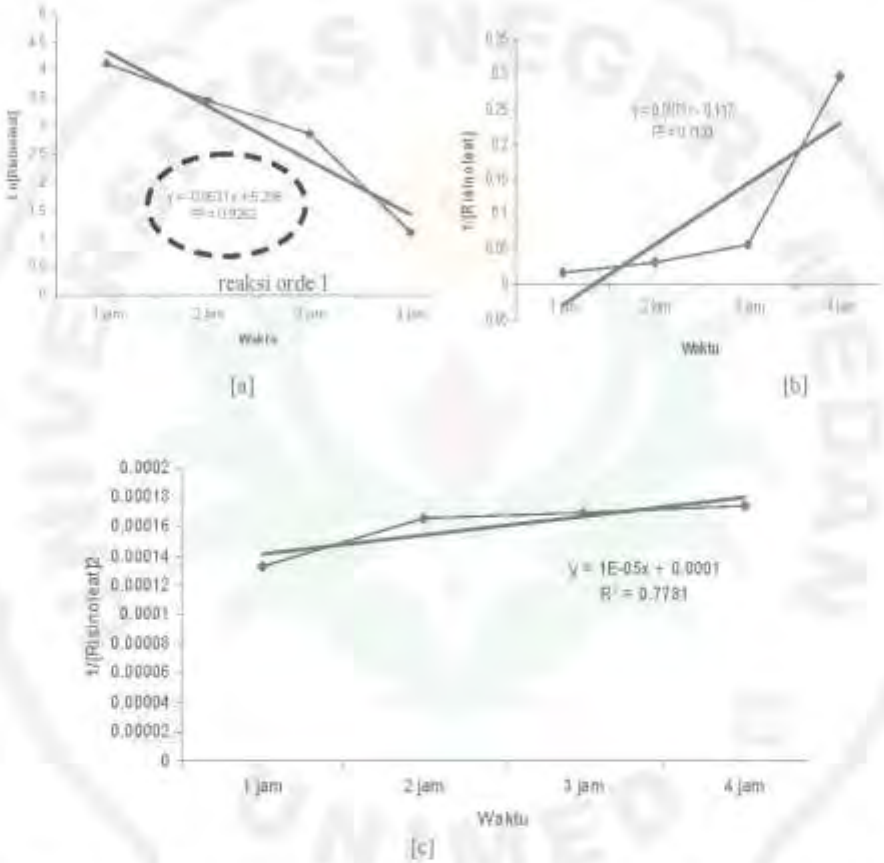
Berdasarkan data hasil penelitian variasi waktu terhadap reaksi dehidrasi pada suhu 175°C (448K) dan 2% (*w/w*) P_2O_5 maka diperoleh perhitungan untuk penentuan orde reaksi seperti tabel 4.9 dan grafik pada gambar 4.19.

Tabel 4.9 *Perhitungan Laju Pengurangan [Risinoleat], 1/[Risinoleat] dan 1/[Risinoleat]² Terhadap Waktu Dehidrasi Risinoleat pada 175°C dan 2% (w/w) P_2O_5*

Waktu (jam)	[Risinoleat]	Ln[Risinoleat]	1/[Risinoleat]	1/[Risinoleat]²
0	86,198	4,457	0,0116	1,345 x 10^{-4}
1	61,665	4,122	0,0162	2,630 x 10^{-4}
2	31,774	3,459	0,0351	9,905x 10^{-4}
3	17,483	2,861	0,0572	32,766x 10^{-4}
4	3,357	1,111	0,2979	887,35 10^{-4}

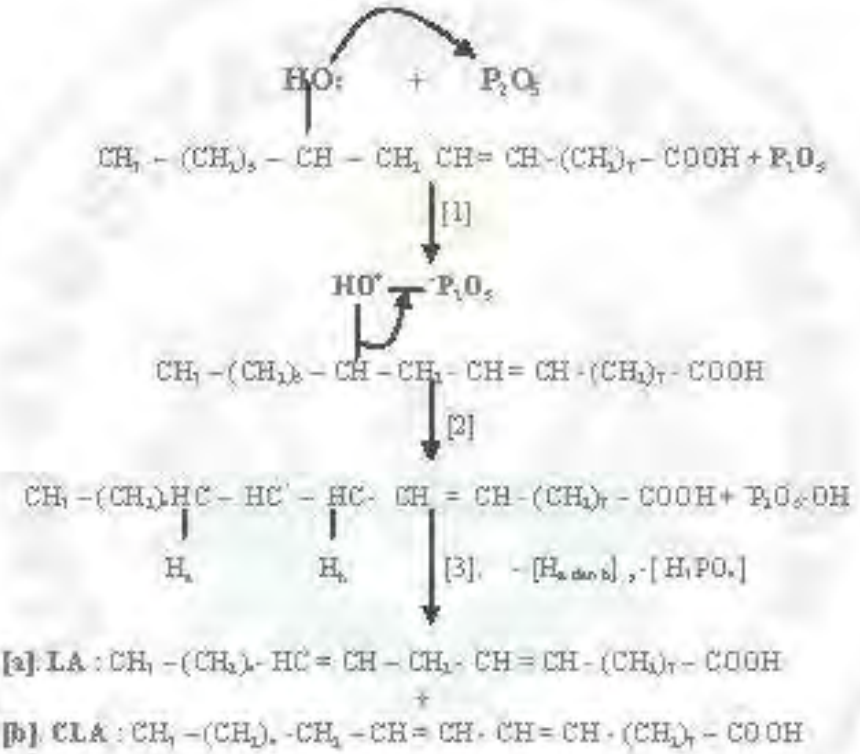
Berdasarkan gambar 4. 19 maka grafik paling linier adalah [b] yaitu Ln [Risinoleat] lawan waktu (t) dengan linieritas paling mendekati satu yaitu 0,9262. Dengan demikian reaksi dehidrasi risinoleat adalah orde satu atau melalui mekanisme E-1. Harga kemiringan grafik (*slope*) dari grafiknya adalah – 0,9631, maka konstantan kecepatan reaksi (k) dehidrasi risinoleat adalah **0,9631** jam^{-1}.

Reaksi dengan mekanisme E-1 terjadi melalui dua tahap dengan langkah pembentukan ion karbonium sebagai zat antara (intermediet) adalah merupakan langkah penentu laju reaksi *(RDS = rate determining step)*. Mekanisme reaksi dehidrasi risinoleat dalam bentuk asam risinoleat yang diusulkan berdasarkan persamaan laju reaksi adalah seperti gambar 4. 20.

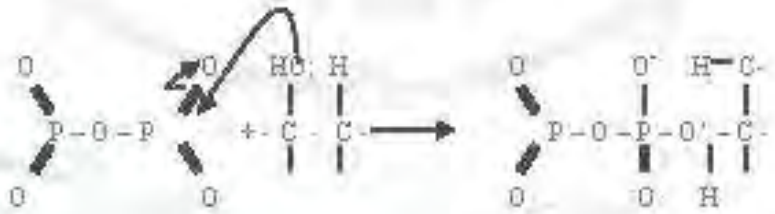


Gambar 4.19 *[a]. Grafik ln [Risinoleat] vs waktu, [b]. 1/[Risinoleat] vs vs Waktu dan [c]. 1/[Risinoleat]^2 vs Waktu [C] Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan 2% (w/w) P_2O_5 pada Suhu 175°C*

Secara konseptual mekanisme reaksi eliminasi adalah identik, baik dehidrasi dengan asam protolitik (konsep asam basa Bronstead - Lowry) berdasarkan konsep transfer proton, maupun asam non protolitik (konsep asam basa Lewis) berdasarkan konsep transfer pasangan elektron bebas. Dehidrasi dengan P_2O_5 sebagai suatu oksida asam adalah menggunakan konsep Lewis yaitu asam yang menyerang gugus (-OH) pada risinoleat adalah orbital kosong dari atom fosfor (P) pada langkah [1] dengan mekanisme seperti gambar 4. 21.



Gambar 4.20 *Mekanisme Dehidrasi Risinoleat dengan Dehidrator P_2O_5*



Gambar 4.21 *Mekanisme Aktivasi Gugus Hidroksi oleh P_2O_5*

Struktur P_2O_5 pada keadaan normal adalah dimer dengan geometri dalam bentuk sangkar (gambar 4.5), namun setelah mengalami reaksi akan berubah menjadi bentuk monomer analog dengan reaksi hidroborasi alkena dengan boron trihidrida (BH_3) segala pereaksi dengan struktur yang stabil adalah dalam bentuk dimer B_2H_6 (Sykes, 1989).

Selanjutnya langkah [2] adalah pembentukan ion karbonium sebagai zat antara (intermediet) yang merupakan langkah penentu laju reaksi, dengan pelepasan spesi $^{(-)}P_2O_5OH$ dari produk tahap [1]. Selanjutnya langkah [3] adalah pelepasan proton dari ion karbonium yang diambil oleh $^{(-)}P_2O_5OH$ membentuk asam fosfat dan produk LA dan CLA. Kecepatan reaksi tergantung pada penbentukan spesies ion karbonium dan tidak tergantung pada P_2O_5 sehingga reaksi adalah tingkat satu atau melalui mekanisme E_{-1}. Dehidrator P_2O_5 juga sekaligus berfungsi sebagai katalisator yang mengaktifkan gugus –OH yang akan didehidrasi, atau dehidrator yang menarik air melalui aktivitas kimia melalui reaksi antara dehidrator dengan air membentuk H_3PO_4.

4.12 DEHIDRASI RISINOLEAT MINYAK JARAK DENGAN P_2O_5 PADA KONDISI OPTIMAL

Hasil studi kondisi reaksi dehidrasi menunjukkan bahwa kondisi paling optimal untuk dehidrasi risinoleat dalam minyak jarak adalah , waktu reaksi **4 jam**, suhu **200°C** dan jumlah dehidrator P_2O_5 **3% (w/w)** terhadap minyak jarak. Selanjutnya dilakukan dehidrasi pada kondisi tersebut (3% w/w P_2O_5 dan suhu 200°C) dengan variasi waktu dengan hasil pada tabel 4. 10 dan gambar 4. 22.

Tabel 4.10 *Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan P_2O_5 pada Kondisi Suhu (200°C) dan Jumlah Dehidrator Optimal (3%) dengan Variasi Waktu*

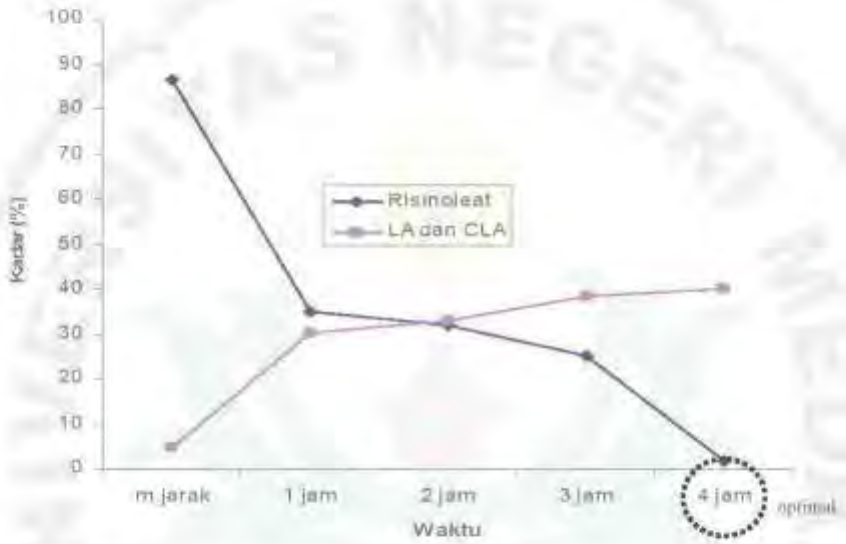
Waktu (Jam)	Perobahan kadar (%)[a]		Yield[b] (%)
	Risinoleat	LA dan CLA	
Minyak jarak	86,40	4,74	-
1	34,77	30,15	59,76
2	31,94	33,02	63,30
3	25,11	38,16	70,94
4[c]	1,78	40,12	97,94

a. relatif terhadap luas puncak

b. berdasarkan laju pengurangan risinoleat

$$\frac{[Ris\ awal]-[Ris\ sisa]}{[Ris\ awal]} \times 100$$

c. waktu optimal

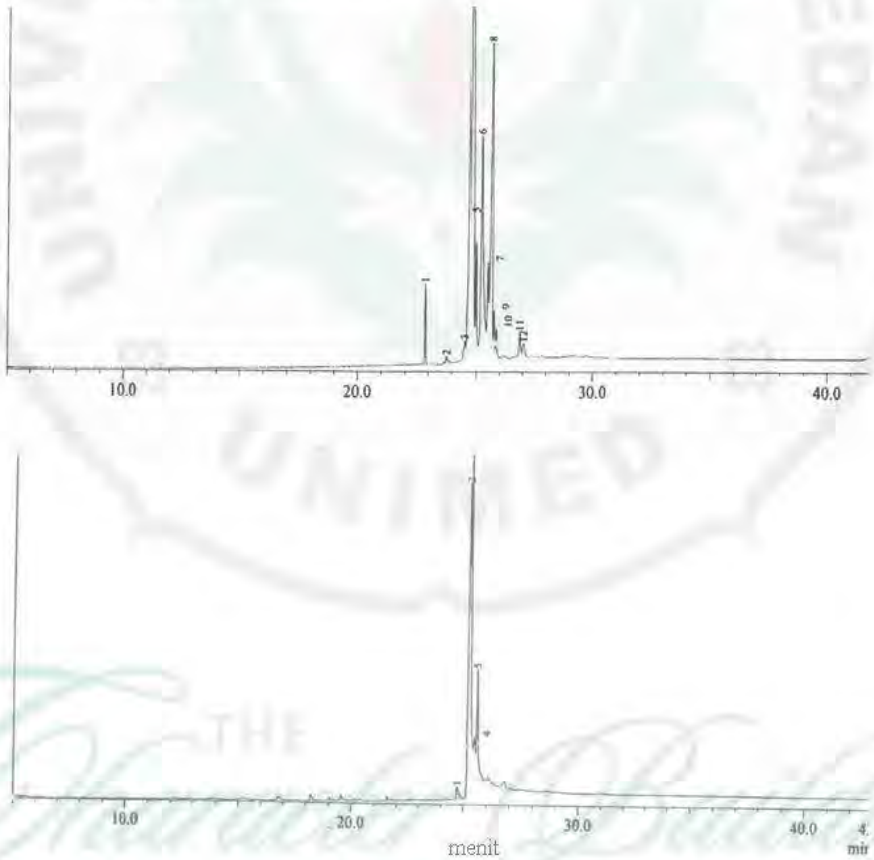


Gambar 4.22 *Perobahan Kadar Risinoleat dan Kadar LA dan CLA pada Dehidrasi Risinoleat dengan P_2O_5 pada Kondisi Suhu (200°C) dan Jumlah Dehidrator Optimal (3 %) dengan Variasi Waktu*

Hasil tabel 4.11 dan gambar 4.22 menunjukkan bahwa dehidrasi pada kondisi suhu dan jumlah dehidrator optimal maka bertambahnya waktu dehidrasi meyebabkan konversi (*yield*) reaksi akan semakin naik. Berdasarkan laju penurunan kadar risinoleat maka konversi (yield) pada waktu dehidrasi 4 jam adalah $\frac{86,40-1,78}{86.40}$ = **97,94** %. Tingginya konversi yang diperoleh merupakan dasar asumsi bahwa kondisi ini adalah merupakan kondisi optimal. Berdasarkan data GC (koromatogram lampiran 33) pada kondisi optimal ini juga diidentifikasi terbentuk produk samping linolenat [C18: 3(9,11,15)] atau omega-3 suatu lemak yang sangat esensial sebesar **11,16%** (puncak 8 dengan t_R = 13,607 menit), yang diprediksi terbentuk melalui desaturasi malalui reaksi dehidrogenasi yang dianalogikan terhadap biosintesa linoleat yang dapat terjadi secara enzimatik (Surette, 2008).

4.12.1 Analisis Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan Dehidrator P_2O_5 pada Kondisi Optimal dengan GC – MS

Identifikasi komposisi DCO pada kondisi optimal dilakukan analisis dengan GC – MS. Kromatogram hasil analisis GC – MS terhadap DCO paling optimal yaitu pada kondisi waktu 4 jam, 3% (w/w) P_2O_5 dan 200°C (tabel 4.10 dan gambar 4.14) yang dibandingkan dengan standar CLA adalah seperti gambar 4. 23 .



Gambar 4.23 *Kromatogram GC – MS [a]. Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal 4 jam, 3 % w/w , P_2O_5, 200°C dan [b]. standar CLA*

Bila kromatogram DCO paling optimal (gambar 4.23a) dibandingkan dengan kromatogram standar CLA (gambar 4.23b) maka keduanya mempunyai pola (profil) puncak yang mirip yang mengindikasikan bahwa DCO mengandung CLA.

