

BAB III

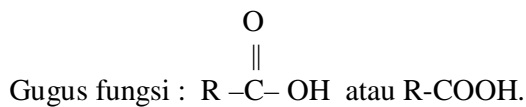
ASAM LEMAK

Asam lemak bersama-sama dengan gliserol, merupakan penyusun utama minyak nabati atau lemak dan merupakan bahan baku untuk semua lipida pada makhluk hidup. Asam ini mudah dijumpai dalam minyak masak (goreng), margarin, atau lemak hewan dan menentukan nilai gizinya. Secara alami, asam lemak bisa berbentuk bebas (karena lemak yang terhidrolisis) maupun terikat sebagai gliserida. Asam lemak merupakan salah satu *basic oleochemical*.

3.1 Karakteristik dan Aturan Penamaan

3.1.1 Karakteristik

Asam lemak tidak lain adalah asam alkanoat atau asam karboksilat berderajat tinggi (rantai C lebih dari 6). Rumus molekulnya adalah : $C_nH_{2n}O_2$.



Karena berguna dalam mengenal ciri-cirinya, asam lemak dibedakan menjadi asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh. Asam lemak jenuh hanya memiliki ikatan tunggal di antara atom-atom karbon penyusunnya, sementara asam lemak tak jenuh memiliki paling sedikit satu ikatan ganda di antara atom-atom karbon penyusunnya.

Asam lemak merupakan asam lemah, dan dalam air terdisosiasi sebagian. Umumnya berfase cair atau padat pada suhu ruang (27 °C). Semakin panjang rantai C penyusunnya, semakin mudah membeku dan juga semakin sukar larut.

Asam lemak jenuh bersifat lebih stabil (tidak mudah bereaksi) daripada asam lemak tak jenuh. Ikatan ganda pada asam lemak tak jenuh mudah bereaksi dengan oksigen (mudah teroksidasi). Karena itu, dikenal istilah bilangan oksidasi bagi asam lemak.

Keberadaan ikatan ganda pada asam lemak tak jenuh menjadikannya memiliki dua bentuk: *cis* dan *trans*. Semua asam lemak nabati alami hanya memiliki bentuk *cis* (dilambangkan dengan "Z"). Asam lemak bentuk *trans* (*trans fatty acid*, dilambangkan dengan "E") hanya diproduksi oleh sisa metabolisme hewan atau dibuat secara sintetis. Akibat polarisasi atom H, asam lemak *cis* memiliki rantai yang melengkung. Asam lemak *trans* karena atom H-nya berseberangan tidak mengalami efek polarisasi yang kuat dan rantainya tetap relatif lurus.

Ketengikan (*rancidity*) terjadi karena asam lemak pada suhu ruang dirombak akibat hidrolisis atau oksidasi menjadi hidrokarbon, alkanal, atau keton, serta sedikit epoksi dan alkohol (alkanol). Bau yang kurang sedap muncul akibat campuran dari berbagai produk ini.

3.1.2 Aturan Penamaan

Penamaan asam lemak didasarkan pada nama lazim (trivial name/nama dagang) dan nama IUPAC. Nama IUPAC diturunkan dari nama alkana dengan mengganti akhiran *a* menjadi *oat* dan memberi awalan asam, sedangkan nama dagang didasarkan pada sumber alami asam yang bersangkutan.

Beberapa aturan penamaan dan simbol telah dibuat untuk menunjukkan karakteristik suatu asam lemak. Nama sistematis dibuat untuk menunjukkan banyaknya atom C yang menyusunnya (lihat asam alkanoat). Angka di depan nama menunjukkan posisi ikatan ganda setelah atom pada posisi tersebut. Contoh: asam 9-dekanoat, adalah asam dengan 10 atom C dan satu ikatan ganda setelah atom C ke-9 dari pangkal (gugus karboksil). Nama lebih lengkap diberikan dengan memberi tanda delta (Δ) di depan bilangan posisi ikatan ganda. Contoh: asam Δ 9-dekanoat.

Simbol C diikuti angka menunjukkan banyaknya atom C yang menyusunnya; angka di belakang titik dua menunjukkan banyaknya ikatan ganda di antara rantai C-nya. Contoh: C18:1, berarti asam lemak berantai C sebanyak 18 dengan satu ikatan ganda. Lambang omega (ω) menunjukkan posisi ikatan ganda dihitung dari ujung (atom C gugus metil).

Berdasarkan panjang rantai atom karbon (C), berikut sejumlah asam lemak alami (bukan sintesis) yang dikenal. Nama yang disebut lebih dahulu adalah nama sistematis dari IUPAC dan diikuti dengan nama trivialnya.

- Asam oktanoat (C8:0), asam kaprilat.
- Asam dekanoat (C10:0), asam kaprat.
- Asam dodekanoat (C12:0), asam laurat.
- Asam 9-dodekanoat (C12:1), asam lauroleinat, ω -3.
- Asam tetradekanoat (C14:0), asam miristat.
- Asam 9-tetradekanoat (C14:1), asam miristoleinat, ω -5.
- Asam heksadekanoat (C16:0), asam palmitat.
- Asam 9-heksadekanoat (C16:1), asam palmitoleinat, ω -7.
- Asam oktadekanoat (C18:0), asam stearat.
- Asam 6-oktadekanoat (C18:1), asam petroselat, ω -12.