Bedasarkan interpretasi terhadap data *library* MS tiap puncak kromatogram CLA standar (gambar 4.23b) maka komposisinya adalah seperti pada tabel 4.11 berikut ini

Tabel 4.11 *Komposisi Komponen Penyusun CLA Standar*

No Puncak	t_R (menit)	Kadar (%)[a]	Komponen	SI[b] Indek kemiripan
1	24,731	1,23	Linoleat (9c –12c)	97
2	25,199	31,55	Linoleat (9c/t– 12t/c)	94
3	25,270	42,80	CLA (9c/t– 11t/c)	89
4	25,483	8,04	Linoleat (9t,12t)	91
5	25,597	16,38	CLA (9t,11t)	93

a. relatif terhadap luas puncak
b. SI = similarity indeks (indeks kemiripan)

Berdasarkan tabel 4.11 maka CLA standar adalah merupakan campuran dengan linoleat. Notasi angka dalam kurung adalah menyatakan posisi ikatan rangkap dari komponen lemak dihitung dari ujung ester atau C karbonil (C = O) dan notasi c adalah geometri *cis* dan t adalah geometri *trans*. Kadar total CLA dalam standar adalah (42,80 + 16,38) % atau sebesar **59,18** % dan linoeat (1,23 + 31,55 + 8,08)% atau **40,82** %, dengan perbandingan CLA : LA adalah 59,18 : 40,82 atau **1,45: 1** (CLA = 59,18%). Senyawa CLA baik yang hasil isolasi maupun hasil sintesa selalu dalam bentuk campuran karena sifat fisika dan kimia yang berdekatan, karena struktur keduanya hanya dibedakan posisi ikatan rangkap (Cristie *et al.*, 2007).

Komposisi DCO paling optimal dianalisis dengan membandingkannya dengan standar CLA. Hasil interpretasi terhadap spektra MS tiap puncak kromatogram maka komposisi dari DCO pada kondisi paling optimal (gambar 4.16a) dibandingkan dengan komposisi standar (tabel 4.11) adalah seperti tabel 4.12

Tabel 4.12 *Komposisi Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal (4 Jam, 3% w/w P_2O_5 dan 200°C)*

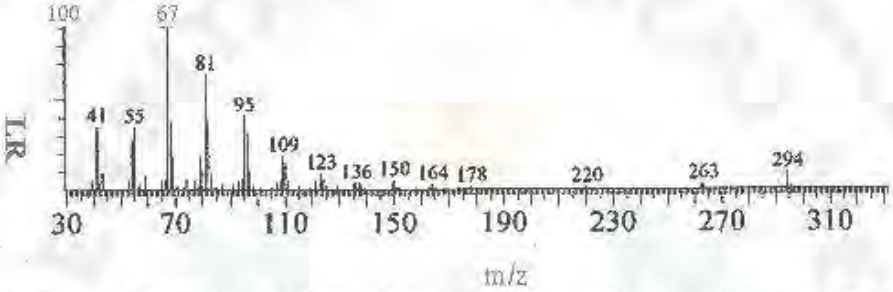
No Puncak	t_R (menit)	Komposisi (%)[a]	Komponen	SI[b] Indek kemiripan
1	22,876	2,58	Palmitat	97
2	23,803	0,25	Heksadekatrienat (C16)[c]	85
3	24,576	1,02	Linoleat (9c – 12c)	84
4	24,788	41,97	Linoleat (9c/t – 12t/c)	95
5	24,975	5,04	Stearat	94
6	25,209	19,50	CLA (9c/t – 11t/c)	94
7	25,491	4,89	Linoleat (9t – 12t)	94
8	25,646	19,79	CLA (9t – 11t)	93
9	25,753	1,72	Asam 2-Furanpentanoat tetrahidro 5 –nonil[d]	80
10	25,860	1,16	Asam 2-Furanpentanoat tetrahidro 5 –nonil[d]	79
11	26,872	1,19	9c –oktadekenoat	94
12	27,030	0,90	Risinoleat	92

a. relatif terhadap luasan puncak
b. SI = similarity index (indeks kemiripan)
c. kemungkinan posisi ikatan 9, 11 dan 13c
d. dugaan struktur adalah Ekso dan Endo

Berdasarkan data tabel 4. 12 maka total CLA pada DCO adalah (9,50 + 19,0) % atau sebesar 39,29 % dan total linoleat adalah (1,02 + 41,97 + 4,89) % atau sebesar 48,88 % dan komponen lainnya termasuk sisa risinoleat adalah 11,83 %. Perbandingan CLA : LA yang dihasilkan adalah 39,29 : 48,88 atau **0,92 : 1.** Kadar CLA terhadap komponen lain selain LA adalah $\frac{0,92}{1,92}$ x 100% = **47,92** %. Bila dibandingkan dengan standar CLA maka tingkat pencapaian adalah $\frac{47,92}{59,18}$ x 100% = **80.97** %

Pola fraktmentasi 9,11 CLA dalam bentuk metil ester CLA (*FAME = fatty acid methyl esthers*) adalah memberikan puncak-puncak (m/e) adalah 294

(M^+), 263, 220, 178, 150 dan 67 yang merupakan puncak dasar dengan pektra MS pada gambar 4.24.



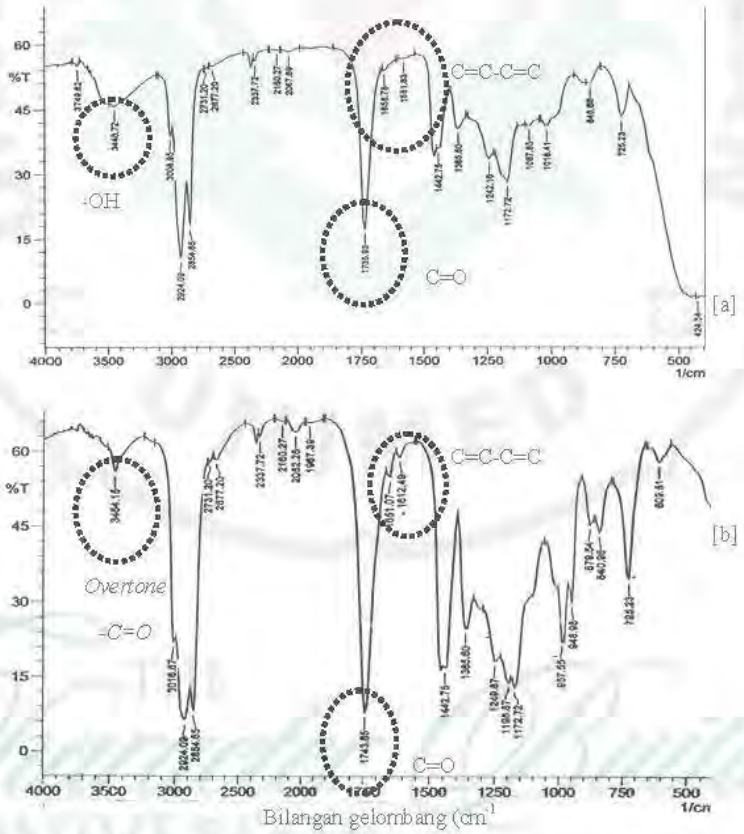
Gambar 4.24 *Spektra MS Metil Ester Linoleat Terkonjugasi (9,11 – CLA)*

4.12.2 Analisis Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal dengan Spektrofotometer FTIR

Tujuan analisis dengan spektrofotometer FTIR adalah untuk mengidentifikasi secara kualitatif perobahan gugus fungsi yang terlibat dalam reaksi dehidrasi. Reaksi senyawa organik pada hakikatnya adalah transformasi gugus fungsional atau perobahan suatu gugus fungsi reaktan ke gugus fungsi lain pada produk. Pada reaksi dehidrasi risinoleat yang terjadi adalah transformasi gugus fungsional hidroksi (-OH) pada risinoleat menjadi alkena (C = C) pada produk DCO yaitu terisolasi pada linoleat dan terkonjugasi pada CLA. Spektra FTIR hasil analisis terhadap hasil dehidrasi risinoleat minyak jarak pada kondisi optimal yang dibandingkan dengan standar CLA adalah pada gambar 4.25.

Spektra FTIR DCO pada kondisi optimal (gambar 4.25a) menampilkan pola yang sama bila dibandingkan dengan dengan spektra FTIR CLA standar (gambar 4. 25b). Serapan gugus karbonil adalah pita 1756,93 cm^{-1} untuk DCO pada kondisi optimal dan 1743,65 cm^{-1} untuk standar CLA. Pita khas yang identik adalah serapan ikatan rangkap terkonjugasi (C=C-C=C) dengan munculnya pita ganda pada bilangan gelombang 1658,78 cm^{-1} dan 1581,63 cm^{-1} untuk dehidrasi pada kondisi optimal (gambar 4.17a) dan 1651,07 cm^{-1} dan 1612,49 cm^{-1} untuk standar CLA (gambar 4.17b) yang mengindikasikan bahwa DCO mengandung komponen yang sama dengan standar yaitu CLA. Selanjutnya bila intesitas serapan gugus –OH pada spektra FTIR DCO kondisi optimal

yaitu serapan pada 3458,44 cm^{-1} dengan luas 23,86 mm^2 (gambar 4.17a), dibandingkan dengan spektra FTIR minyak jarak pada gambar 4. 3 dengan serapan gugus –OH risinoleat pada 3452,88 cm^{-1} dengan luas 168,36 mm^2 maka terjadi penurunan intensitas sebesar $\frac{168,36 - 23,86}{168,36} \times$ 100% = **85,82 %**. Pita pada 3468,15 cm^{-1} untuk spektra FTIR standar CLA adalah penguatan (*overtone*) dari gugus karbonil (C=O), dan bukan merupakan gugus –OH. Kedua data spektra FTIR ini mengindikasikan bahwa kondisi reaksi dehidrasi risisinoleat pada kondisi tersebut berlangsung relatif sempurna.



Gambar 4.25 *Spektra FTIR [a]. Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal (4 Jam, 3 % w/w P_2O_5 dan 200°C) dan [b]. Standar CLA*

4.12.3 Analisis Hasil Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak pada Kondisi Optimal dengan Spektrofotometer Ultra Violet (UV)

Senyawa CLA mempunyai gugus kromofor yaitu ikatan rangkap terkonjugasi (C = C – C = C) yang dapat meyerap radiasi sinar ultra violet (UV). Serapan ini adalah merupakan dasar analisa kualitatif dari suatu senyawa yang mengandung gugus kromofor diena dan ketena terkonjugasi. Analisa kualitatif didasarkan pada serapan maksimum pada suatu panjang gelombang tertentu yang spesifik (λ_{maks}) untuk setiap senyawa yang mengandung gugus kromofor. Dalam penelitian ini dilakukan perekaman *(scan)* UV terhadap CLA hasil dehidrasi pada kondisi paling optimal (200°C, 3 % w/w P_2O_5 dan 4 jam)

Interpretasi spektra UV dibandingkan dengan standar CLA untuk melihat kesamaan pola grafik absorbansi lawan panjang gelombang antara sampel dan standar dengan hasil seperti gambar 4.26 .

Gambar 4.26 *Spektra UV [a] . CLA Standar dan [b]. Hasil Dehidrasi pada Kondisi Optimal (200°C, 3 % w/w dan 4 Jam)*

Spektra UV CLA stndar (gambar 4.26a) menunjukkan bahwa panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) pada lingkaran putus-putus adalah 233 nm (A = 0789). Harga panjang gelombang maksimum untuk hasil

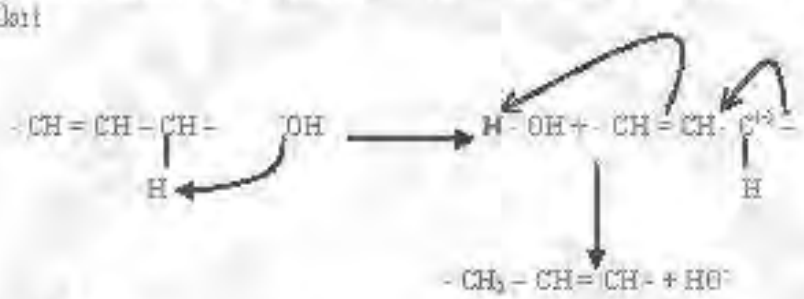
dehidrasi pada kondisi paling optimal (200°C, 3 % w/w P_2O_5 dan 4 jam) (gambar 4.18b) adalah 231 nm (A = 0,913). Panjang gelombang maksimum yang lain juga relatif sama yaitu untuk spektra [a] 373 nm (A = 0,015), 593 nm (A = 0,018) dan 622 nm (A = 0.017), sedangkan spektra [b] 359 nm (A = - 0,009). Kesamaan pola spektra UV dan antara hasil dehidrasi pada kondisi optimal [a] dan standar CLA [b] menunjukkan secara kualitatif bahwa keduanya mengandung komponen yang sama yaitu senyawa CLA dan data ini melengkapi data spektra FTIR, GC dan GC – MS. Perbedaan panjang gelombang maksimum (λ_{max}) sebesar 2 nm yaitu 233 nm untuk standar CLA dan 231 nm untuk hasil dehidrasi pada kondisi optimal dipekirakan adalah pergeseran yang disebabkan oleh penggunaan pelarut dan campuran komponen lain pada DCO.

4.13 ISOMERISASI LINOLEAT PADA MINYAK JARAK HASIL DEHIDRASI MENJADI ASAM LINOLEAT TERKONJUGASI (CLA).

Tujuan dari isomerisasi adalah untuk mentransformasi linoleat dalam DCO menjadi CLA. Jenis reaksi isomerisasi adalah melalui proses perpindahan ikatan rangkap pada alkena. Hasil yang diharapkan adalah agar semua linoleat berubah menjadi CLA (persamaan reaksi pada gambar 2. 4), walaupun secara teoritis hal ini tidak pernah dicapai, karena hampir semua reaksi organik adalah dapat balik dan menghasilkan produk samping. Fakta ini didukung bahwa CLA standar adalah berupa campuran dengan linoleat dengan perbandingan CLA : linoleat adalah 1,45 : 1.

Isomerisasi dengan perpindahan ikatan rangkap terhadap alkena umum dilakukan dengan katalis basa KOH dan NaOH dengan pelarut metanol (Peterson *et al.*, 1993; David *et al.*, 1999 dan Kadarohman, 2003). Isomerisasi juga dapat dilakukan dengan katalis logam dan kompleks logam (Bernas *et al.*, 2002) dan termbas panas, cahaya dan gelombang mikro (*microwave*) (Zucco 1997 dan Babby, 1997). Isomerisasi dengan katalis basa adalah melalui pengambilan H_a dari ikatan rangkap oleh basa yang selajutnya secara total akan terjadi

pergeseran ikatan rangkap dengan mekanisme seperti gambar 4.27 berikut



Gambar 4.27 *Mekanisme Isomerisasi Melalui Perpindahan Ikatan Rangkap dengan Katalis Basa*

Isomerisasi dengan basa akan efektif bila digunakan untuk isomerisasi senyawa fenil propanoid yang cincinya mengandung gugus fenol dan propanoidnya mengandung alkena seperti eugenol dan safrol (Kadarohman, 2003). Isomerisasi terimbas panas, cahaya dan gelombang mikro terjadi melalui reaksi perisiklik tipe pergeseran sigmatropik (*sigmatropic rearregement*). Selanjutnya isomerisasi dengan logam dan senyawa kompleks terjadi melalui mekanisme hidrogen katalitik yaitu transfer Hidrogen pada permukaan katalis heterogen logam (Bindwkistell and Lanza 1997).

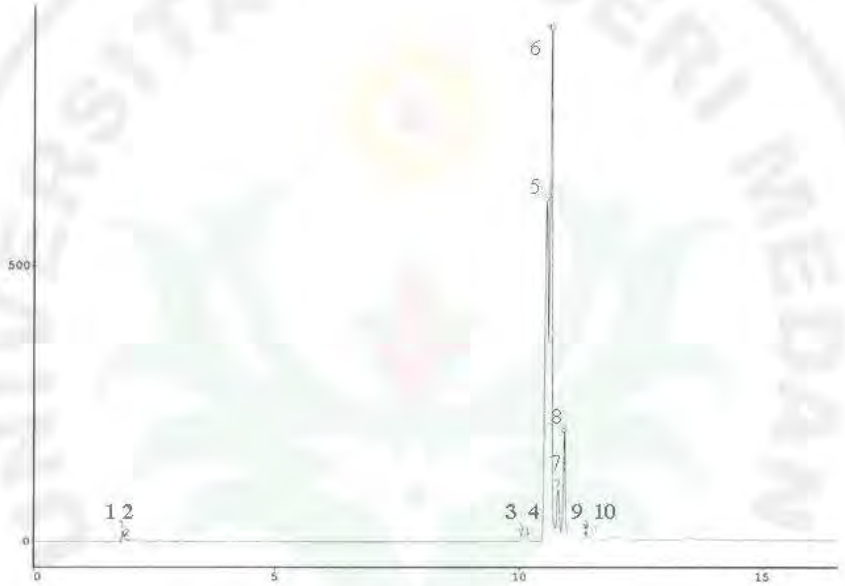
Isomerisasi linoleat menjadi CLA harus dilakukan dengan perlakuan khusus untuk mencegah terjadinya reaksi samping dan hasilnya optimal. Isomerisasi linoleat menjadi CLA akan menyebabkan dua jenis pergeseran alkena dengan kemungkinan yang sama dan C_{12} ke C_{11} menghasilkan CLA [C18 : 2 (9,11)] dan dari C_9 ke C_{10} dengan produk CLA [C18 : 2 (10,12)]. Isomerisasi linoleat dalam DCO menjadim CLA tidak dapat dilakukan dengan basa KOH atau NaOH dalam metanol, karena akan terjadi reaksi samping pembetukan sabun (safonifikasi) dan pembentukan metis ester asam lemak (*FAME = fatty acid methyl esther*) (Villeneuve *et al.* 2005). Reaksi penyabunan dimungkinkan terjadi karena metanol masih mengandung air walapun dengan kadar yang rendah, sedangkan metil ester asam lemak akan terbentuk dari reaksi antara Na-metoksida dengan gliserida. Dalam penelitian isomerisasi linoleat pada DCO juga dicobakan dengan katalis basa KOH dengan

modifikasi pelarut yaitu dengan mengantinya dengan n-butanol dan tanpa menggunakan pelarut. Tujuan penggunaan pelarut n – butanol yang lebih hidrofobik adalah untuk meminimalisasi air, karena air mempunyai kelarutan yang rendah dalam n – butanol, sehingga meminimalisasi terjadinya reaksi penyabunan dan ester asam lemak. Dasar pemikiran ini analog dengan tujuan dilakukannya isomerisasi dengan KOH tanpa pelarut yang diasumsikan bila tidak menggunakan pelarut akan bebas dari air.

Secara spesifik isomerisasi linoleat pada DCO telah dilakukan oleh Villeneuve *et al.*, 2005 dengan katalis Wilkinson ($[RhCl(PPh_3)]$ dengan $SnCl_2$ 2 H2O dan tritolilfosfin sebagai kokatalis. Konversi (*yield*) hasil isomerisasi relatif tinggi, namun permasalahannya adalah bahwa katalis ini berharga sangat mahal dan relatif sulit untuk mensintesanya, karena tidak tersedia sebagai stok. Hal ini berlaku secara umum untuk baik katalis heterogen (logam) maupun katalis senyawa kompleks, sehingga tidak diaplikasikan pada penelitian ini. Selanjutnya Gangadi dan Proctor (2004) juga telah melakukan isomerisasi linoleat dalam minyak kedelai secara fotoisomerisasi dengan lampu Wolfram 100 Watt, namun hasilnya tidak optimal dengan hasil terbaik adalah 0,5%. Energi ini diperkirakan tidak cukup untuk memacu reaksi isomerisasi, sehingga dalam penelitian ini fotoisomerisasi diganti dengan menggunakan gelombang mikro (*microwave*) yang energinya lebih besar. Aplikasi isomerisasi dengan gelombang mikro juga telah dilakukan Zucco (1997) yaitu isomerisasi safrol dan eugenol menjadi isosafrol dan isoeugenol dengan hasil yang relatif baik dan hal ini adalah sebagai acuan untuk mengaplikasikannya terhadap linoleat dalam DCO.

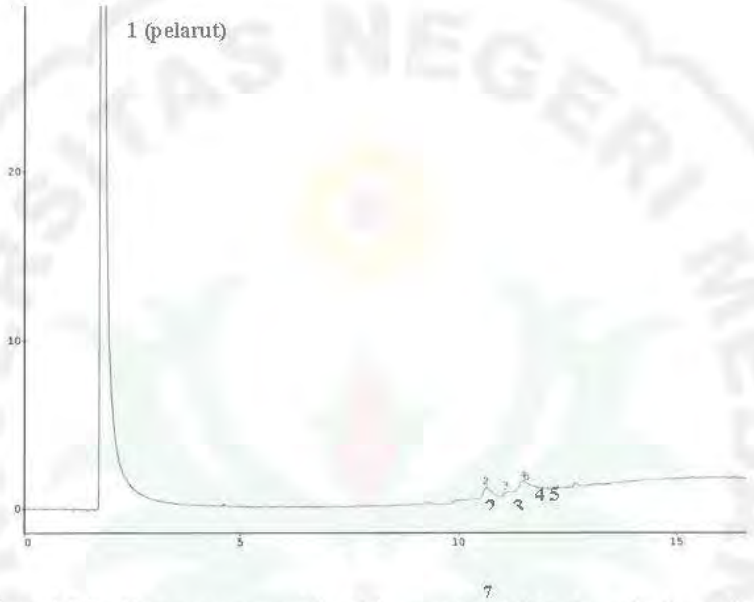
Dengan demikian penelitian telah mengkaji tiga cara atau teknik isomerisasi linoleat dalam DCO menjadi CLA yaitu **[1]**. isomerisasi dengan KOH menggunakan pelarut n-butanol; **[2]**. isomerisasi dengan KOH tanpa pelarut; dan **[3]**. isomerisasi terinbas gelombang mikro (*microwave*) dengan menggunakan inisiator Iodium. Ketiga metode yang dicobakan karena relatif lebih murah, sederhana, efisien dan isomerisasi dengan gelombang mikro dapat digunakan berulang. Hasil isomerisasi linoleat dalam DCO menjadi CLA dengan ketiga teknik isomerisasi

dianalisis dengan GC yang dibandingkan dengan CLA standar dengan kromatogram seperti gambar 4.28 berikut.



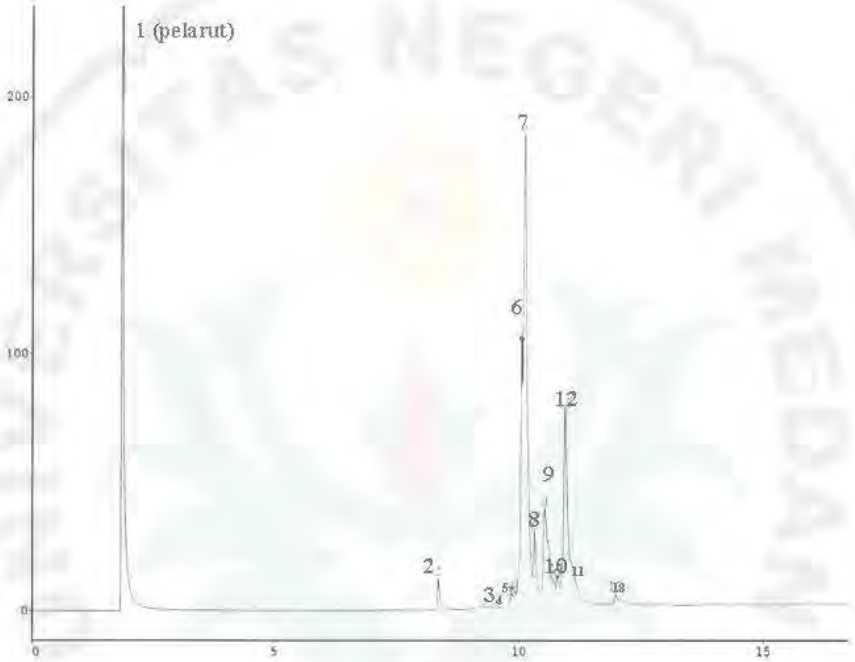
Gambar 4.28a *Kromatogram Linoleat Terkonjugasi (CLA = Conjugated Linoleic Acid) Standar*

Gambar 4.28b *Kromatogram Minyak Jarak Hasil Dehidrasi (DCO = Dehydrtated Castor Oil) Sebelum Dehidrasi*



Gambar 4.28c *Kromatogram Hasil Isomerisasi Linoleat Dalam DCO Menjadi CLA dengan NaOH dalam n-butanol*

Gambar 4.28d *Kromatogram Hasil Isomerisasi Linoleat dalam DCO Menjadi CLA dengan Pengaruh Microwave Inisiator Iodium*



Gambar 4.28e *Kromatogram Hasil Isomerisasi Linoleat dalam DCO Menjadi CLA dengan NaOH Tanpa Pelarut*

Hasil analisis terhadap kromatorgram pada Gambar 28 yang dibandingkan dengan data standar, maka diidentifikasi 7 komponen penyusun yaitu : 1. linoleat (9c-12c), 2. linoleat (9c/t-12t/c), 3. stearat, 4. CLA (9c/t-11t/c), 5. linoleat (9t-11t), 6. CLA (9t-11t) dan 7. sisa risinoleat dengan komposisi seperti pada tabel 1.

Isomerisasi dilakukan terhadap hasil DCO optimal yaitu pada kondisi reaksi dehidrasi **4 jam, 3 % w/w P_2O_5 dan 200°C.** Berdasarkan hasil analisis MS tiap puncak kromatogram yang dibandingkan dengan kromatogram GC – MS standar (gambar 4.15b dan tabel 4.11) maka komposisi hasil isomerisasi adalah seperti tabel 4.13.

Tabel 4.13 *Komposisi dari CLA Standar, DCO Sebelum Isomerisasi dan Hasil Isomerisasi dengan cara KOH Pelarut n-butanol, KOH Tanpa Pelarut dan Terimbas Mirowave*

Komposisi[a]	Kadar (%)[b]				
	Standar CLA	Sebelum Isomerisasi	Isomerisasi dengan KOH pelarut n-butanol	Isomerisasi $(\gamma)W-I_2$	Isomerisasi KOH-Tanpa Pelarut
Linoleat (9c – 12c)	0,72 [3/10,037]	12,41 [6/10,032]	nd	12,13 [6/9,272]	12,98 [6/10,044]
Linoleat (9c/t – 12c/t)	39,38 [3/10,556]	39,00 [7/10,108]	45,84 [2/10,633]	41,41 [7/9,943]	39,47 [7/10,109]
Sisma (CLA 0)	nd	4,53 [8/10,031]	nd	5,15 [8/10,145]	5,49 [8/10,314]
CLA (9c/t – 11c/t)	43,41 [6/10,658]	12,08 [9/10,51]	10,80 [3/11,494]	11,72 [9/10,348]	11,26 [9/10,522]
5 Linoleat (9c – 12c)	5,21 [7/10,794]	3,36 [11/10,776]	34,10 [4/11,496]	1,96 [11/10,615]	2,87 [1/876]
CLA (9c – 11c)	8,90 [8/10,926]	19,93 [12/10,925]	9,25 [5/11,576]	22,7 [12/10,769]	16,19 [13/10,939]
Risinoleat	nd	0,55 [14/11,962]	nd	0,47 [14/11,814]	0,41 [13/11,982]

a. penomoran dalam kurung ( ) adalah posisi ikatan rangkap, c adalah cis dan t adalah trans
b. relatif terhadap luas puncak yang dikoreksi terhadap pelarut dengan bilangan dalam kurung [ ] adalah no puncak/waktu retensi dalam menitta . tidak ada dan td : tidak terdeteksi

Senyawa CLA tidak terdapat dalam keadaan murni namun selalu tercampur dengan linoleat. Linoleat dan CLA adalah isomer yang hanya dibedakan ikatan rangkap, sehingga mempunyai sifat fisik yang mirip. Isomer CLA ($C_{10} - C_{12}$) tidak dihasilkan pada isomerisasi, sama seperti standar yang secara alami juga jarang diproduksi namun dominan menghasilkan CLA ($C_9 - C_{11}$) (Muller dan Delahoy, 2009). Kadar total linoleat dan total CLA berdasarkan tabel 4. 13 adalah: [1]. sebelum isomerisasi total linoleat adalah 54,77 % dan total CLA adalah 32,01 % [2]. isomerisasi dengan KOH dalam n-butanol total linoleat adalah 79,94% dan total CLA adalah 20,06% (terjadi penurunan CLA sebesar 11,95%), [3]. isomerisasi pengaruh *microwave* inisiator Iodium total linoleat adalah 55,49% dan total CLA adalah 33,98% (terjadi kenaikan CLA sebesar 1,97%), dan [4]. isomerisasi dengan KOH tanpa pelarut total linoleat adalah 55,32% dan total CLA adalah 27,45% (terjadi penurunan CLA sebesar 4,56%). Data ini mengindikasikan bahwa dari

ketiga cara tersebut yang paling cocok untuk mengisomerisasi linoleat menjadi CLA adalah dengan pengaruh *microwave* dengan insiator Iodium. Isomerisasi dengan pengaruh *microwave* juga lebih baik dibandingkan dengan cara fotoisomerisasi dengan peningkatan kadar CLA maksimum 0,5 % (Gangidi dan Proctor, 2004). Reaksi isomerisasi pengaruh *microwave* adalah jenis reaksi perisiklik dengan mekanisme radikal bebas melalui pergeseran sigmatropik (*sigmatropic rearrangement*) hidrogen [1,3]. Atom yang berpindah adalah radikal hidrogen dari suatu atom karbon dari posisi satu ke atom karbon posisi tiga. Fungsi *microwave* adalah sebagai sumber energi untuk merobah Iodium sebagai insiator radikal bebas yang selanjutnya akan menarik radikal hidrogen dari posisi 1 untuk dipindahkan ke posisi 3 (Baby, 1997 dan Zucco, 1997) dengan mekanisme seperti gambar 4.29.

Gambar 4.29 *Mekanisme Pergeseran Hidrogen Sigmatropik [1, 3]*

Isomer CLA ($C_9 - C_{11}$) lebih stabil dibanding ($C_{10} - C_{12}$) karena posisinya lebih simetri. Hal inilah diperkirakan yang menyebabkan produk yang terbentuk hanya isomer CLA ($C_9 - C_{11}$). Hasil isomerisasi linoleat dengan KOH dalam n-butanol dan KOH tanpa pelarut tidak meningkatkan kadar CLA yang mengindikasikan bahwa KOH tidak cocok diaplikasikan untuk isomerisasi walapun telah dilakukan modifikasi yaitu mengganti metanol dengan pelarut n-butanol yang lebih non polar dan tanpa menggunakan pelarut.

Dalam penelitian ini isomerisasi dilakukan secara langsung dengan *oven microwave* dengan menggunakan tabung pirex sebagai reaktor secara langsung , sehingga hal inilah yang diperkirakan merupakan salah satu faktor yang meyebabkan hasil yang diperoleh masih relatif kurang optimal. Isomerisasi linoleat dalam DCO dengan KOH menggunakan pelarut n – butanol tidak optimal krena pada hasil terjadi penurunan CLA sebesar 32,01 – 20,06 = **11,95** %. Penurunan ini diperkirakan karena

terjadi reaksi samping penyabunan, karena n-butanol yang masih mengandung air untuk membentuk larutan KOH. Hal ini juga didukung penampilan puncak kromatogram yang tidak simetris atau tidak gauss yang disebabkan tercampurnya CLA dan linoleat dengan sabun yang berbentuk didih relatif tinggi. Untuk meminimalisasi reaksi penyabunan juga dilakukan isomerisasi linoleat pada DCO menjadi CLA dengan KOH tanpa pelarut, namun metode ini juga tidak optimal karena menyebabkan penurunan CLA sebesar 32,01 – 27,45 = **4,56** %. Penurunan kadar ini kemungkinan perubahan CLA menjadi asam lemak bebas karena (OH) adalah suatu nukleofil kuat yang dapat menyerang atom C karbonil gliserida.

4.14 PEMURNIAN CLA HASIL ISOMERISASI LINOLEAT PADA HASIL DEHIDRASI RISINOLEAT MINYAK JARAK

Pemurnian adalah merupakan tahap krusial di laboratorium kimia organik baik untuk memurnikan senyawa organik hasil sintesa maupun hasil isolasi dari suatu jaringan mahluk hidup khususnya tumbuhan (fitokimia). Pemurnian sangat krusial agar identifikasi dan pelacakan (elusidasi struktur) hasil dapat dilakukan dengan akurat. Senyawa CLA adalah merupakan metabolit primer golongan lipida atau lemak dalam bentuk trigliserida. Secara umum lemak konsumsi tidak membutuhkan teknik pemisahan karena semua komponennya adalah esensial. Pemurnian yang umum dilakukan adalah *RBD [R = refined (penjernihan), B = bleached (pemucatan) dan D = deodorized (penghilangan bau)]* disamping penguapan pelarut terhadap lemak yang diambil secara ekstraksi. Senyawa CLA yang dihasilkan dalam penelitian ini adalah hasil sintesis dari risinoleat minyak jarak (*castor oil*) maka perlu dilakukan pemurnian. Tujuan umum dari pemurnian untuk memisahkan komponen – komponen yang tidak esensial karena hasil sintesa diperuntukkan untuk konsumsi, sedangkan pada penelitian ini tujuan spesifik pemurnian adalah meminimalisasi sisa risinoleat yang tidak esensial.

Berbagai hasil penelitian menunjukkan bahwa CLA dapat terpisah dengan resolusi yang tinggi bila dianalisa dengan GC dan GC – MS dengan kolom kapiler baik fasa normal maupun fasa terbalik (Christie

1998, Dobson 1998, Chand *et al.* 2001 dan Ozgul 2005). Resolusi juga cukup baik bila dianalisis dengan Ag^+ HPLC dengan fasa normal atau terbalik dengan merangkai minimal tiga buah kolom (Adolf *et al.* 2002 dan Cristie *et al.* 2007). Analisis dengan GC dan GC – MS tidak preparatif dan harus melalui derivatisasi sehingga pemurnian CLA tidak dapat dilakukan dengan kedua metode tersebut karena karena tidak mendapatkan hasil pemurnian CLA dalam bentuk gliserida. Selanjutnya walapun HPLC adalah preparatif namun hanya dalam skala kecil dan harga peralatannyapun sangat mahal khususnya kolom silikagel argentorasi (Ag^+). Pemurnian dengan kromatografi kolom dengan fasa diam silikagel dan alumina tidak optimal karena komponen DCO mempunyai sifat fisik dan kimia yang berdekatan (Cristie *et al.* 2007), padahal kedua sifat ini adalah sebagai dasar pemisahan dengan kromatografi kolom baik adsorbsi maupun partisi.

Berdasarkan hasil hasil penelusuran pustaka yang dikemukakan di atas maka, dalam penelitian ini dikaji pemurnian CLA dengan kromatografi kolom yang dimodifikasi yaitu dengan mengimpregnasi fasa diam silikagel dengan perak nitrat. Dasar terjadinya pemisahan adalah fenomena dimana ikatan rangkap komponen lemak hasil CLA dapat membentuk ikatan koordinasi antara orbital kosong dari ion perak (Ag^+) dengan ikatan rangkap sebagai ligan yang reversibel dengan ion perak (reaksi pada persamaan 2.10) analog dengan dasar yang digunakan dengan analisis pada Ag^+HPLC.