- Asam 9-oktadekenoat (C18:1), asam oleat, ω -9.
- Asam 9-hidroksioktadekenoat (C18:1), asam ricinoleat, ω -9, OH-7.
- Asam 9,12-oktadekadienoat (C18:2), asam linoleat, ω -6, ω -9.
- Asam 9,12,15-oktadekatrienoat (C18:3), asam α -linolenat, ω -3, ω -6, ω -9.
- Asam 6,9,12-oktadekatrienoat (C18:3), asam γ -linolenat, ω -6, ω -9, ω -12.
- Asam 8,10,12-oktadekatrienoat (C18:3), asam kalendulat, ω -6, ω -8, ω -10.
- Asam 9,11,13-oktadekatrienoat (C18:3), asam α -elaeostearat, ω -7, ω -9, ω -11.
- Asam 9,11,13,15-oktadekatetraenoat (C18:4), asam α -parinarat, ω -3, ω -5, ω -7, ω -9.
- Asam eikosanoat (C20:0), asam arakidat.
- Asam 5,8,11,14-eikosatetraenoat (C20:4), asam arakidonat, ω -6, ω -9, ω -12, ω -15.
- Asam 9-eikosenoat (C20:1), asam gadoleinat, ω -11.
- Asam 11-eikosenoat (C20:1), asam eikosenat, ω -9.
- Asam dokosanoat (C22:0), asam behenat.
- Asam 13-dokosenoat (C22:1), asam erukat, ω -9.
- Asam tetrakosanoat (C24:0), asam lignoserat.
- Asam 15-tetrakosenoat (C24:1), asam nervonat, ω -9.
- Asam heksakosanoat (C26:0), asam cerotat.
- Asam 5,8,11,14,17 Eicosapentaenoic (C20:5), EPA
- Asam 7,10,13,16,19 docasapentaenoic (C22:5), DPA
- Asam 4,7,10,13,16,19 docosaheptaenoic (C22:6), DHA

Tabel 3.1 Persentase Kandungan Asam Lemak pada Beberapa Minyak Nabati

Asam lemak	Rumus Molekul	Palm oil (%)	PKO (%)	Kelapa (%)	Kedelai (%)	Bunga Matahari (%)	Kapas (%)
Caproic	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	Tr	0,2 - 0,8	-	-	-
Caprylic	C ₈ H ₁₆ O ₂	-	3 – 10	6 – 9	-	-	-
Capric	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-	3 – 14	6 – 10	-	-	-
Lauric	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-	37 – 52	44 - 51	-	-	-
Myristic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,5 – 5	7 – 17	13-18	Tr	Tr	0,2-2
Palmitic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	32 – 47	2 – 9	8-10	7-10	4-8	20-27
Stearic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2 – 8	1 – 3	1-3	3-6	2-5	1-3
Arachic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	-	Tr	-	0-2	0-1	0,2-1
Behenic	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	-	-	-	-	0-1	-
Palmitoleic	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	-	Tr	Tr	Tr	Tr	0-2
Oleic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	40 – 52	11 – 23	5,5-7	20-35	20-35	22-35
Linoleic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	5 – 11	1 – 3	Tr	40-57	45-68	42-54
Linolenic	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-	-	-	5-14	Tr	Tr

Tabel 3.2 Industri Asam Lemak di Indonesia

No	Nama Perusahaan	Lokasi	Kapasitas Produksi (Tahun 2000)
1	PT. Aribhawana Utama (PT. Ecogreen)	Medan	5.500
2	PT. Sinar Oleochemical International (SOCI)	Medan	120.000
3	PT. Flora Sawita	Medan	52.000
4	PT. Cisadane Raya Chemical	Tangerang	182.000
5	PT. Sumi Asih	Bekasi	100.000
T o t a l			459.000

Tabel 3.3 Produksi Asam Lemak Menurut Jenisnya (1999)

Fatty acid	Produksi (ton)	Persentase (%)
Stearic	146.000	77,1
Palmitic	14.750	7,8
Oleic	9.117	4,8
Fatty acid lainnya	19.403	10,3
T o t a l	189.288	100

Pada saat ini, selain sebagai eksportir, Indonesia juga merupakan salah satu negara importir asam lemak. Hal ini terjadi karena tata niaga yang diatur masih kurang baik oleh pemerintah. Selain itu ada beberapa *grade* asam lemak yang belum dapat diproduksi di dalam negeri.

Konsumsi asam lemak untuk berbagai industri adalah sebagaia berikut :

- Industri ban
- Sepatu
- PVC
- Kosmetika
- Softener
- Fatty alcohol
- Sabun
- Farmasi
- dan lain-lain

Konsumsi oleh industri ban :

- digunakan sebagai pelumas atau activator untuk mempercepat reaksi zinc oxide dalam pembuatan *compound*

- meningkatkan mutu/kualitas ban menjadi lebih mengkilat dan menarik
- komposisi : 3-5 % stearic acid dari berat seratus karet alam (BSK) ; tergantung penggunaan compoundnya

Konsumsi oleh industri pipa PVC :

- digunakan sebagai *lubrican internal*
- komposisi : 0,15 % - 0,2 % dari seluruh total bahan baku (tergantung jenis pipa PVC yang diproduksi)

Konsumsi oleh industri garam stearat :

- komposisi : 60 – 70 % asam stearat dari total bahan baku, tergantung tingkat kemurnian Pb/Zn/Mg/Ca/Ba stearat yang diproduksi