Ikatan koordinasi terbentuk melalui kompleks *EDA (electron donor acceptor)* dimana ikatan π dari alkena sebagai donor elektron dan ion perak (Ag^+) sebagai aseptor elektron (March, 1992). Dasar pemisahan ini juga identik dengan dengan dasar yang digunakan dengan analisis dan pemisahan dengan Ag^+HPLC. Secara umum kekuatan ikatan koordinasi ini akan naik bila ikatan rangkap (alkenanya) bersifat aromatis, rantai makin pendek, substituen makin banyak dan naiknya elektronegativitas dari substituen (Damyonova, 2006). Secara spesifik untuk lemak maka sifat reversibel ikatan kordinasi antara ikatan rangkap dengan ion perak sebanding dengan jumlah ikatan rangkap dan isomer dengan geometri *trans* (Neff *et al.* 1999 dan Cristie *et al.* 2007). Bila jumlah ikatan

rangkap dan isomer dengan geometri trans makin banyak maka sifat reversibelnya makin lama (Cristie, 1998, Naff *et al.*, 2003 dan Cristie *et al.*, 2007), sehingga waktu elusi tiap komponen akan berbeda. Teknik elusi yang dilakukan adalah secara gradien dengan campuran pelarut heksana dan aseton yang diadopsi dari penelitian Rincon *et al.*, 2009 yang melakukan pemisahan trigliserida *GLA* (*gamma linoleic acid = linolenic*) suatu trigliserida dengan tiga ketidakjenuhan (linolenat) dari *Evening Primrose Oil* dan dari berbagai biji – bijian (Guil - Guerro *et al.*, 2000). Perbandingan eluen hexan (H) : aseton (A) yang digunakan berturut – turut adalah : 97,5 : 2,5; 95 : 5; 90 : 10; 80 : 20; 70 : 30; dan 60 : 40 yang ditampung masing – masing tiap perbandingan pelarut (fraksi) 8 vial x 5 ml. Sampel tiap fraksi noda dibuat data KLTnya untuk melihat kesamaan pola noda dengan standar. Deteksi noda terhadap analisis KLT tiap sampel fraksi pemisahan dilakukan dengan lampu ultra violet (UV). Produk CLA yang dimurnikan adalah yang paling optimal yaitu hasil isomerisasi terimbas gelombang mikro dengan inisiator Iodium.

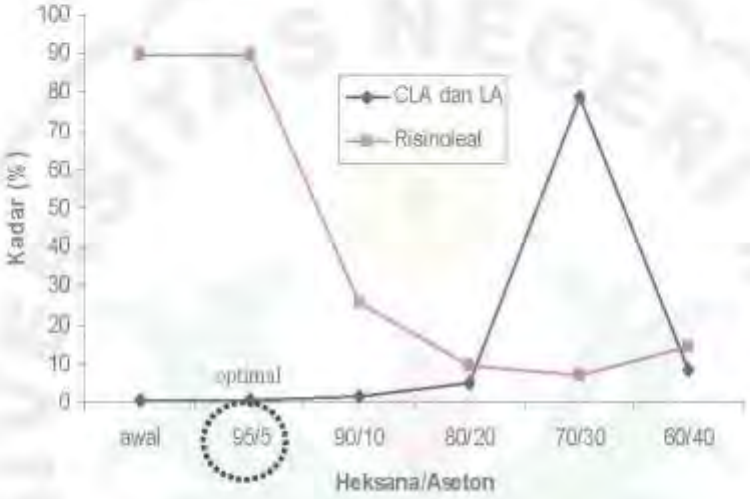
Berdasarkan sampling analisis terhadap vial tiap fraksi yang didasarkan pada analisis dengan KLT dengan pengungkapan noda menggunakan lampu UV yang dibandingkan dengan standar CLA dilakukan analisis komposisi risinoleat dan linoleat dan CLA dengan GC. Hasil analisis kadar risinoleat dan linoleat dan CLA adalah seperti tabel 4.14 dan gambar 4.30.

Tabel 4.14 *Komposisi Risinoleat dan Linoleat dan CLA Hasil Pemurnian dengan Kromatografi Kolom Silika Gel yang Diimpregnasi Dengan Perak Nitrat*

Perbandingan Eluen Hexane : Aseton (H : A)	Kadar (%)	
	Risinoleat	LA dan CLA
1. Sampel awal yang dimurnikan	0,47	89,37
2. 95 : 5[a]	0,34	89,80
3. 90 : 10	1,33	21,88
4. 80 : 20	3,08	9,22
5. 70 : 30	78,89	4,77
6. 60 : 40	8,5	14,30

a. perbandingan hexana : aseton (97,5 : 2,5) tidak dibuat data GC karena tidak memunculkan noda pada KLT

b. aktif terhadap luasan puncak

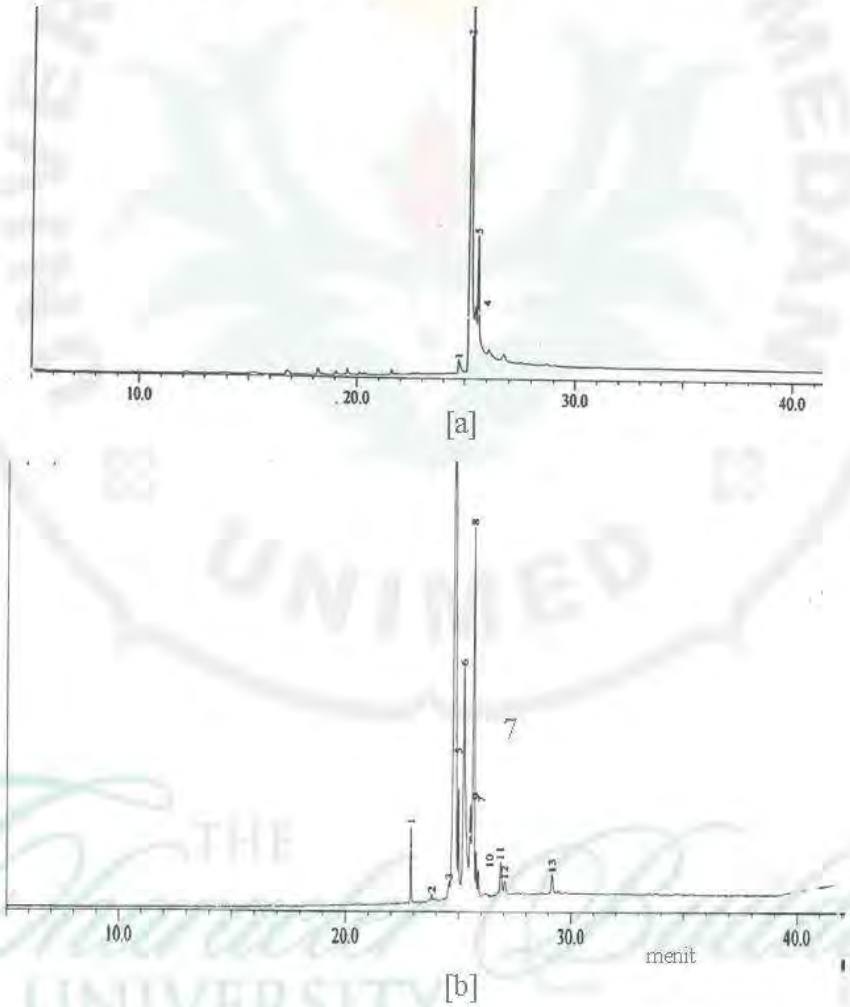


Gambar 4.30 *Kompostsi Risinoleat dan Linoleat dan CLA Hasil Pemurnian dengan Kromatografi Kolom Silikagel yang Diimpregnasi Perak Nitrat*

Tujuan utama dari pemurnian adalah menghilangkan komponen yang tidak esensial khususnya sisa risinoleat dari hasil isomerisasi karena produk yang dihasilkan diperuntukkan untuk konsumsi. Hasil pada tabel 4.14 dan gambar 4.22 menunjukkan hasil pemurnian yang paling optimal adalah dengan perbandingan eluen heksan: aseton adalah 95: 5 (v/v) dengan sisa risinoleat terendah (**0,34 %**) dan kadar LA dan CLA tertinggi (**89,82%** .. Perobahan kadar risinoleat menjadi makin naik dan kadar campuran linoleat dan CLA makin turun mengindikasikan bahwa kromatografi kolom dengan fasa diam silikagel terimpregnasi perak nitrat (Ag^+) dapat digunakan untuk memurnikan CLA hasil sintesa dari risinoleat dalam minyak jarak. Pada perbandingan eluen heksan : aseton adalah 60 : 40, maka kadar risinoleat sudah kembali turun dan kadar linoleat naik yang menginformasikan bahwa elusi sampel sudah hampir selesai . Hasil pernurnian yang dilakukan belum mendapatkan hasil yang maksimal yaitu tidak menyisakan risinoleat namun data ini memberi indikasi bahwa kromatografi kolom yang diimpregnasi dengan perak nitrat dapat digunakan untuk memurnikan CLA hasil sintesis dan

merupakan acuan untuk peneliti selanjutnya higga diperoleh hasil yang lebih optimal.

4.14.1 Analisis Komposisi CLA Hasil Pemurnian dengan Kromatografi Kolom dengan Fasa Diam Silikagel yang Diimpregnasi dengan Perak Nitrat



Gambar 4.31 *Kromatogram GS – MS [a] . Standar CLA dan [b]. Hasil Pemurnian CLA Paling Optimal Eluen Heksan : Aseton 95 : 5 (v/v)*

Untuk menentukan komposisi hasil pemurnian CLA maka dilakukan analisis terhadap hasil pemurnian paling optimal yaitu perbandingan heksan : aseton 95 : 5 dengan GC – MS (kromatogram lampiran 41) yang dibandingkan dengan kromatogram GC – MS CLA standar seperti gambar 14.31 berikut

Berdasarkan hasil interpretasi tiap puncak MS kromatogram GC – MS heksana : aseton 95 : 5 (v/v), maka komposisi hasil pemurnian adalah seperti tabel 4. 15 berikut.

Tabel 4.15 *Komposisi Hasil Pemurnian CLA dengan Kromatografi Kolom Silikagel Terimpregnasi Perak Nitrat dengan Eluen Heksana : Aseton 95 : 5 (v/v).*

No Puncak	t_g (menit)	Komposisi (%)	Komponen	SI Indek kemiripan
1	22,883	2,33	Palmitat	97
2	23,813	0,23	Heksadekatrienat	84
3	24,583	0,91	(C16)[a]	84
4	24,781	43,59	Linoeat (9c – 12c)	96
5	24,781	4,49	Linoleat (9c/t – 12t/c)	94
6	25,083	**18,58**	Stearat	94
7	25,494	4,36	**CLA (9c/t – 11t/c)**	94
8	25,644	**19,19**	Linoleat (9t - 11t)	93
9	25,753	1,63	**CLA (9t – 11t)**	79
10	25,863	1,04	Asam 2-Furanpentanoat tetrahidro 5-nonil[b]	79
11	26,852	1,87	Asam 2-Furanpentanoat tetrahidro 5 - nonil[b]	84
12	27,037	0,86	9c – oktadekanoat	93
13	29,173	0,93	Risinoleat	87
			9t – okatadekanoat	

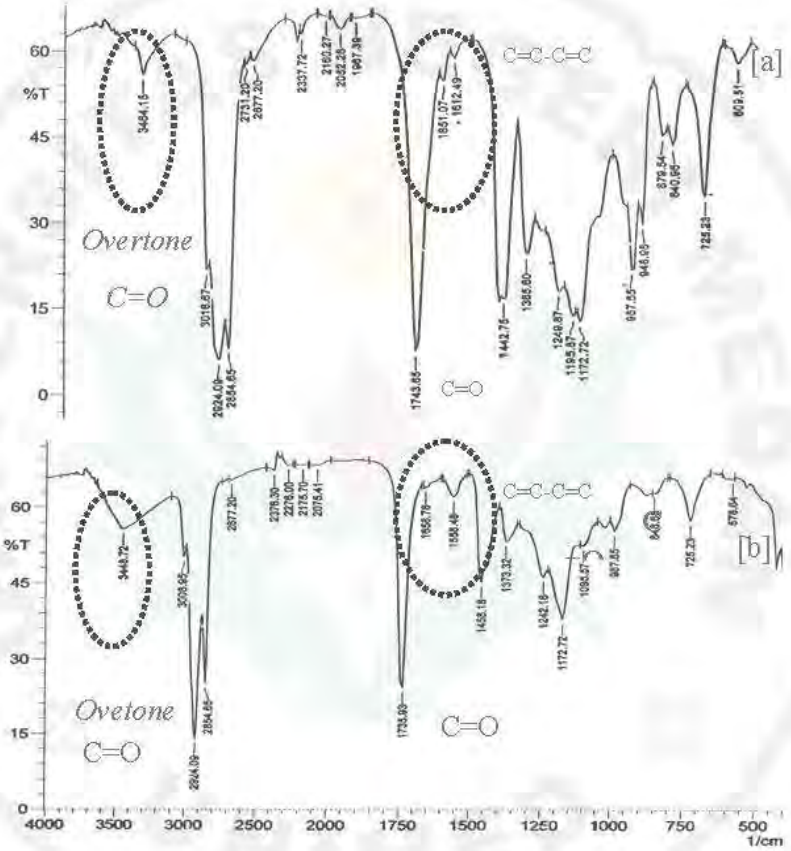
a: kemunginan posisi triena 1,11t dan 13c
b: berdasarkan kemiripan fragmentasi dugaan adalah geometri Z dan E

Hasil pada tabel 4.15 menunjukkan kadar CLA yang adalah (18,58 + 19,19) % atau sebesar **37,77** % dan linoleat adalah (0,91 + 43,59 + 4,36) % atau sebesar **48,86** % dan komponen lain termasuk sisa isolinoleat sebesar **13,37** %. Perbandingan CLA : linoleat adalah 37,77 : 44,50 atau **0,85 : 1** dengan CLA adalah $\frac{0,85}{1,85}$ x 100% = **45,96** %. Bila hasil pemurnian dibandingkan dengan standar CLA (1,85 : 1, dengan CLA 59,18%) maka tingkat pencapaian adalah $\frac{45,96}{59,18}$ x 100% adalah sebesar **77,66** %.

Hasil yang diperoleh belum optimal namun untuk suatu sintesis pencapaikan sebesar 77, 66% tergolong relatif baik. Faktor-faktor yang menyebabkan kekurang optimalan hasil diperkirakan karena perbedaan reversibilitas ikatan rangkap terhadap perak masih sempit, dikarenakan jumlah ikatan rangkap antara CLA dan LA sama-sama dua buah yang merupakan dasar pemisahan kromatografi kolom argentonasi disamping jumlah geometri trans dari lemak. Berdasarkan hasil yang diperoleh maka pengaruh jumlah ikatan rangkap lebih dominan dibandingkan dengan geometri trans, sehingga hasil pemisahan yang diperoleh belum maksimal.

4.13.2 Analisis CLA Hasil Pemurnian dengan Kromatografi Kolom dengan Fasa Diam Silikagel yang Diimpreknasi Perak Nitrat dengan FTIR dan Spektroskopi UV

Analisis CLA hasil pemurnian dengan spektroskopi FTIR hasil pemurnian adalah untuk mengkonformasi gugus fungsional. Identifikasi dilakukan terhadap hasil pemurnian dengan eluen heksana: aseton 95 : 5 (v/v) yang dibandingkan dengan CLA standar untuk mengidentifikasi kedentikan pola spektranya FTIRnya. Secara spesifik keduanya akan memunculkan pita serapan dari alkena terkonjugasi dengan spektra seperti gambar 4.32 berikut.