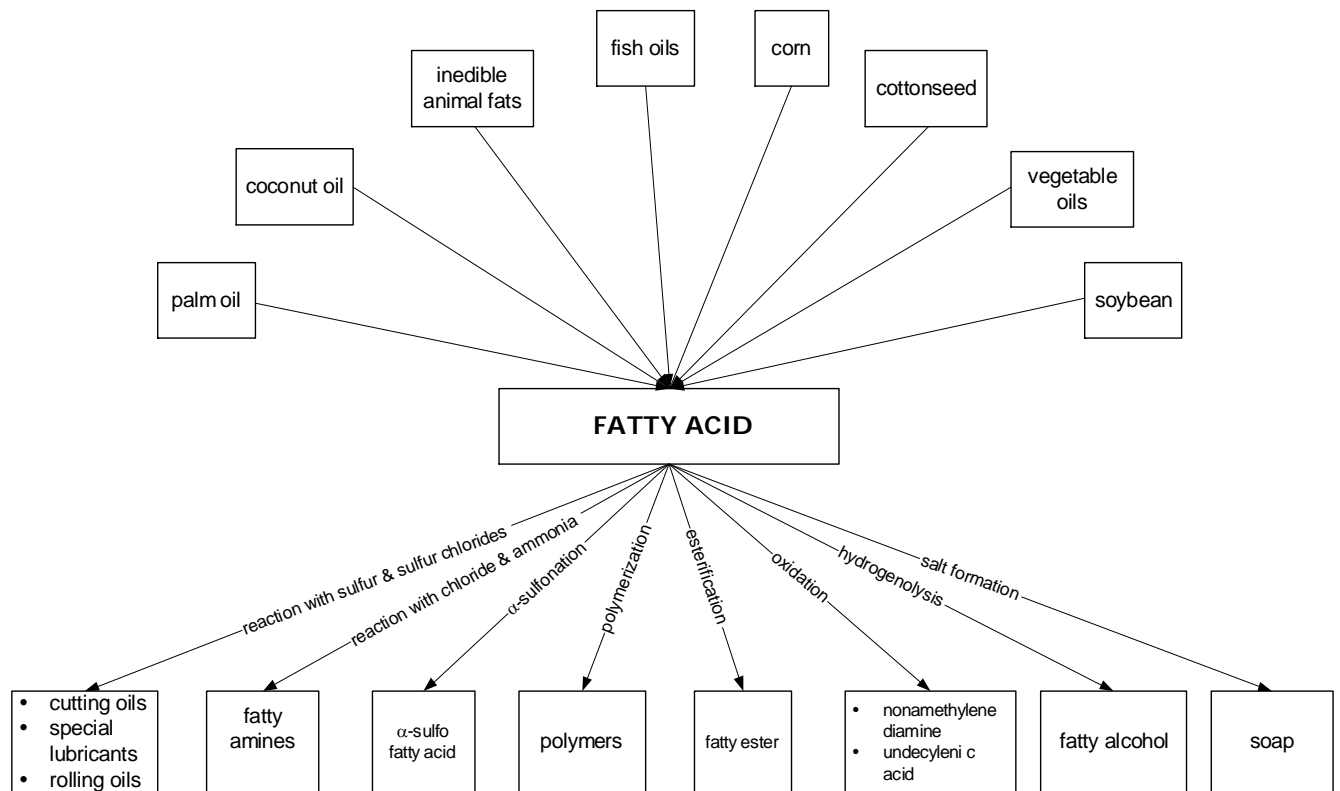
Sedangkan konsumsi oleh industri-industri lainnya cenderung meningkat.

Tabel 3.4 Harga berbagai produk asam lemak (Juli 2000) :

Jenis Asam Lemak	Harga (US\$/ton)
Stearic acid	450 – 650
Palmitic acid	460 – 650
Lauric acid	800 – 1000
Myristic acid	1300 – 1400
Caprilic acid	1400 - 1700

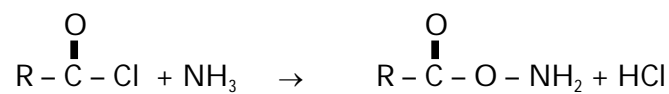
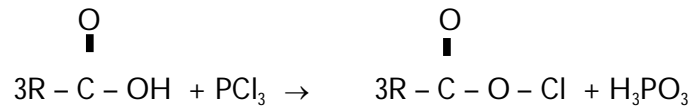
3.2 Sumber dan Penggunaan Asam Lemak

Asam lemak diperoleh dari hewan dan tumbuh-tumbuhan seperti kelapa sawit, kelapa, jagung, kedelai, biji jarak dan biji bunga matahari. Sedangkan asam lemak sintetik dapat diperoleh dari industri petrochemical. Dalam penggunaannya, asam lemak memegang peranan penting pada industri oleochemical, seperti pada industri ban, sabun, detergent, alkohol lemak, polimer, amina lemak, kosmetik dan farmasi. Selain minyak/trigliserida, asam lemak merupakan salah satu pusat/basis industri oleokimia. Skema sumber dan penggunaan asam lemak dapat dilihat pada bagan berikut.