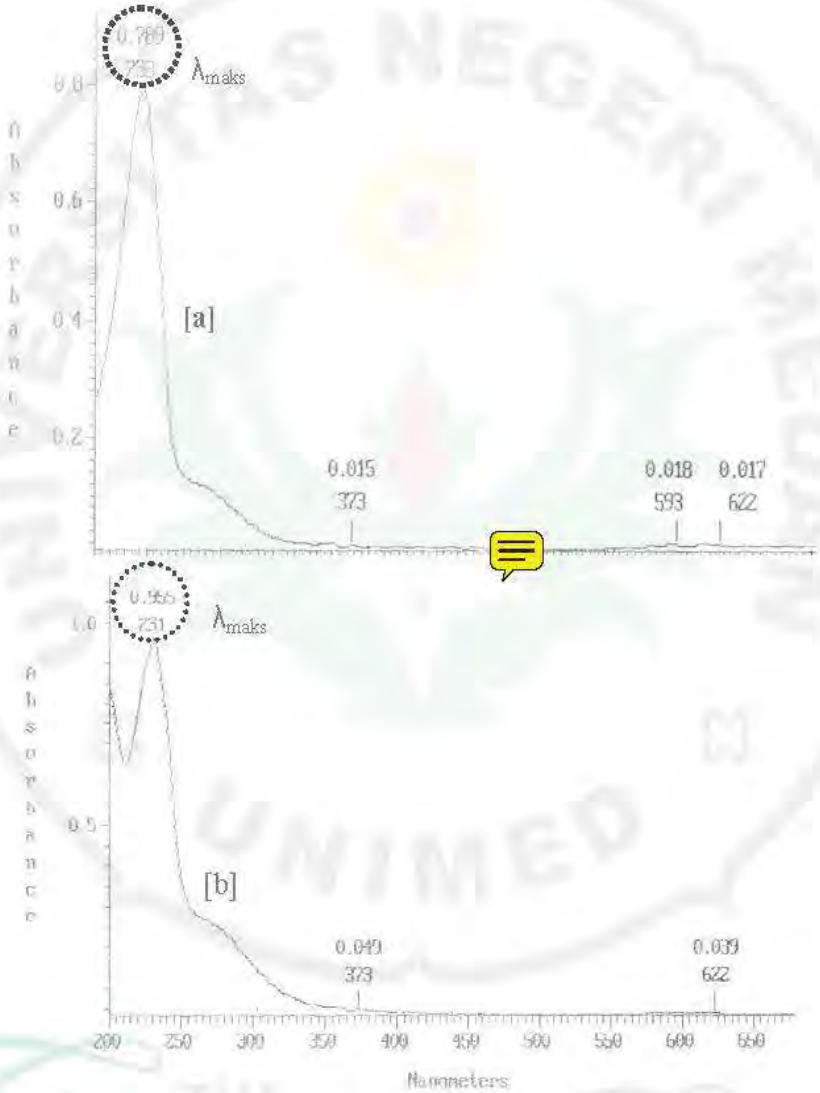
Gambar 4.32 *Spektra FTIR [a]. CLA standar dan [b]. hasil pemisahan dengan perbandingan eluen heksana : aseton 95 : 5 (v/v)*

Penampilan spektra FTIR hasil pemurnian (gambar 32a) identik dengan standar CLA (gambar 32b) khususnya serapan alkena konjugasi yaitu pita ganda pada bilangan gelombang sekitar 1600an cm^{-1} yang mengindikasikan secara kualitatif bahwa keduanya mengandung komponen yang sama yaitu CLA. Secara spesifik persamaan spektra adalah serapan alkena terkonjugasi (C=C-C=C) yaitu dengan munculnya serapan ganda yaitu 1851,07 cm^{-1} dan 1612,49 cm^{-1} untuk standar (gambar 4.24a) dan 1658,78 cm^{-1} dan 1558 cm^{-1} untuk hasil pemisahan (Gambar 4.24b). Pita serapan 3464,15 cm^{-1} (Gambar 4.24a) dan 3448,72 cm^{-1} (gambar 4.24b) masing-masing adalah penguatan (*overtone*) dari

serapan gugus karbonil (C=O). Hasil verifikasi menunjukkan kesamaan pola spektra FTIR yang mengindikasikan bahwa keduanya mengandung senyawa sama yaitu CLA.

Selanjutnya analisis dengan spektroskopi UV adalah untuk membandingkan kesamaan pola gugus kromofor yaitu ikatan rangkap terkonjugasi (C = C – C = C) yang dapat meyerap radiasi sinar ultra violet (UV) antara CLA hasil pemurnian dan standar. Serapan ini adalah merupakan dasar analisa kualitatif dari suatu senyawa yang mengandung gugus kromofor yang didasarkan pada serapan maksimum pada suatu panjang gelombang yang spesifik (λ_{maks}) untuk setiap senyawa yang mengandung gugus kromofor. Dalam penelitian ini dilakukan perekaman (scan) UV terhadap hasil pemurnian dengan kromatografi kolom silikagel terimpregnasi perak nitrat ($AgNO_3$) yang paling optimal (eluen heksana : aseton 95 : 5 v/v). Interpretasi spektra UV dibandingkan dengan standar CLA untuk membandingkan kesamaan pola grafik absorbansi lawan panjang gelombang antara sampel dan standar dengan spektra pada gambar 4.33.

Spektra UV standar CLA (gambar 4.33a) menunjukkan bahwa panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) adalah 233 nm (A = 0,789). Harga panjang gelombang maksimum untuk hasil pemurnian dengan kromatografi kolom silikagel yang diimpregnasi perak nitrat ($AgNO_3$) dengan eluen heksana : aseton = 95 : 5 (v/v) (gambar 4.33b) juga adalah identik yaitu 231 nm (A = 0,955). Kesamaan pola spektra UV dari standar CLA [a] dan hasil pemurnian [b] menunjukkan secara kualitatif bahwa keduanya terdapat senyawa CLA dan data ini melengkapi data spektra FTIR, GC dan GC – MS. Perbedaan panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) sebesar 2 nm yaitu 233 nm untuk standar CLA dan 231 nm untuk hasil hasil pemurnian dengan kromatografi kolom impregnasi diperkirakan adalah pergeseran yang disebabkan oleh penggunaan pelarut atau adanya komponen selain linoleat dan CLA pada hasil pemurnian. Perbedaan ini adalah hal yang lazim bahkan menurut hasil penelitian yang dikemukakan Kanal dan Dhiman, 2004 harga (λ_{maks}) untuk CLA adalah sebesar 230 nm.



Gambar 4.33 *Spektra UV [a]. CLA Standar dan [b]. Hasil Pemurnian dengan Perbandingan Eluen heksana : aseton = 95 : 5 (v/v).*

Berdasarkan pada paparan hasil penelitian dan pembahasan maka dikemukakan kesimpulan sebagai berikut.

1. Dehidrator paling optimal (kemoselektif) untuk mendehidrasi risinoleat minyak jarak menjadi DCO adalah difosfor pentaoksida

(P_2O_5) dengan kondisi optimal adalah : waktu dehidrasi **4 jam**, suhu reaksi **200°C** dan jumlah dehidrator **3 % (w/w)** terhadap minyak jarak dengan konversi (*Yield*) sebesar **97,94 %**. Dehidrator P_2O_5 menarik air dari risinoleat melalui aktivitas kimia yaitu dengan bereaksi dengan gugus alkohol yang diaktivasi sehingga sangat efektif sebagai dehidrator yang ditunjukkan dengan tingginya konversi (*yield*) hasil. Penggunaan dehidrator P_2O_5 secara spesifik mendehidrasi risinoleat dalam minyak jarak adalah merupakan aplikasi baru.

2. Isomerisasi linoleat dalam DCO paling optimal dengan metode tembak gelombang mikro (**microwave**) dengan penambahan Iodium sebagai inisiator dibanding menggunakan katalis basa KOH dengan pelarut dan tanpa pelarut. Komposisi hasil isomerisasi yang dianalisis dengan GC- MS dibandingkan dengan standar CLA adalah: linoleat (9c – 12c) 12,13 %; linoleat (9c/t – 12t/c) 41,41%; CLA (9c/t – 11t/c) 11,72 %; CLA (9t – 11t) 22,27% dan sisa risinoleat 0,47%. Kenaikan kadar CLA hasil isomerisasi adalah **1,97** % dibanding sebelum isomerisasi. Isomerisasi linoleat secara umum dan linoleat dalam DCO secara khusus dengan menggunakan gelombang mikro dan Iodium sebagai inisiator adalah merupakan merupakan aplikasi baru.
3. Pemurnian CLA dapat dilakukan dengan teknik kromatografi kolom silikagel modifikasi yaitu dengan mengimpregnasi silikagel dengan perak nitrat ($AgNO_3$). Hasil terbaik diperoleh dengan perbandingan eluen Heksan : Aseton = 95:5 (v/v), dengan komposisi berdasarkan hasil analisis dengan GC- MS yang dibandingkan dengan standar CLA adalah : palmitat 2,33 % ; linoleat (9c – 12c) 0,91 %; linoleat (9c/t – 12t/c) 43,59%, CLA (9c/t – 11t/c) 18,58 %; CLA (9t – 11t) 19,19% dan sisa risinoleat 0,86%. Kadar CLA : LA hasil pemurnian adalah 0,85 : 1 (CLA = 45,97 %) dengan tingkat pencapaian **77,66** % dibanding standar CLA otentik dengan 1,45 : 1 (CLA = 59,18%). Pemurnian dengan kromatografi kolom terhadap CLA hasil sintesis juga adalah merupakan aplikasi baru.

-ooOoo-

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
UNIMED
THE Character Building UNIVERSITY

BAB 5

UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN ASAM LINOLET TERKONJUGASI

5.1 LATAR BELAKANG

Penggunaan senyawa antioksidan semakin berkembang baik untuk makanan maupun untuk pengobatan seiring dengan bertambahnya pengetahuan tentang aktivitas radikal bebas (Boer, 2000). Sebanyak 90% penyakit yang menyerang manusia disebabkan oleh tingginya kadar radikal bebas dalam tubuh (Niwa, 1997). Gangguan kesehatan yang ditimbulkan oleh radikal bebas adalah rusaknya membran sel, mutasi DNA diri dan penumpukan lemak. Hal tersebut dapat menghancurkan kekuatan dan fungsi sel, merusak sel saraf sehingga menyebabkan parkinson, artritis, radang sendi, asma, merusak sperma sehingga menyebabkan kemandulan, kelainan inflamasi, penuaan dini dan kanker (Hernani, 2005 dan Mardiah dkk, 2006). Radikal bebas adalah molekul yang mempunyai satu atau lebih elektron bebas yang tidak berpasangan, sehingga mudah menarik elektron dari molekul lainnya sehingga radikal bebas tersebut menjadi lebih reaktif (Hernani, 2005). Antioksidan merupakan senyawa yang mampu menghambat laju oksidasi, atau mencegah reaksi kimia pembentukan radikal bebas dan menetralisir radikal bebas sehingga tidak menyebabkan kerusakan terlalu banyak. Antioksidan dapat ditemukan dari alam, seperti pada sayuran, buah-buahan segar, umbi-umbian, rimpang-rimpangan, dan tumbuhan obat.

juga terdapat pada makanan yang berasal dari hewan darat maupun hewan laut (Herrani, 2005 dan Mardiah dkk, 2006). Untuk menguji adanya aktivitas antioksidan dapat menggunakan metode DPPH. Pengamatan terhadap perangkapan radikal DPPH dapat dilakukan dengan mengamati penurunan absorbansi. Hal ini dapat terjadi oleh karena adanya reduksi radikal oleh antioksidan atau bereaksi dengan senyawa radikal lainnya (Yu dkk., 2002 : 1520).

Minyak jarak (*Castor oil*) adalah ekstrak dari buah jarak, yang dikenal memiliki banyak manfaat. Risinoleat merupakan komponen utama minyak biji tanaman jarak (*Ricinus communis L*) dengan kadar antara 80 – 90% (Oshea, 2005). Risinoleat merupakan satu-satunya komponen minyak jarak yang tidak esensial, maka bila dilakukan dehidrasi akan menjadikan semua komponen minyak jarak menjadi esensial. Dengan demikian minyak jarak yang risinoleatnya menjadi dapat dikonsumsi (*edible oil*), sehingga akan menaikkan nilai ekonomis minyak jarak. Minyak jarak hasil dehidrasi (*DCO = Dehydrated Castor Oil*) mengandung dua komponen utama yaitu linoleat dan asam linoleat terkonjugasi (*CLA = Conjugated Linoleic Acid*) dalam bentuk trigliserida. Linoleat (omega-6) dan linoleat terkonjugasi sangat terbatas sebarannya di alam sebagai nabati dan hewani padahal keduanya merupakan lemak esensial (Mawarni, 2006).

Secara umum linoleat berfungsi menurunkan kadar kolesterol sehingga berperan untuk mencegah dan mengobati penyakit yang berhubungan dengan penyakit kardio vaskular seperti penyakit jantung, obesitas (kegemukan), dan hipertensi. CLA secara spesifik berfungsi mencegah penyakit kanker dan tumor (Fenue, 2003), bersifat antioksidan (Liangli, 2001 dan Liangli *et al.*, 2002), anti peradangan (inflamantori) dan anti osteoartritis (Bangsaganya *et al.*, 2002), antibodi dan serum (Malpuagch *et al.*, 2004 dan Kelley *et al.*, 2002) anti atherosklerosis (Mc Leod *et al.* 2004), mencegah obesitas dan hipertensi (Blakson at al., 2002), dan lain-lain. Karena CLA mempunyai ikatan rangkap yang terkonjugasi, maka diyakini dapat mengganti PUFA (*Poly Unsaturated Fatty Acid*) seperti DHA (*Docosa Heksanoat Acid*) dan EPA (*Eicosa Pentanoic Acid*) yang berperan dalam perkembangan otak balita (Sitonis

dan Putra 2006). Senyawa CLA lebih bermanfaat dibanding dengan linoleat karena bioaktivitasnya yang lebih luas (Villeneve *et al.*, 2005).

Secara alami bahan kimia yang umum digunakan untuk menyerap radikal bebas (antioksidan) adalah vitamin E atau α-tokoferol. Bahan kimia yang dapat digunakan sebagai antioksidan adalah bila menyerap radikal bebas maka bahan tersebut tidak membahayakan. Salah satu bahan kimia yang bersifat sebagai antioksidan adalah senyawa organik yang mempunyai ikatan rangkap terkonjugasi. Pada penelitian ini digunakan asam linoleat terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleic Acid*) hasil sintesa dari risinoleat minyak jarak (*castor oil*) yang telah dimurnikan. Keunggulan dari CLA adalah merupakan lemak konsumsi (*edible oil*), sehingga aman bagi tubuh sesudah menyerap radikal bebas. Uji yang digunakan adalah dengan radikal bebas DPPH (*2,2 difenil-1-pikrilhidrazil*). Metode yang digunakan adalah secara spektrofotometri sinar tampak karena DPPH adalah senyawa berwarna ungu dengan cara menentukan absorbansi CLA hasil sintesis yang telah dimurnikan dibandingkan dengan α-Tokoferol sebagai kontrol yang diberi DPPH dengan perhitungan nilai antioksidan atau persen daya inhibisi.

Konjugasi ikatan rangkap pada asam linoleat terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleic Acid*) hasil sintesis dari minyak jarak dapat menyerap radikal bebas, sehingga dapat berfungsi sebagai anti oksidan. Untuk mengetahui daya aktivitas perangkap radikal dari CLA, maka dilakukan pengukuran daya tangkap CLA terhadap radikal stabil DPPH secara spektrofotometri sinar tampak (*visible*).

Uji aktivitas peredaman radikal bebas DPPH (*2,2-difenil–1–pikrilhidrazil*) dari Asam Linoleat Terkonjugasi hasil sintesis dari minyak jarak secara kualitatif dan kuantitatif. Uji aktivitas peredaman radikal bebas DPPH secara kualitatif ditunjukkan dengan memudarnya warna ungu dari larutan DPPH. Untuk analisis kuantitatif dengan pengujian aktivitas atau nilai kemampuan antioksidan (daya inhibisi) CLA hasil pemurnian dengan metode DPPH menggunakan spektrofotometer sinar tampak (*visible*) dibandingkan dengan daya inhibisi vitamin E (α-Tokoferol) sebagai pembanding.

Sebagaimana diketahui antioksidan adalah senyawa yang dapat menetralisir radikal bebas dengan cara menyumbangkan elektronnya pada senyawa radikal bebas. Senyawa antioksidan dapat mencegah kerusakan yang ditimbulkan oleh radikal bebas terhadap sel normal, protein, dan lemak. Dengan melengkapi kekurangan elektrolit pada radikal bebas maka stres oksidatif akan dapat dihambat. Berdasarkan sumbernya antioksidan dibagi menjadi antioksidan endogen (berasal dari dalam tubuh) dan eksogen (berasal dari luar tubuh) (Rachmawati, 2010). Menurut Phyllis A Balch, Cnr & James F. Balch, MD dalam bukunya Prescription for Nutritional Healing maka yang dapat dimasukkan dalam 9 antioksidan eksogen ini adalah: Alpha lipoic acid (ALA), Bilberry (*Vaccinium myrtillus*), Burdock (*Arctium lappa*), Carotenoids, Coenzyme Q 10, Curcumin (Turmeric), Flavonoids, Garlic, Ginkgo biloba, Glutathione, Grape seed extract, Green tea, Melatonin, Metithionine, N-Acetylcysteine (NAC), Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NADH), Oligomeric Proanthocyanidins (OPCs), Pycnogenol, Selenium, Silymarin, Vitamin A, Vitamin C, Vitamin E, Seng (Sumampouw, 2003).

Pemahaman ilmiah tentang hubungan radikal bebas dengan antioksidan baru muncul pada tiga hingga empat dekade terakhir ini. Hingga kini, berbagai uji kimiawi, biokimia, klinis dan epidemiologi banyak mendukung efek protektif antioksidan terhadap penyakit akibat stres oksidatif. Pada kenyataannya, segala sesuatu dalam hidup ini memang diciptakan sang pencipta alam secara seimbang. Sistem defensif diangerahkan terhadap setiap sel berupa perangkat antioksidan enzimatis (*glutathione, ubiquinol, catalase, superoxide dismutase, hydroperoxide*). Antioksidan enzimatis endogen ini pertama kali dikemukakan oleh J.M. Mc Cord dan I. Fridovich (ilmuwan Amerika pada tahun 1968) yang menemukan enzim antioksidan alami dalam tubuh manusia dengan nama superoksida dismutase (SOD). Hanya dalam waktu singkat setelah teori tersebut disampaikan, selanjutnya ditemukan enzim-enzim antioksidan endogen lainnya seperti ghatation peroksidase dan katalase yang mengubah hidrogen peroksidase menjadi air dan oksigen (Samrisari, 2006).