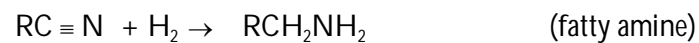
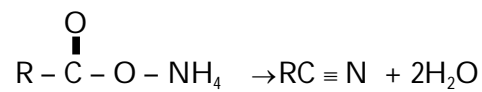
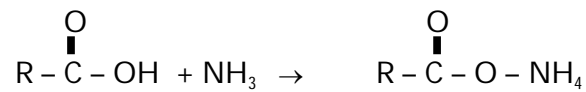


Skema Sumber dan Penggunaan Asam Lemak

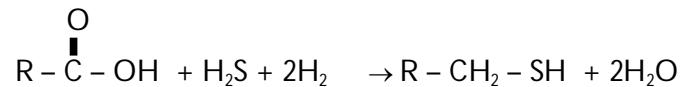
- Reaksi asam lemak dengan chloride (PCl_3 / SOCl_2)



Reaksi asam lemak dengan amonia -----> fatty amines

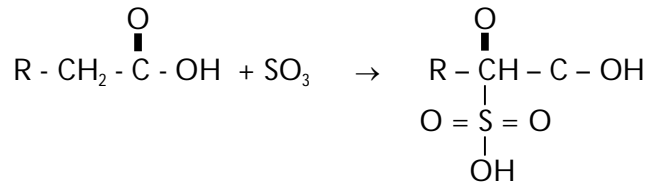


- Reaksi dengan H₂S dan H₂



Thiol (1-dodecanethiol/lauryl mercaptan) digunakan pada produksi styrene butadiene rubber.

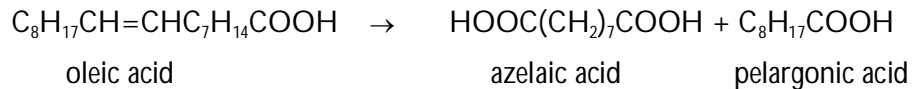
- Reaksi asam lemak dengan SO₃ -----> α-sulfo fatty acid (digunakan sebagai *surface-active agent*)



- Polimerisasi asam lemak
 - Menggunakan asam lemak tak jenuh (oleat, linoleat, dll)

- Oksidasi asam lemak

Ozonisasi asam oleat ----> asam azelat + asam pelargonik

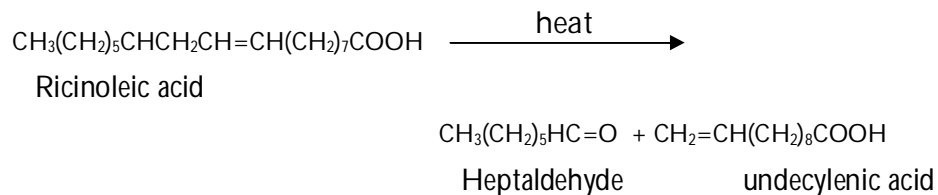


Asam azelat dan pelargonik digunakan pada industri vinyl plasticizers & synthetic lubricant

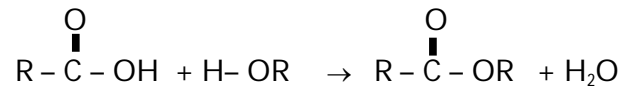
- $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} + \text{PX}_3 \rightarrow \text{XCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{X}$
 $\text{XCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{X} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2 + \text{HX}$
 Nonamethylene diamine

Nonamethylene diamine digunakan pada industri pembuatan polyurea fiber, urylon.

- Asam risinoleat -----> heptaldehyde + undecylenic acid



- Esterifikasi asam lemak



Katalis : 1-3 % sulfuric acid/hydrogen chloride

Alkohol : monohydric/polyhydric

Penggunaan fatty ester :

- ester dari alcohol monohydric digunakan pada industri kosmetik dan plasticizer
- ester dari alcohol polyhydric :
 - glycol diester -----> vinyl plasticizer
 - monoester -----> surface-active agent
 - glyceride -----> surface-active agent
 - triolein -----> plasticizer
 - dan lain-lain

ctt : Esterifikasi dengan polyols : suhu tinggi (230 – 235 °C)

Katalis : ZnCl₂ / PbCl₄

Produk : mono, di & triglyceride + air

Cara lain pembuatan fatty ester : interesterifikasi trigliserida

Contoh : trigliserida + metanol -----> gliserol + metil ester

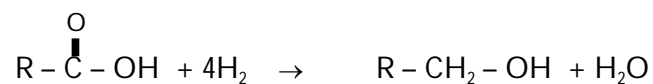
- Hidrogenasi asam lemak

Produk : fatty alcohol (alkohol lemak)

Fatty alcohol : C₆ – C₁₀ : sebagai plasticizer

C₁₂ – C₁₈ : industri detergent

Reaksi :



Kondisi Operasi :

T = 300 °C

P = 30 - 80 bar

Katalis : copper chromite

Cara lain pembuatan fatty alcohol :

- hidrogenasi methyl ester pada suhu dan tekanan tinggi
- sintesis Ziegler
- sintesis OXO

Sintesis Ziegler dan OXO menghasilkan alkohol lemak sintetis dari petrokimia.

3.3 Biosintesis Asam Lemak

Pada daun hijau tumbuhan, asam lemak diproduksi di kloroplas. Pada bagian lain tumbuhan dan pada sel hewan (dan manusia), asam lemak dibuat di sitosol. Proses esterifikasi (pengikatan menjadi lipida) umumnya terjadi pada sitoplasma, dan minyak (atau lemak) disimpan pada oleosom. Banyak spesies tanaman menyimpan lemak pada bijinya (biasanya pada bagian kotiledon) yang ditransfer dari daun dan organ berkloroplas lain. Beberapa tanaman penghasil lemak terpenting adalah kedelai, kapas, kacang tanah, jarak, raps/kanola, kelapa, kelapa sawit, jagung dan zaitun.

Proses biokimia sintesis asam lemak pada hewan dan tumbuhan relatif sama. Berbeda dengan tumbuhan, yang mampu membuat sendiri kebutuhan asam lemaknya, hewan kadang kala tidak mampu memproduksi atau mencukupi kebutuhan asam lemak tertentu. Asam lemak yang harus dipasok dari luar ini dikenal sebagai asam lemak esensial karena tidak memiliki enzim untuk menghasilkannya.

Biosintesis asam lemak alami merupakan cabang dari daur Calvin, yang memproduksi glukosa dan asetil-KoA. Proses berikut ini terjadi pada daun hijau tumbuhan dan memiliki sejumlah variasi. Kompleks-enzim asilsintase III (KAS-III) memadukan malonil-ACP (3C) dan asetil-KoA (2C) menjadi butiril-ACP (4C) melalui empat tahap (kondensasi, reduksi, dehidrasi, reduksi) yang masing-masing memiliki enzim tersendiri.

Pemanjangan selanjutnya dilakukan secara bertahap, 2C setiap tahapnya, menggunakan malonil-KoA, oleh KAS-I atau KAS-IV. KAS-I melakukan pemanjangan hingga 16C, sementara KAS-IV hanya mencapai 10C. Mulai dari 8C, di setiap tahap pemanjangan gugus ACP dapat dilepas oleh enzim tioesterase untuk menghasilkan asam lemak jenuh bebas dan ACP. Asam lemak bebas ini kemudian dikeluarkan dari kloroplas untuk diproses lebih lanjut di sitoplasma, yang dapat berupa pembentukan ikatan ganda atau esterifikasi dengan gliserol menjadi trigliserida (minyak atau lemak). Pemanjangan lebih lanjut hanya terjadi bila terdapat KAS-II di kloroplas, yang memanjangkan palmitil-ACP

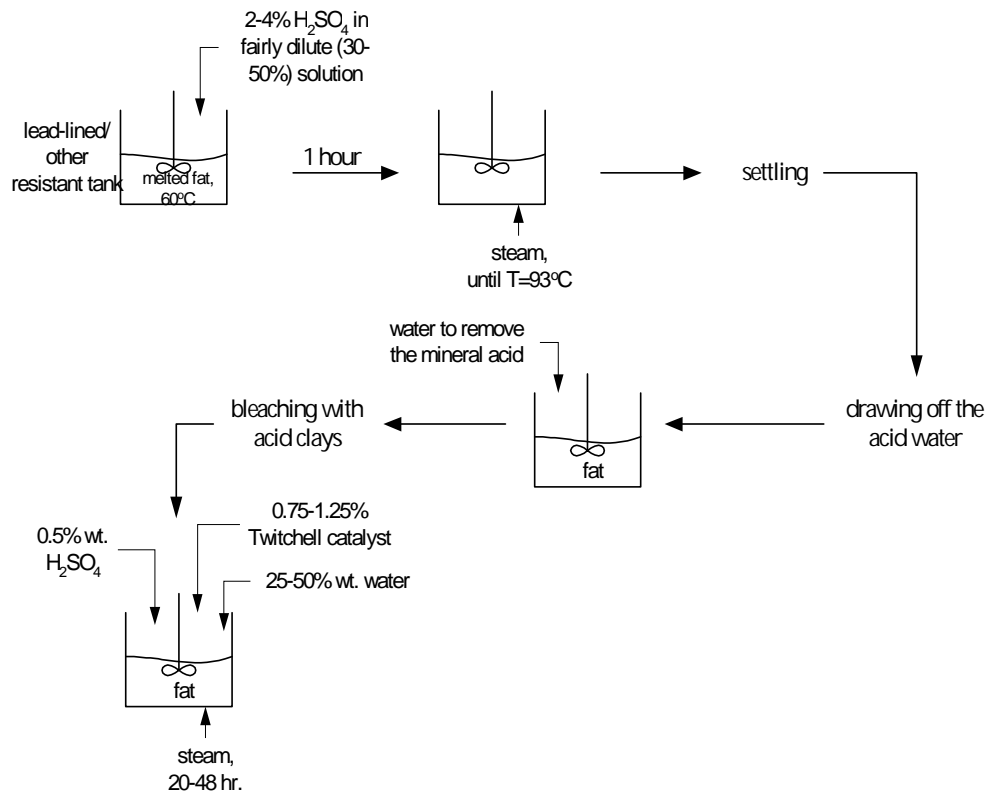
(16C) menjadi stearyl-ACP (18C). Enzim $\Delta 9$ -desaturase kemudian membentuk ikatan ganda, menghasilkan oleil-ACP. Enzim tioesterase lalu melepaskan gugus ACP dari oleat. Selanjutnya, oleat keluar dari kloroplas untuk mengalami perpanjangan lebih lanjut.

Asam lemak mengandung energi tinggi (menghasilkan banyak ATP). Karena itu kebutuhan lemak dalam pangan diperlukan. Diet rendah lemak dilakukan untuk menurunkan asupan energi dari makanan.