Selain jenis antioksidan enzimatis seperti yang disebut di awal, dikenal pula jenis antioksidan nonenzimatis. Jenis ini dapat berupa golongan vitamin, seperti vitamin C, vitamin E serta golongan senyawa fitokimia. Senyawa fitokimia ini dapat berasal dari sayuran dan buah-buahan yang memang kaya akan senyawa tersebut. Hal tersebut dikuatkan dengan penelitian yang dilakukan Thompson dan Hemendinger di tahun 2006 bahwa konsumsi sayuran dan buah-buahan pada 106 orang wanita dengan jumlah sajian sebanyak sembilan sajian sayuran dan buah-buahan berhasil menurunkan oksidasi DNA hingga 12% dibandingkan dengan wanita yang tidak mengkonsumsinya (Phytochemicals Info, 2007).

Salah satu contoh tipikal dan dianggap sebagai radikal bebas paling reaktif terhadap makhluk hidup namun paling sederhana ialah radikal hidroksil. Di dalam masing-masing ikatan itu terkandung sepasang elektron, satu berasal dari atom hidrogen dan satu lagi dari atom oksigen. Molekul air biasanya dapat terpisah menjadi dua partikel bermuatan listrik yaitu ion hidrogen yang bermuatan positif (H^+) dan ion hidroksida yang bermuatan negatif (OH^-). Dalam hal ini, pasangan elektron yang terkandung dalam ikatan tadi berpindah semuanya pada ion hidrosida sehingga bermuatan negatif. Akan tetapi, molekul air bisa juga terpisah dengan cara lain, tanpa ada muatan listrik. Caranya ialah pasangan elektron tadi bercerai, satu ikut pada atom hidrogen (H^*) dan satu lagi ikut hidroksida yang membentuk radikal hidroksil HO*. Tanda asterisk menunjukkan elektron tunggal yang menandakan radikal. Radikal-radikal ini sangat reaktif karena elektron yang tidak berpasangan tadi cenderung ingin mencari pasangan lagi. Radikal hidroksil merupakan radikal yang paling membahayakan sel hidup. Untungnya, radikal hidroksil ini tidak terjadi di dalam makhluk hidup sebab ikatan untuk membentuk molekul air jauh lebih kuat. Para kimiawan biasanya menambahkan antioksidan ke dalam minyak pelumas agar stabil. Jika ada radikal peroksida yang timbul dalam minyak, maka akan ditarik oleh antioksidan itu. Minyak goreng yang kita konsumsi pun seharusnya tidak mengandung radikal bebas. Minyak jelantah ialah minyak yang sudah sering dipanaskan dalam suhu tinggi sehingga banyak terkandung radikal bebas yang bisa mengakibatkan kanker dalam tubuh manusia (Raharjo, 2011).

Radikal bebas dapat terbentuk lewat cara-cara berikut ini (Anonim, 2011) yaitu:

1. Pembentukan radikal bebas yang terimbas cahaya ($h\nu$) adalah sebagai berikut:

   a. Keton

   $$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \longrightarrow CO + 2R$$

   b. Hipoklorit

   $$RO-Cl \longrightarrow RO + Cl$$

   c. Nitrit

   $$RO-NO \longrightarrow RO + ON$$

   d. Azoalkana

   $$R-N=N-R \longrightarrow 2R + N_2$$

2. Pembentukan radikal bebas yang terimbas panas (termolisis atau pirolisis) adalah sebagai berikut:

   a. Tetraalkil lead

   $$PbR_4 \longrightarrow Pb + 4R$$

   b. Senyawa-senyawa azo

   $$R_2-\underset{\underset{CN}{|}}{C}-N=N-\underset{\underset{CN}{|}}{C}-R_2 \qquad 2R_2-\underset{\underset{CN}{|}}{C} + N_2$$

   c. Senyawa halogen (dapat juga terimbas cahaya

   $$X_2 \longrightarrow 2X$$

3. Pembentukan radikal bebas dengan dekomposisi senyawa golongan peroksida. Senyawa peroksida yaitu senyawa yang mengandung ikatan (-O-O-) pada suhu kamar (25°C) akan membentuk radikal bebas secara spontan yang dapat sebagaiemacu reaksi dengan mekanisme radikal bebas

a. Hidrogen per-oksida

$$H-O-O-H \longrightarrow 2HO$$

b. Per-anhihidra asam

$$\underset{\underset{O}{\|}}{R-C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\ R \longrightarrow 2\,R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O \longrightarrow 2R + CO_2$$

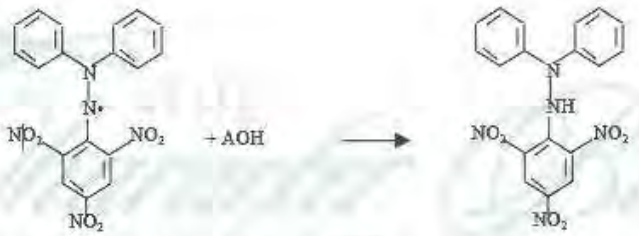
c. Per-alkoksi

$$R-O-O-R \longrightarrow 2RO$$

d. Per-asam karboksilat

$$\underset{\underset{O}{\|}}{R-C}-O-O-H \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O + HO$$

Salah satu metode yang biasa digunakan untuk menentukan kapasitas antioksidan suatu bahan adalah metode DPPH (*2,2-diphenyl-l-picrylhydrazil* atau *1,1-diphenyl-2-picrylhydrazil*). DPPH merupakan senyawa radikal bebas yang stabil dalam larutan metanol dan berwarna ungu tua. Mekanisme yang terjadi adalah proses reduksi senyawa DPPH oleh antioksidan yang menghasilkan pengurangan intensitas warna dari larutan DPPH. Pemudaran warna akan mengakibatkan penurunan nilai absorbansi sinar tampak dari spektofotometer (Krismawati, 2007) dengan reaksi pada Gambar 5. 1.



Senyawa DPPH (ungu) DPPH tereduksi (kuning)

Gambar 5.1 *Reaksi DPPH dengan Antioksidan*

Dalam analisis, metode DPPH ini dilakukan dengan mengukur absorbansinya pada panjang gelombang 517 nm dan selanjutnya aktivitas antioksidan akan dihitung sebagai persentase inhibisi terhadap DPPH menggunakan rumus berikut Rohman, 2005).

$$\% \text{ inhibisi} = \frac{\text{absorbansi BLANKO} - \text{absorbansi SAMPEL}}{\text{absorbansi BLANKO}} \times 100\%$$

Senyawa antioksidan mempunyai sifat yang relatif stabil dalam bentuk radikalnya. Senyawa-senyawa yang berpotensi sebagai antioksi dan dapat diprediksi dari golongan fenolat, flavonoid dan alkaloid, yang merupakan senyawa-senyawa polar. Aktivitas antioksidan merupakan kemampuan suatu senyawa atau ekstrak untuk menghambat reaksi oksidasi yang dapat dinyatakan dengan persen penghambatan. Parameter yang dipakai untuk menunjukan aktivitas antioksidan adalah harga konsentrasi efisien atau *Efficient Concentration* (EC50) atau *Inhibition Concentration* (IC50) yaitu konsentrasi suatu zat antioksidan yang dapat menyebabkan 50% DPPH kehilangan karakter radikal atau konsentrasi suatu zat antioksidan yang memberikan persentase (%) penghambatan 50%. Zat yang mempunyai aktivitas antioksidan tinggi, akan mempunyai harga EC50 atau IC50 yang rendah. Suatu zat mempunyai sifat antioksidan bila nilai IC50 kurang dari 200 ppm. Bila nilai IC50 yang diperoleh berkisar antara 200-1000 ppm, maka zat tersebut kurang aktif namun masih berpotensi sebagai zat antioksidan. Lamanya pengukuran menurut beberapa literatur, yang direkomendasikan adalah selama 30 menit dan ini telah dilakukan dalam beberapa penelitian khususnya belakangan ini, waktu pengerjaan terpendek yaitu 5 menit atau 10 menit (Silalahi, 2010).

5.2 PENGUJIAN PEREDAMAN RADIKAL BEBAS DPPH SECARA SPEKTROFOTOMETRI SINAR TAMPAK (UJI KUANITITATIF)

Larutan DPPH 40 ppm sebanyak 2 mL ditambah larutan blanko etanol sebanyak 1 mL. Baca absorbansinya pada panjang gelombang (λ) 400 – 700 nm. Lalu dibuat kurva absorbansi dimana panjang gelombang dengan

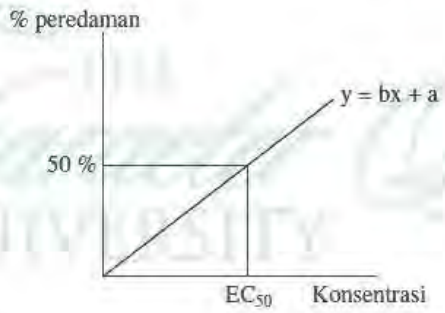
absorban tertinggi adalah panjang gelombang maksimum. Selanjutnya semua pengukuran dilakukan pada panjang gelombang maksimum. Kemudian larutan DPPH 40 ppm sebanyak 2 mL ditambah larutan uji dengan konsentrasi tertentu sebanyak 1 mL. Amati absorbansinya pada panjang gelombang 400 – 700 nm dengan interval waktu 10, 15, 30, 45, dan 60 menit. Untuk blanko digunakan larutan DPPH 40 ppm sebanyak 2 mL ditambah larutan etanol 1 mL. Kemudian larutan uji sebanyak 1 mL ditambah larutan DPPH sebanyak 2 mL, lalu didiamkan selama 30 menit. Untuk blanko digunakan larutan etanol sebanyak 1 mL ditambah larutan DPPH sebanyak 2 mL.

Perhitungan kapasitas peredaman radikal bebas DPPH diukur dari peredaman warna ungu merah dari DPPH dengan perhitungan :

$$\%\,\text{Peredaman} = 1\frac{\text{abssorbansi larutan uji}}{\text{absorbansi blanko}} \times 100\%$$

Nilai 0% menunjukkan larutan sampel uji tidak mempunyai aktivitas peredaman radikal bebas.Nilai 100% menunjukkan bahwa larutan sampel uji mempunyai aktivitas peredaman total dan pengujian dilanjutkan dengan pengenceran bahan uji untuk melihat batas konsentrasinya.

Dari harga % peredaman berbagai konsentrasi, dibuat kurva C vs % peredaman, dihitung regresinya dan untuk selanjutnya ditentukan harga EC_{50} (konsentrasi yang meredam 50% jumlah radikal bebas) dengan kurva standar pada Gambar 5.2. (Joyeux M. *et al*, 1995).



Gambar 5.2 *Kurva Standar Daya Inhibisi Antioksidan dengan DPPH*

5.3 HASIL PENGUJIAN AKTIVITAS PEREDAMAN RADIKAL BEBAS DPPH SECARA KUALITATIF (REAKSI WARNA)

Sebelum melakukan pengujian aktivitas antioksidan menggunakan metode DPPH ini, terlebih dahulu dilakukan pengukuran panjang gelombang maksimum (λ_{maks}). Pengukuran ini dilakukan dengan menggunakan instrumen Spektrofotometer UV-Visibel Perkin Elmer, dan alat menunjukkan λ_{maks} DPPH ada pada panjang gelombang 513,98 nm dengan nilai absorbansi sebesar 0,7551. Grafik yang dihasilkan dilampirkan pada halaman lampiran.

Setelah diinkubasi selama 30 menit dilakukan pengukuran absorbansi setelah penambahan Asam Linoleat Terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleic Acid*) hasil sintesis minyak jarak dengan konsentrasi 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm dan 10 ppm pada panjang gelombang 513,98 nm. Campuran dengan konsentrasi paling tinggi (10 ppm) menunjukkan perubahan warna dari ungu menjadi ungu kekuningan. Seperti ditunjukkan pada Gambar 5.3.

Gambar 5.3 *Hasil Pengujian Peredaman Radikal Bebas DPPH Secara Kualitatif (Reaksi Warna) Ekstrak Etanol Minyak Jarak*

Keterangan

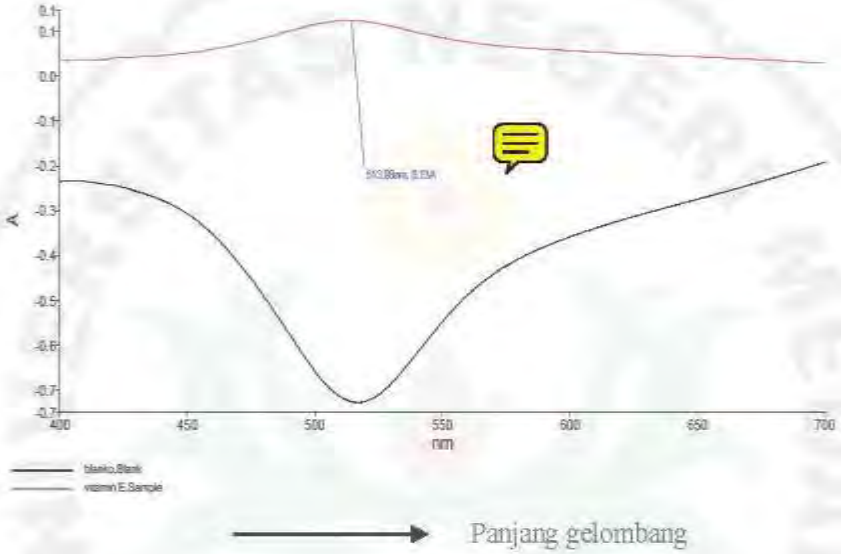
A = 2 mL larutan DPPH 0,004% + 1 mL etanol p.a menunjukkan warna ungu
B = 2 mL larutan DPPH 0,004% + 1 mL larutan uji konsentrasi 4 ppm
C = 2 mL larutan DPPH 0,004% + 1 mL larutan uji konsentrasi 6 ppm
D = 2 mL larutan DPPH 0,004% + 1 mL larutan uji konsentrasi 8 ppm
E = 2 mL larutan DPPH 0,004% + 1 mL larutan uji konsentrasi 10 ppm

Dari reaksi warna gambar 5.3 dapat dilihat bahwa larutan di tabung B, C, D dan E, warna ungu semakin pudar jika dibandingkan dengan tabung A yang merupakan pembanding. Hal ini membuktikan bahwa secara kualitatif Asam Linoleat Terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleic Acid*) hasil sintesis dari minyak jarak memiliki daya peredam radikal bebas terhadap DPPH.

Daya meredam disebabkan karena DPPH mempunyai satu atom N yang elektronnya tidak berpasangan dan apabila bereaksi dengan senyawa yang dapat meredam radikal bebas maka akan terjadi pengikatan satu elektron dengan atom yang dapat mendonorkan elektronnya (atom H) membentuk *diphenylpicrylhydrazyne* yang stabil (Molyneux, 2004). Mekanisme yang terjadi adalah proses reduksi senyawa DPPH oleh antioksidan yang menghasilkan pengurangan intensitas warna dari larutan DPPH. Pemudaran warna akan mengakibatkan penurunan nilai absorbansi sinar tampak dari spektofotometer (Kusmawati, 2007).

5.3.1 Hasil Penetapan Panjang Gelombang Maksimum

Panjang gelombang maksimum untuk uji aktivitas peredaman radikal bebas DPPH yang didapat pada pengukuran antara 400 - 700 nm adalah 513,98 nm (Gambar 5.4). Sehingga untuk penentuan waktu reaksi dan pengukuran adsorbansi peredaman radikal bebas selanjutnya digunakan panjang gelombang 513,98 nm.



Gambar 5.4 *Hasil Penentuan Panjang Gelombang Maksimum*

Uji antioksidan, penangkapan radikal DPPH diikuti oleh penurunan serapan pada panjang gelombang 515–517 nm. Penurunan serapan diikuti dengan elektron nitrogen ganjil dalam DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) yang dapat digunakan sebagai substrat untuk mempelajari sebagai mekanisme penangkapan radikal pada beberapa fenolik, flavonoid, dan polifenol (Suryanto dkk, 2004).

5.3.2 Hasil Penentuan Waktu Reaksi (Waktu Pengamatan)

Waktu pengamatan uji aktivitas peredaman radikal bebas DPPH dari ekstrak minyak jarak menunjukkan bahwa dengan peningkatan waktu pengamatan, absorbansi larutan DPPH semakin menurun. Penurunan absorbansi jelas terlihat pada menit ke 30. Berdasarkan hasil yang diperoleh maka pengamatan selanjutnya dilakukan pengamatan selama 30 menit.

Lamanya pengukuran menurut beberapa literatur, yang direkomendasikan adalah selama 30 menit dan ini telah dilakukan dalam beberapa penelitian khususnya belakangan ini, waktu pengerjaan terpendek yaitu 5 menit atau 10 menit (Silalahi, 2010).

5.3.3 Hasil Pengamatan Absorbansi dan Perhitungan % Peredaman Radikal Bebas DPPH Secara Spektrofotometri Sinar Tampak

Langkah pertama yang dilakukan adalah penentuan panjang gelombang maksimum (λ_{maks}), di mana diperoleh sebesar 513,98 nm (spektra lampiran 3). Untuk mengetahui stabilitas waktu DPPH maka pada panjang gelombang optimal dilakukan pengukuran absorbansi terhadap waktu dengan hasil pada tabel 4.1.

Tabel 5.1 *Hasil Peredaman Terhadap Waktu*

Waktu (menit)	10	15	30	45	60
Absorbansi	0,7557	0,7475	0,7551	0,6413	0,6235

Berdasarkan tabel 5.1, maka waktu peredaman adalah selama 30 menit karena sampai pada waktu tersebut absorbansi relatif stabil yang berarti tidak terjadi reaksi yang sebaliknya dari kompleks DPPH dan selanjutnya waktu ini digunakan untuk pengukuran daya inhibisi CLA dan α – tokoferol sebagai pembanding.