Asam lemak tak jenuh dianggap bernilai gizi lebih baik karena lebih reaktif dan merupakan antioksidan di dalam tubuh. Posisi ikatan ganda juga menentukan daya reaksinya. Semakin dekat dengan ujung, ikatan ganda semakin mudah bereaksi. Karena itu, asam lemak Omega-3 dan Omega-6 (asam lemak esensial) lebih bernilai gizi dibandingkan dengan asam lemak lainnya. Beberapa minyak nabati (misalnya α -linolenat) dan minyak ikan laut banyak mengandung asam lemak esensial (lihat macam-macam asam lemak). Karena mudah terhidrolisis dan teroksidasi pada suhu ruang, asam lemak yang dibiarkan terlalu lama akan turun nilai gizinya. Pengawetan dapat dilakukan dengan menyimpannya pada suhu sejuk dan kering, serta menghindarkannya dari kontak langsung dengan udara.

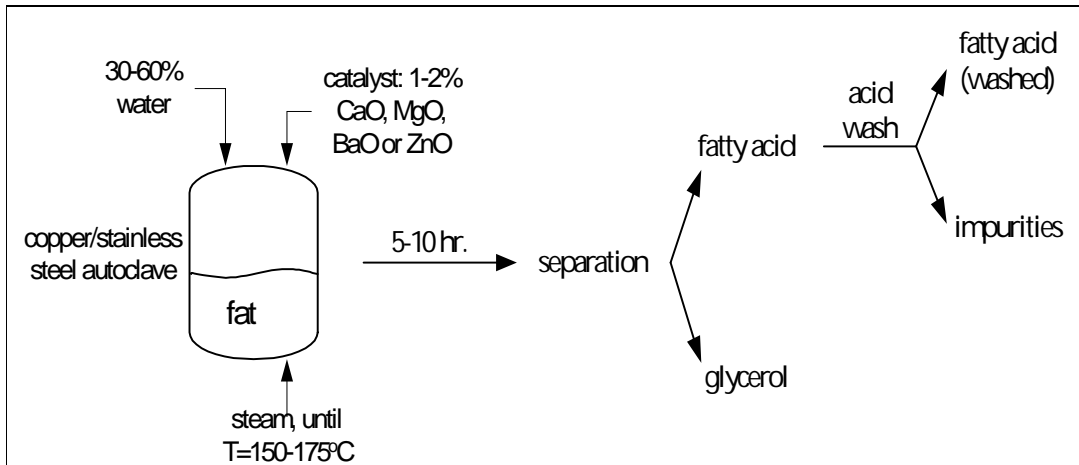
3.4 Pembuatan Asam Lemak

3.4 1 Twitchell Proses



Twitchell catalyst : benzenestearosulfonic acid ($C_6H_4-SO_3H-C_{18}H_{35}O_2$)

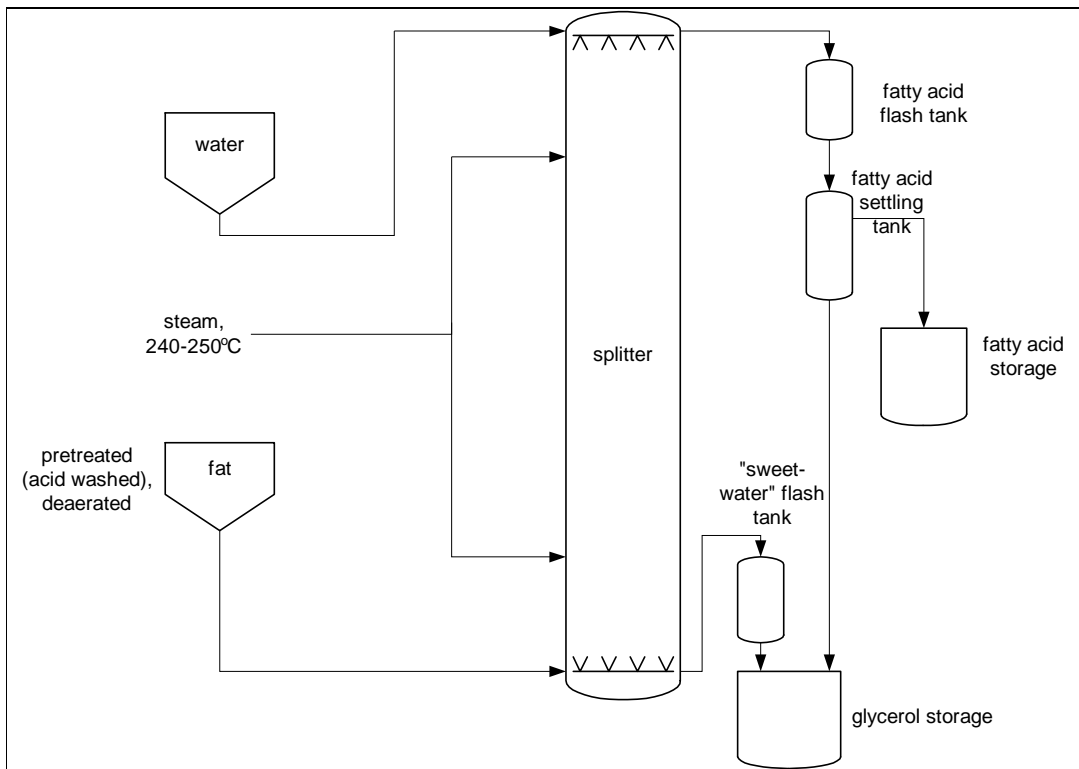
3.4.2 Autoclave Splitting



Jika tanpa katalis : $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t = 2 - 3$ jam ; tingkat hidrolisis : 95 – 98 %

3.4.3 Continuous Splitting



Kondisi steam : 240 – 250 oC dan 650 – 700 psi

- 97 – 99 % split
- 10 – 25 % sweet water

Jika pakai katalis : CaO, MgO, ZnO, maka produk harus dimurnikan

3.5 Studi Kasus : Pembuatan Asam Lemak dari Kelapa Sawit

3.5.1 Kelapa Sawit

Tanaman kelapa sawit (*Elaeis guinensis*) berasal dari Guinea di pesisir Afrika Barat, kemudian diperkenalkan ke bagian Afrika lainnya, Asia Tenggara dan Amerika Latin sepanjang garis equator (antara garis lintang utara 15° dan lintang selatan 12°). Kelapa sawit dapat diklasifikasikan atas beberapa varietas antara lain :

1. Dura

Cangkangnya tebal, daging buah tipis, intinya besar, dan hasil ekstraksi minyaknya rendah, yaitu berkisar 17-18%.

2. Pisifera

Tidak mempunyai cangkang, serat tebal mengelilingi inti yang kecil. Jenis ini tidak dikembangkan untuk tujuan komersil.

3. Tenera

Suatu hibrida yang berasal dari penyilangan Dura dan Pisifera. Cangkangnya tipis, mempunyai cincin dikelilingi biji dan hasil ekstraksi minyaknya tinggi, yaitu berkisar 23-26%.

Kelapa sawit tumbuh baik pada daerah iklim tropis, dengan suhu antara 24 °C - 32 °C dengan kelembaban yang tinggi dan curah hujan 200 mm per tahun. Kelapa sawit mengandung kurang lebih 80% perikarp dan 20% buah yang dilapisi kulit yang tipis. Kandungan minyak dalam perikarp sekitar 30% – 40%. Kelapa sawit menghasilkan dua macam minyak yang sangat berlainan sifatnya, yaitu :

1. Minyak sawit (CPO), yaitu minyak yang berasal dari sabut kelapa sawit

2. Minyak inti sawit (CPKO), yaitu minyak yang berasal dari inti kelapa sawit

Pada umumnya minyak sawit mengandung lebih banyak asam-asam palmitat, oleat dan linoleat jika dibandingkan dengan minyak inti sawit. Minyak sawit merupakan gliserida yang terdiri dari berbagai asam lemak, sehingga titik lebur dari gliserida tersebut tergantung pada kejenuhan asam lemaknya. Semakin jenuh asam lemaknya semakin tinggi titik lebur dari minyak sawit tersebut.

Tabel 3.5 Karakteristik Minyak Sawit

Karakteristik	Harga
Specific Gravity pada 37,8 °C	0,898-0,901
Iodine Value	44 – 58
Saponification Value	195 – 205
Unsaponification Value, %	< 0,8
Titer, °C	40 – 47

3.5.2 Komponen-Komponen pada Minyak Kelapa Sawit

Komponen penyusun minyak sawit terdiri dari trigliserida dan non trigliserida. Asam-asam lemak penyusun trigliserida terdiri dari asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh.

3.5.2.1 Komponen Trigliserida

Tabel 3.6 Komposisi Asam Lemak pada Minyak Sawit dari Berbagai Sumber

Asam Lemak	Malaysia (%)	Indonesia (%)	Zaire (%)
Miristik	0,5-0,8	0,4-0,8	1,2-2,4
Palmitik	46-51	46-50	41-43
Stearik	2-4	2-4	4-6
Oleik	40-42	38-42	38-40
Linoleik	6-8	6-8	10-11

3.5.2.2 Komponen non-Trigliserida

Komponen non-trigliserida ini merupakan komponen yang menyebabkan rasa, aroma dan warna kurang baik. Kandungan minyak sawit yang terdapat dalam jumlah sedikit ini, sering memegang peranan penting dalam menentukan mutu minyak.

Tabel 3.7 Kandungan Minor Minyak Sawit

Komponen	ppm
Karoten	500 – 700
Tokoferol	400 – 600
Sterol	Mendekati 300
Phospatida	500
Besi (Fe)	10
Tembaga (Cu)	0,5
Air	0,07 – 0,18
Kotoran-kotoran	0,01

• **Karoten**

Senyawa ini menimbulkan warna oranye tua pada CPO. Karoten larut dalam asam lemak, minyak, lemak dan pelarut minyak serta pelarut lemak, tetapi tidak larut dalam air. Senyawa ini dapat dihilangkan dengan proses adsorpsi dengan tanah pemucat. Fraksi karoten yang paling berpengaruh dalam CPO adalah *β-carotein*, pigmen ini juga tidak stabil terhadap pemanasan.

• **Tokoferol**

Tokoferol merupakan antioksidasi di dalam minyak sawit (CPO). Tokoferol dapat dibedakan atas *α, β, θ tokoferol*.