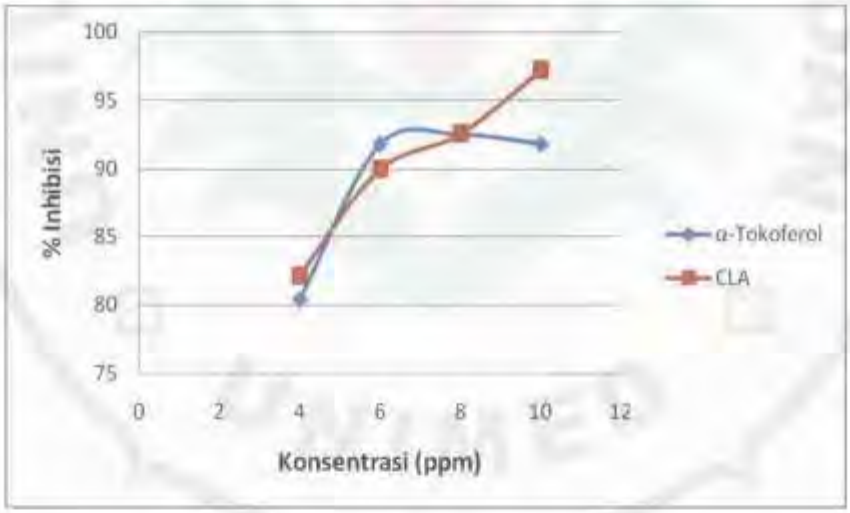
Hasil pengukuran absorbansi dan perhitungan nilai kemampuan antioksidannya adalah seperti tabel 5.2 dan gambar 5.5.

Tabel 5.2 *Absorbansi α-Tokoferol dan CLA Hasil Sintesis dengan Metode DPPH dengan Secara Spektrofotometri Sinar Tampak*

Kons (ppm)	CLA Hasil Sintesis A kontrol = 0,7018[a]			α-Tokoferol A kontrol = 0,7885[b]		
	A	ΔA[c]	Inhibisi (%)	A	ΔA[c]	Inhibisi (%)
4	0,1258	0,5760	82,07	0,1549	0,6336	80,35
6	0,0706	0,6321	89,94	0,0648	0,7237	91,78
8	0,0521	0,6497	92,58	0,0589	0,7296	92,53
10	0,0199	0,6819	97,16	0,0642	0,7243	91,85

a. Abs. blanko CLA b. Abs. blanko α-Tokoferol c. Abs blanko – Abs sampel

Berdasarkan hasil dari pengukuran, Asam Linoleat Terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleic Acid*) hasil sintesis dari minyak jarak yang direaksikan dengan DPPH setelah diinkubasi selama 30 menit mengalami perubahan warna dari ungu menjadi lebih pucat. Perubahan warna tersebut mempengaruhi nilai absorbansi DPPH. Semakin tinggi konsentrasi sampel CLA yang digunakan maka semakin rendah nilai absorbansi dari larutan DPPH. Perubahan warna ini terjadi dikarenakan adanya senyawa yang memberikan atom hidrogen kepada radikal DPPH sehingga tereduksi menjadi bentuk yang lebih stabil yaitu DPPH-H (2,2-difenil-1-pikrilhidrazin) (Molyneux, 2004).



Gambar 5.5 *Absorbansi α-Tokoferol dan CLA Hasil Sintesis dengan Metode DPPH Secara Spektrofotometri Sinar Tampak*

Berdasarkan hasil pada tabel 4.2 dan gambar 4.3 daya inhibisi antara Asam Linoleat Terkonjugasi (CLA = *Conjugated Linoleic Acid*) hasil sintesis dari minyak jarak yang telah melalui proses pemurnian adalah setara yaitu mulai pada konsentrasi 4 ppm daya inhibisinya > 80%. Dengan demikian CLA sintetik berdasarkan data di atas dapat dikaji sebagai antioksidan alternatif. Antioksidan sintetik biasanya ditambahkan ke dalam bahan pangan yang mengandung lemak untuk mencegah terjadinya reaksi autooksidasi. Banyaknya dikembangkan senyawa

antioksidan sintetik dikarenakan antioksidan alami seperti vitamin E dan vitamin C sangat peka oleh berbagai proses pada pengolahan senyawa lemak, seperti suhu yang tinggi pada penggorengan atau pemanggangan. Senyawa antioksidan sintetik yang secara luas digunakan adalah *Butylated Hydroxyanisole* (BHA), *Butylated Hydroxytoluen* (BHT), propil galat. (Branen, *et al.*, 2002). Kajian dalam penelitian ini adalah bahwa secara kimia CLA cukup efektif menghambat radikal bebas dan CLA yang telah menyerap radikal bebas secara kimia aman dikonsumsi, karena sama seperti α-tokoferol atau vitamin E, CLA adalah minyak yang dikonsumsi (*edible oil*).

Berdasarkan hasil uji antioksidan yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa nilai antioksidan (daya inhibisi) CLA hasil penurunan setara dengan α-tokoferol (vitamin E) yang merupakan antioksidan alami yaitu pada konsentrasi di atas 4 ppm > 80%, yang diukur dengan spektrofotometer sinar tampak (*visible*) pada panjang gelombang maksimum 513,98 nm dan waktu stabilitas peredaman 30 menit. Selanjutnya CLA hasil sintetik dalam penelitian ini secara kimia cukup efektif menghambat radikal bebas dan CLA yang telah menyerap radikal bebas secara kimia aman dikonsumsi, karena sama seperti α-tokoferol atau vitamin E, CLA adalah minyak yang dikonsumsi (*edible oil*).

-oo0oo-

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
UNIMED
THE Character Building UNIVERSITY

DAFTAR PUSTAKA

Adolf .R. O; A. Merzel and V. D. Taran; 2002; Analysis of Conjugated Linolec Acid Enriched TnacylglycerolnMixture by Isocratic Silver – Ion High Performance Liquid Chromatography, *J. Chrom. A* 953: 293 – 297.

Akkpan U.G; A. Jimoh and Mohamed; 2006; Extraction, Characterization and Modification of Castor Seed Oil; *Leonardo Journal of Science*, Niger State Nigeria; 15: 43 – 52.

Albers . R; R. P. J. Van der Wielen; E. J. Bunk; H. F. J. Hendriks; V. N. D. Taran and I. C. M. Mohede; 2003; Effects of cis-9, trans-11 And trans-10, cis-12 Conjugated Linoleic Acid (CLA) Isomers on Immune Fungtion in Healthy Men; *Eur. J. Clin. Nutr.* 57: 595 – 6003.

Allcock, H.R. & Frederick W. Lampe., (1990), *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd edition, Prantice-Hall Inc; New Jersey.

Allonso. L, E. P. Guesta and S. E. Gillilang; 2003; Production of Free Conjugated Linoleic Acid Isomers by Lactobacillus acidopphilus caset of Human Intestinal Origin; *J. Dairy Sci.* 86: 1941 – 1946.

Ando.A, J. Ogawa; S. Kishino and S. Shimizu; 2003; CLA Production From Ricinoleic Acid by Lactic Acid Bacteria; *JAOCS* 80 : 8890 – 8894.

Arata. K; K. Hayono and H. Shirahama; 1993; Isomerization of Caryophilene Oxide Catalyzed by Solid Acid and Bases, *Bull. Chem Soc.* 66 : 218 – 223.

Athawale, V and Kolekar, S., (1998), Interpenetrating Polymer Networks Based On Polyol Modified Castor Oil Polyurethane and Polymethyl methacrylate, *European Polymer Journal*. **34**, Issue 10, p.1447-1451.

Baby. C; 1997, Microwave Isomerization of Safrol And Eugenol; *Syn Com* 27 (24): 4335 – 4340.

Bangsaganya. R. J; R. Hontecillas and D. C. Bertz; 2002; Colonic Anti – inflamantory Mechanism of Conjugated Linoleic Acid; *Clin . Nutr.* 21 : 451 – 459.

Barus. P; 2007; Studi Reaksi Interesterifikasi Antara RBDPS Dengan Minyak Kelapa Atau Minyak Kernel Menjadi CBS Atau Margarin Yang Mengandung Asam Lemak Omega – 3 Dan Omega – 6 (Tidak dipublikasi); *Disertasi Program Doktor Ilmu Kimia Sekolah Pasca Sarjana USU* Medan.

Bauman. D. E; L. H. Baumgard; B. A. Corl and J. M. Crinari; 1999; Biosynthesis of Conjugated linoleic Acid in Ruminants; *Proc. Am Soc. Animal Sci.* USA.

Bernas. A; N. Kumar; P. M. Arvela; E.. Laine; B. Holmbom; T. Salmi and D. Y. Murzin; 2002; Conjugation of Linoleic Acid Over a Hydrogen Pre – activated Heterogenous Catalyst; *The Royal Soc. Chem* USA.

Bhowmuc. D. N and A. N. Sarma; 1987; Dehydration of Castor Oil; *Ind. Eng. Chem. Prod*; Departement of Oil and Paint Technology Kampur India.

Bird. T; 1987, *Kimia Fisik Untuk Universitas*; PT. Gramedia Jakarta.

Birdwhistell K. R and J. Lanza, 1997; Simple Synthesis and Use of a Nickel Alkene Isomerization Catalyst; *J. Chem. Edu.* 74 (5) : 579 - 581

Bissonauth P; Y. Chouinard; J. Marin; N. Leblac and H . Jacques; 2008; Altared Lipids Response in Hamster Fed cis – 9 trans – 11 and trans – 8, cis - 10 Conjugated Linoleic Acid; *Lipids* 43 (3): 252 – 258.

Blankson H; J. A. Stakkestad, H. Fagertun; E. Thom; J. Wadstein and O. Gudmundsen; 2000; Conjugated Linoleic Acid Reduced Body Fat Mass in Overweight and Obese Humans. *J. Nu.* 130: 2943 – 2948.

Boghoz. A., M. Soltanieh; R. Mondegarian, and M. Karbalaee; 1998; Development of Borosilicate Multifungtional Zeolit Catalyst for Skeletal Isomerization of Normal Butenes; *Ind. Eng. Chem. Res.* 37: 2378 – 2382.

Brahmana. H. R; 1989; Penentuan Komposisi Asam Lemak Dari Bahan Alam Dengan Cara Kromatografi Gas Terhadap Metil Ester Dari Minyak Nabati (Tidak dipublikasi); *Laporan Penelitian Lembit USU* Medan.

Carol. R; R. Keppler; K. P. Hirons; J. J. Mc. Neill and S. B. Tove; 2010; Intermediete and Product Conjugated Linoleic Acid by Butyrivibrio fibrisolvens; *J. Biochem.* 241 (6): 1350 – 1354.

Chand. A; A. Wilkins; E. Kolver and M. de Veth; 2001; A Rapid Methods of Conjugated Linoleic Acid in Rumen Fluid Using Gas Chromatography, *Anal. Sci.* 17: a397 –a400.

Clark J; 2002; The Effect of Temperature on Reaction Rate; *http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrate/temperature.html* (Accested on September 10th 2010)

Cristie .W. W., 1998; Gas Chromatogtaphy –Mass Spectrometry Methods for Structural Analysis of Fatty Acid; *Lipids* 33: 343 – 353.

Cristie .W. W; G. Dopson and R. O. Adlof; 2007; A Practical Guide to The Isolation, Analysis and Identification of Conjugated Linoleic Acid; *Lipids* 42: 1073 – 1025.

Damyanova B. N; 2010; Silver Ion Chromatography and Lipids; http://www.lipidlibrary.aocs.org/silver/bnl_review1.htm (Accested on September 10th 2010).

David W. L; A. A. Wierzbicki and C. J. Field; 1999; Preparation of Conjugated Linoleic Acid from Safflower Oil, *JAOCS* 76 (6) 729 – 730.

Davis J. C.; 1997; Advanced Physical Chemistry Molecules Structure And Spectra, *The Ronald Press Company* New York.

Dobson. G; 1998; Identification of Conjugated Linoleic Acid by GC-MS of 4-methyl 1,2,4 – triazoline -3,5 – Dione Adducts; *JAOCS* 75: 137 – 142.

Erciyes A. T; L. Dandik and O. S. Kabasakal; 1991; The Kinetics of the Esterification Reaction Between Castor Oil and Oleic Acid; *JAOCS* 68 (9): 639 – 644.

Fennie. C. E; 2003; Conjugated Linoleic Acid in Lipid Functional Food and Nutraceuticals; *The Oily Press* India.

Gangidi. R. R and A. Proctor; 2004; Photochemical Production of Conjugated Linoleic Acid From Soybean Oil; *Lipids* 36 (6): 577 - 585.

Geide R. N; W. Renk and K. C. Westaway; 1991; The rapid Synthesis of Organic Compound in Microwave; *Can. J. Chem* 69: 706 - 711.

Ginting. K; M. Ginting dan H. Sihotang; 2003; Dehidrasi Risinoleat Yang Terdapat Dalam Minyak Jarak (*Ricinus Communis L*) Menggunakan Molekuler Sieve Secara Refluks Dalam beberapa Pelarut Organik (Tidak dipublikasi); *Lembaga Penelitian Lemlit USU* Medan.

Guil - Guerro. J. L; P. Campra Madrid and E. El – Hassan; 2000; γ - Linoleic Acid Purification from Seed Oil Sources by Argentated Silica gel Chromatograpy Column, *J. Chrom. A* 694: 381 – 389.

Guner F. S; 1997; Castor Oil Dehydration Kinetics; *JAOCS* 74 : 409 – 412.

Hajipour. A. R; A. Zarei and A. E. Ruoho; 2007; P_2O_5/Al_2O_3 as an Efficient Heterogenous Catalyst for Chemolective Synthesis of 1,1 – Diacetates Under Solvent – Free Conditions, *Tetrahedron Letters* 48: 2881 – 2884.

Handayani. T. I dan D. Ariono, 2005; Pembuatan Drying Oil Dari Minyak Jarak; *Laporan Penelitian Lemlit ITB* Bandung.

Hart H; 2003; *Kimia Organik*; Edisi 11; Penerbit : Erlangga Jakarta

Jhurry, D., (1997), Sucrose-Based Polymer Polyurethane with Sucrose in the Main Chain, *Eur. Polymer J.*, 33, p 1577-1582.

Kadarohman. A; 2003; Isomerisasi Hidrogenasi Eugenol dan Sintesis Kariofilena (Tidak dipublikasi); *Disertasi S3 Ilmu Kimia PPs UGM* Yogyakarta.

Kakati. D dan J. C. Sarma; 2009; Microwave Assisted Solvent Free Synthesis of 1,3 – diphenylpropenone; *Chem. Central J.* 5 (8): 5 – 10

Kanal R. C and T. R. Dhiman; 2004; Boysintesis of Conjugated Linoleic Acid (CLA) : A Review; *Pakistan J. Ntr.* 3 (2): 72 – 81.

Kelley O. S; J. M. Warren; V. A. Simon; G. Bartolini; B. E. Mackey and K. L. Erickson; 2002, Similar Effects of c9,t11 and t10 ,c12 – CLA on Immune Cell Fungtion in Mice; *Lipids* 37 :125 – 728.

Ketaren S; 1984; Pengantar Teknologi Lemak dan Minyak Pangan; Penerbit Universitas Indonesia Press Jakarta.

Kritchevsky. D; S. A. Tepper; S. Wright ; P. Tso and S. K. Czarnecki; 2000, Influence of Conjugated Linoleid Acid (CLA) on Establishment And Progression of Arherorosclerosis in Rabbits; *J. Am. Coll. Ntr* 19: 472 – 477.

Laidler K. J; 1987; *Chemical Kinetics*, Herper Collins Publishers INC; Third Edition Ottawa Canada

Lee S.O; G. W. Hong; and D. K. OH ; 2003; Bioconvertion of Linoleic Acid into Conjugated Linoleic Acid by Imobilazed Lactobacillus Reuteri; *Biotechnol Prog.* 19: 1081 – 1084.

Liangli.Y; 2001; Free Radical Scavenging of Conjugated Linoleic Acid; *J. Agr. and Food Chem.* 49: 3452 – 3456.

Liangli.Y; D. Adams and M. Gabel; 2002, Conjugated Linoleid Acid Differs in Their Free Radical Scavenging Properties; *J. Agr. and Food Chem.* 50 : 4135 – 4140.

Lin. T. Y; C. W. Lin and Y. J. Wang; 2003; Production of Conjugated Linoleic Acid by Enzyme Ekstract of Lactobacillus Acidophilus CCRC 14079, *Food Chem.* 83 : 27 – 31.

Lim. H. J; C. R. Smith and Y. U. Rajarbabu; 2009; Facile Pd (II) – and Ni (II) – Catalized Isomenzation of Therminal Alkenes into 2 – Alkenes, *J. Org. Chem*; 74 : 4565 – 4572.

Malpuegch. B. C; W. P. Van de Verne; R. P. Mensink, M. A. Arnal, B. Mano; M. Brandolini; A. Soebo; T. S. Lassel; J. M. Chardigny, J. L. Sebedio and B. Beaufiere; 2004; Effects of Two Conjugated Lionoleic Acid Isomers on Body Fat Mass in Overwight Humans; *Obesity Res.* 12 : 591 – 598.

Manjari, R., Josepsh, V.C., Pandureng, L.P., and Sriram, T., (1993), Structure-Property Relationship of HTPB-Based Propellants III. Optimizing Trial with Varying Levels of Diol-Triol Contents., *J. Applied Polymer Science*, **51**, p. 436-442.

Melo,B.N., Pasa, V.M.D., (2004), Thermal and Morphological Study of Polyurethanes Based On Eucalyptus Tar Pitch and Castor Oil, *J. Applied Polymer Science*, **92**, Issue 5, p.3287-3291.

March . J, 1992; *Advanced Organic Chemistry Reaction Mechanism and Structure*; John Wiley and Sons, New York.

Mawarni . R, 2006, Asam Linoleat Terkonjugasi Penurun Timbunan Lemak (Tidak dipublikasi); *Laporan Penelitian Pusat Kajian Makanan dan Obat Tradisional Lembaga Penelitian UNDIP* Semarang.

McLeod. R. S; A. M. Le Blanc; M. A. Langille; P. L. Mitchel and D. L. Curne ; 2004; Conjugated Linoleic Acid Atherosclerosis And

Hepatic Very – Low –Density Lipoprotein Metabolism; *Am. J. Clin. Nu.* 79:1169 – 1174.

Merk; 1990; *Reagent: Drying in the Laboratory*; E. Merk Darmstald Federal Republic of Germany.

Merk; 2003; *Trocknen im Labor und Technikum*; Laborprodukte für die Praxis

Michaut. A., T. Boddaert; Y. Coquerel and J. Rodrigez; 2007; Reluctant Cross – Metathesis Reaction: The Hidhly Beneficial Effect of Microwave Irradiation; *Synthesis*; 18 : 2867 – 2871

Muller. J. D; and J. E. Delaney; 2009; CLA Implications foe Animal Production and Human Health : *www.das.psu.edu/dairy* 04 : 1 –8 (Accested on September 10th 2010)

Nagao. K. N; N. Inou; Y. M. Wang and J. Shimada; 2003; The t10, c12 Isomers of CLA Suppresses the Development of Hypertention in Otsuka Long Evans Tokushima Fatty Rats; *Biochem. Biophys. Res. Commu.* 36: 134 – 138.

Neff. W. E; R. O. Adlof and El-Agamy; 1994; Silver Ion High – Performance Liquid Chromatography of the Triacylglycerols of *Crepis alpina* Seed Oil; *JAOCS* 71 (8): 853 – 860.

O'Shea. A. M; R. Devery; F. Lawless; K. Koegh and T. Stanton; 2000; Enrichment of The Conjugated Linoleic Acid Corten in Bovine Milk by Dry Fractination; *Int. Dairy J.* 10 : 289 – 294.

O'Shea. G.R; 2005; Castor Oill It's Chemistry: *http://www.grosheo.com* Ilionois US A (Accested on May 2nd).

Ozgul. Y. S; 2005; Determination of Conjugated Linoleic Acid Conten of Selected Oil Seeds Grown in Turkey; *JAOCS* 82 : 893 – 898.

Parasuram, K. S; 1995; Soap and Detergent; Mc. Graw Hill Book Company, London England.

Parodi. P.W; 1997; Conjugated Linoleic Acid of Milk Fat; *J. Dairy Sci.* 60: 1550 – 1553.

Paterson. L. J; 2000; The Effect of Dietary Manipulation on The Content and Posisional Distribution of Fatty Acids Including Conjugated Linoleic Acid in The Tissues of Shep, *A Thesis Master Department of Chemistry and Biochemistry University of Lethbridge*, Alberta Canada.

Pawlosky. R. J; H. W Sprecher and N Salem; 1992, High Sensivity Negative GC – MS Method for Detection of Desaturated and chain Elongated Product of Deuterated Linoleic and Linolenic Acid; *Lipid* 33 1711 – 1717

Petridou. M; A. Mougios and M. A. de La Fuente; 2005; Suplementation with CLA Isomer Incorporation into Serum Lipids and Effects on Body Fat Women; *Lipids* 38: 805 – 811.

Pilar. L; J. Fontheca; M. Juarez and M. A. de la Fuente; 2005; Conjugated Linoleic Acid in Ewe Milk Fat; *J. Dairy Research* 72: 415 – 424.

Priest.W. G and J. D. Von Mikusch;1997; Composition and Analysis of Dehydrated Castor Oil; *Woburn Degreasing Company of New Jessey* New York.

Pritiskree, N., Mishra, D.K., Parida, D., Sahoo, K.C., Nanda, M., Lenka, S., and Nayak, P.L., (1997), Polymer from Renewable Resources. IX Interpenetrating Polymer Networks Based on Castor Oil Polyurethane-Poly (hydroxyethyl methacrylate) Synthesis, Chemical, Thermal, and Mechanical Properties, *J. Applied Polymer Science*, **63**, p. 671-679.

Rainio A; M. Valvaselka; T Suomalainen and S Laakso; 2001; Reduction of Linoleic Acid Inhibition in Production of Conjugated Linoleic Acid by Propionibacterium Freudenreichii spp Shermanii; *Can. J. Microbiol* 47: 735 – 740.

Ramaley. L and S. Gaul; 1978; Polarographic Investigation of Electron Donor – Acceptor Complexes; *Can. J. Chem* 56: 2381 - 2387

Rincon. M. A. C; I. R. Garcia and J. L. Guil-Guerro; 2009; Purification of GLA – Triglycerides from Evening Primrose Oil by Gravimetric Column Chromatography; *JAOCS* 86 : 605 – 609.

Riserus U; P. Arner; K. Brismar and B. Vessby; 2002; Treatment with Dietary trans 10.cis 12 Conjugated Linoleic Acid Causes Isomer Spesific Insulin Resitance in Obese men With the metabolic Syndrome; *Deabetes Care* 25(9) : 1516 – 1521.

Roach. J.A.G, M.P. Yurawecz, J.G.K. Kramer; M.M. Mossoba and Y. Ku; 2000; Gas Chromatography –High Resolution Selection Mass Spectometric Identification of Trace 21.0 and 20:2 Fatty Acid Eluting With Conjugated Linoleic Acid Isomers; *Lipids* 35 :797 - 802.

Salminem I. M; M. Mutanen; P. Jauhiainen and A. Aro; 1998; Dietry Trans Fatty Acid Increase Conjugated Linoleic Acid in Human Serum, *J. Nutr. Biochem* 9: 93 – 98.

Sarmathi, C.S., S. Prasannakumar, B.S. Shengana., (2004), Interpenetrating Polymer Networks Based On Polyol Modified Castor Oil Polyurethane And Poly(2-Ethoxyethyl Methacrylate): Synthesis, Chemical, Mechanical, Thermal Properties, And Morphology, *J. Applied Polymer Science*, **94**, P. 1029-1034.

Siddaramaiah, P. Malhi, and R. Somashekar., (1998), Characterization of Castor Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks of PU/PS., *J. Applied Polymer Science*, **68**, p. 1739-1743.

Satyanarayana. N; and M. Periasamy; 1987; Isomerization of Olefins Catalysed by a $CoCl_2/Ph_3P/NaBH_4$ System; *J. Organometallic Chem.* 319: 113 – 117.

Sehat. N, J. K. G. Kramer, M. M. Mossoba, M. P. Yurawecz, J. A. G. Roach; K. Eulitz; K. M. Morehouse and Y. Ku ; 1998; Identification of Conjugated Linoleic Acid Isomers in Cheese by Gas Chromatography, Silver Ion High Performance Liquid Chromatography and Mass Spectral Reconstructed Ion Profiles Camparison of Chromatographic Elution Sequences; *Lipids* 33: 963 - 971.

Setyowati. K; P. Suryagama dan S. Puspanri; 2004; Peningkatan Indeks Viskositas Minyak Jarak Sebagai Bahan Dasar Minyak Pelumas

Melalui Proses Dehidrasi Dengan Katalis Natrium Bisulfat; *Paten No. P00200400341.*

Sinclair L. A.; A. L. Lock; R. Early and D.E. Bauman; 2006; Effect of trans 10 – cis 12 Conjugated Linoleid Acid on Overe Milk Fat Synthesis and Cheese Properties ,*J. Dairy Sci.* 90: 3326 – 3336.

Sitorus .M, 1987, Dehidrasi Isoamil Alkohol Hasil Samping Pabrik Gula Menjadi Alkena (Tidak dipublikasi), *Skripsi S1 Jurusan Kimia F MIPA UGM* Yoyakarta.

Sitorus. M; S. Ibrahim; H. Nurdin dan D. Darwis; 2009[a], Optimasi Dehidrator Pada Pembuatan Minyak Jarak Terdehidrasi (DCO = dehydrated castor oil); *Jurnal Sains Indonesia* 33 (1): 51 -56

Sitorus. M; S. Ibrahim; H. Nurdin dan D. Darwis ; 2009; Transformation of Ricinoleic of Castor Oil into Linoleic Acid (Omega – 6) and Conjugated Linoleic Acid by Dehydration; *Indo. J. Chem.* 9 (2): 278 – 284

Sitorus. M; S. Ibrahim; H. Nurdin dan D. Darwis; 2010; Studi Kinetika Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak; *Jurnal Riset Kimia*; 3 (2): 139 - 144

Sitorus. M; S. Ibrahim; H. Nurdin dan D. Darwis ; 2011[a]; Isomerisasi Linoleat Minyak jarak Hasil Dehidrasi Menjadi Asam Linoleat Terkonjugasi dan Pemisahannya dengan Kromatografi Kolom Fasa Diam Silikage Terimpreknasi Perak Nitrat; *Jurnal Matematika dan Sains* 16 (1): Inpress.

Sitorus. M; S. Ibrahim; H. Nurdin dan D. Darwis ; 2011[b], 2011; Waktu Reaksi Suhu Reaksi dan Jumlah Dehidrator pada Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak dengan P_2O_5, *Jurnal Ilmu dasar*, 12 (2): Inpress.

Standar Nasional Indonesia (SNI): 01 – 1904 – 1990; 1990 ; Minyak Biji Jarak; *Dewan Standar Nasional (DSN)* Jakarta.

Sukija. N dan T. Tirangan; 1997; Optimasi Sintesis Ester Minyak Kelapa Melalui Interesterifikasi; *Jurnal Ilmiah IKIP Manado* 2: 1 – 11.

Surette. M. E; 2008; The Science Behind Dietry Omega – 3 Fatty Acids; *Can Med. J.* 178 (2): 177 – 180.

Sykes. P; 1989; *Guidelins of Mechanism of Reaction Organic Chemistry*; John Willey and Sons New York.

Uehara .H; T. Sugarama; S. Negishi; S. Ueno and K. Sato; 2006; A Novel Method for Solvent Fractination of Two CLA Isomers; JAOCS 83: 261 – 268.

Vaisman. B; A. Shikhanov and A. J. Domb; 2008; The Isolation of Ricinoleic Acid from Castor Oil by Salt Solubility Based fractination for Biopharmaceutical Applications; *JAOCS* 85 (2): 169 – 184.

Villeneuve. P; R. Lago; N. Baroub and B. Barea; 2005; Production of Conjugated Linoleic Acid Isomers by Dehydration and Isomerization of Castor Bean Oil; *JAOCS* 82: 261 – 270.

Wanjie International Co Ltd (China); 2007; Phosphorus Pentoxide P2O5; http://www.wuzhouchem.com/cataloged/inor/phosphorus_pentoxide.htm (Accesten on September 10th 2010)

Widodo. W dan Susumarsih; 2007; Jarak Kepyar Tanaman Penghasil Minyak Kastor untuk Berbagai Industri; Penerbit Kanisius Yogyakarta.

Wisnu.A. Y; 2003; Asam Linoleat Terkonjugasi Nutrien Ajaib Yang Sarat Manfaat; *Departemen Teknologi Pangan Universitas Wangsa Manggala* Yogyakarta.

Wuryanto R. A; 2014; Uji Banding Efektivitas dan Efek Samping Gel Asam Azeleat 20 % Dengan Gel Klindamisin Fosfat 1 % pada Akne Papulopustulosa, FK Uniniversitas Diponegoro Semarang.

Yurawecz .M. P and K. M. Morehouse; 2001; Silver-Ion HPLC of Conjugated Linoleic Acid Isomers, *Eur. J. Lipid Sci. Technol* 103: 609 -613.

Zambell. K. L; N. L. Keim; M. D. Van Loan; B. Gale; P. Benito and G. J. Nelson; 2000; Conjugated Linoleic Acid Suplementation of Humans Effects on Body Composition And Energy Expenditure; *Lipids* 55 :777 – 782.

Zucco.C; 1997; Isomerization of Safiol and Eugenol Under Microwave Irradiation; *Synth. Com* 27 (24): 4335 – 4340.

-ooOoo-

INDEKS

A

Akrilat *33*
Alfa tokoferol (vitamin E) *127, 139*
Alkali bebas *20*
Alkoholisis *26*
Aluminium oksida -
Amfifilik *16*
Antioksidan *125, 127, 128*
Argentonated silicagel *51*
Asam azeleat *22*
Asam ruminat *43, 52*
Autooksodasi *138*
Azoalkana *130*

B

BHA (*Butylated idroxyanisole*) *139*
BHT (*Butylated idroxytoluena*) *139*
Bilangan gelombang *102, 120*
Biosintesa *43, 53, 54*
Butyrio fibrisolvens *44, 53, 54*

C

CLA (*Conjugated Linoleic acid*) *43*
Concerted *90*
CPO (*Crude Palm Oil*) *67*

D

Dehidrator *79, 83*
DCO (*Dehidrated Castor Oil*) *56*
DHA (*Docosa Hexanoic Acid*) *44, 53, 126*
Difosfor Pentaoksida (P_2O_5) *59, 77, 122*
DPPH (2,2 –difenil – 1-pikrilhidrazil) *127*

E

EC_{50} (*Efficient Concentration*) *132, 133*
EDA (*Electron Donor Acceptor*) *51*
Edible oil *46, 50, 55*
Eliminasi *56, 59,*
Eluen *52, 116*
Energi aktivasi (Ea) *63, 93*
Energi tumbukan 88
Enzim Isomerase *44, 53, 54*
EPA (*Eicosa Pentanoic Acid*) *44*
EPO (*Evening Primerose Oil*) *52*
Essensial *18*

F

Faktor frekuensi *63, 89*
FAME (*Fatty Acid Methyl Esthers*) *8, 45, 55, 101, 105*
FFA (*Free Fatty Acid*) *46, 82*
Fotoisomerisasi *45, 50, 54,*
Fragmentasi metil ester risinoleat *6*
PUFA (*Poli Unsaturated Fatty Acid*) *44, 53, 126*

G

Gibbs, *58*
GLA (*Gamma Linoleic Acid*) *52, 69, 115*
Gliserida *10, 16*
Gradual *64*
Gugus karbonil *9, 102*
Gugus kromofor *69, 104, 121*

H

Hidrofilik dan hidrofobik, *16, 17*
Hidrogen alfa *56, 75*
Hidrogen peroksida *129*
Hipoklorit *130*
HPLC, *51, 68, 114*
HTBP (*Hydroxyl Terminated Polybutadiene*) *25*

I

IC_{50} (*Inhibition Concentration*) *132*
Interpenetrating Polymer Networks 26, 33
Inhibisi antioksidan, *133*
Isomerisasi linoleat, *45, 105*

J

Jarak kepyar, *1*

K

Kemoselektif *47, 75, 80*
Kernel *3*
KLT *52, 69*
Kokatalis *46, 49, 65*
Kompleks Ag^+ dengan π, *69*
Kromatografi koom *67*

L

Library MS *100*
Linoeat *100, 113*

M

Maxwell - Boltzman *48*
Metilen diamin isosianat (MDI) *27*
Microwave *112*
Minyak kastor *4*
Minyak mineral *21*

N

Natrium metoksida *66, 106*
Nitrit *130*
Non edible oil *45, 46, 55*

O

Oleat 5
Oksidasi asam risinoleat 24
Orde reaksi 71
Overtone 124

P

Palmitat 5
Panjang gelombang maksimum (λ maks) 125
Penataan ulang sigmatropik 76
Peralkoksi 156
Perasam karboksilat 156
Peredaman radikal bebas 159
Penisiklik 108
Perlon U 29
PKS (Pabrik Kelapa sawit) 58
Poli etilen gligol (PEG) 37
Polimerisasi 42
Pohol 34
Poli uretan 29
Puncak molekular 5

R

Radikal bebas 155
RDB Refined Bleached Deodorized 79
RDS (Rate determining step) 70
Reaksi penyabunan 16
Refluks 90
Risinoleat 6
Ricinus communis L 1
Ruminansia 6

S

Sabun padat dan transparan 18
Sayitzev 66
Silikagel 59
Sifat fisiko kimia sabun
Sikloadisi 75
SNI (Standar Nasional Indonesia) 83
Spektra UV 125
Stabilitas busa sabun 23
Spektroskopi FTIR 122
Sulfatasi 12
Sumber radikal bebas 155

T

TEL (Tetra Ethyl Lead) 156
Transformasi risinoleat 10
Teralkoholisis 41
Termolisis atau Pirolisis 155
Transformasi gugus fungsional 10
Tri-tolifosfin 56
Turkey Red Oil 12

U

Uji tarik 43

V

Vacum 54
Variasi suhu, waktu dan jumlah dehidrator 91
Vibrasi ikatan 9

W

Wetting agent 12
Wilkinson catalist 56

Y

Yield 147

Z

Zn Serbuk

-ooOoo-

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
UNIMED
THE Character Building UNIVERSITY