• **Senyawa Sterol**

Sterol adalah komponen karakteristik dari semua minyak. Senyawa ini merupakan senyawa unsaponifiable. Pengambilan senyawa ini dari minyak banyak dilakukan karena senyawa ini penting untuk pembentukan vitamin D dan untuk membuat obat-obat lain. Senyawa sterol yang berasal dari tumbuh-tumbuhan disebut phytosterol. Dua senyawa phytosterol yang telah dapat diidentifikasi karakteristiknya adalah *β-sitosterol* dan *α-stigmasterol*.

• **Senyawa Phospatida**

Senyawa ini dapat dianggap sebagai senyawa trigliserida yang salah satu asam lemaknya digantikan oleh asam phosphoric. Senyawa phospatida yang terpenting dalam CPO ialah lesitin. Senyawa ini larut dalam alkohol.

Kontaminan logam besi (Fe) dan tembaga (Cu) merupakan katalisator yang baik dalam proses oksidasi, walaupun dalam jumlah yang sedikit, sedangkan kotoran-kotoran

merupakan sumber makanan bagi pertumbuhan jamur lipolitik yang dapat mengakibatkan terjadinya hidrolisa.

Air merupakan bahan perangsang tumbuhnya mikroorganisme lipolitik, karena itu di dalam perdagangan, kadar ini juga menentukan kualitas minyak. Jika kandungan air dalam minyak tinggi, maka dapat menaikkan asam lemak bebas selama selang waktu tertentu. Akan tetapi minyak yang terlalu keringpun mudah teroksidasi, sehingga nilai optimum kadar air dan bahan menguap juga harus diuji.

3.5.3 Mutu Minyak Kelapa Sawit

Warna minyak kelapa sawit sangat dipengaruhi oleh kandungan karoten dalam minyak tersebut. Karoten dikenal sebagai sumber vitamin A, pada umumnya terdapat pada tumbuhan yang berwarna hijau dan kuning termasuk kelapa sawit, tetapi para konsumen tidak menyukainya. Oleh karena itu para produsen berusaha untuk menghilangkannya dengan berbagai cara. Salah satu cara yang digunakan ialah dengan menggunakan bleaching earth.

Mutu minyak sawit juga dipengaruhi oleh kadar asam lemak bebasnya, karena jika kadar asam lemaknya bebasnya tinggi, maka akan timbul bau tengik di samping juga dapat merusak peralatan karena mengakibatkan timbulnya korosi. Faktor-faktor yang dapat menyebabkan naiknya kadar asam lemak bebas dalam CPO antara lain adalah :

- Kadar air dalam CPO.
- Enzim yang berfungsi sebagai katalis dalam CPO tersebut.

Kadar air dapat mengakibatkan naiknya kadar asam lemak bebas karena air pada CPO dapat menyebabkan terjadinya hidrolisa pada trigliserida dengan bantuan enzim lipase dalam CPO tersebut.

3.5.4 Kriteria Masa Panen

3.5.4.1 Interval Kematangan

Minyak mulai terakumulasi pada buah yang masih muda dan perkembangannya akan sangat cepat sekitar 130 hari setelah penyerbukan. Pada tandan kelapa sawit, buah tidak akan matang secara serempak. Biasanya ada buah yang belum matang, matang dan yang sangat matang sekali. Di Malaysia, standard kematangan minimum buah adalah jika salah satu buah telah lepas dengan sendirinya dari tandannya sebelum dilakukan penebahan. Hal ini berarti, ketika salah satu buah telah lepas dari tandannya, maka buah yang lain yang masih berada pada pohon/tandannya akan semakin matang. Untuk mengatasi hal ini, maka

dibuat interval masa panen, yaitu antara 7 sampai 10 hari tergantung kepada umur dan jenis kelapa sawit.

3.5.4.2 Pengaruh Kematangan Buah Terhadap Kadar Minyak dan Kadar Asam Lemak Bebas

Hubungan antara kematangan buah dengan kandungan minyak dan kadar asam lemak bebas telah banyak dipublikasikan, antara lain :

1. Dufrane dan Berger (1957)

Dufrane dan Berger melakukan penelitian di Bokondji, Zaire. Mereka menyimpulkan bahwa jika buah dipanen pada saat kematangan masih meningkat (dari 2% menjadi 46% buah lepas dari tandannya), maka kandungan minyak pada mesokarp akan meningkat dari sekitar 46% menjadi 51%, atau terjadi kenaikan sekitar 5%. Pada saat yang bersamaan, kandungan asam lemak bebas pada minyak meningkat dari 0,5% menjadi 2,9%.

2. Ng dan Southworth (1973)

Ng dan Southworth melakukan penelitian di Johor, Malaysia. Mereka menyimpulkan bahwa pada persilangan tanaman sawit Dura dengan Pisifera yang telah berumur 11 tahun, kenaikan persentase pelukaan buah dari 10% menjadi 30% menghasilkan kenaikan kandungan minyak pada mesokarp dari kira-kira 47,5% menjadi 50%, atau naik sekitar 2,5%. Pada saat yang bersamaan, kandungan asam lemak bebas juga mengalami kenaikan, yaitu dari 1,1% menjadi 2,1%.

3. Wuidart (1973)

Wuidart melakukan penelitian di Ivory Coast terhadap kelapa sawit persilangan Dura dengan Pisifera yang telah berumur 10 tahun. Wuidart menyimpulkan bahwa persentase minyak pada mesokarp buah pada tandan akan meningkat sesuai dengan kematangan buah.

Dari penelitian-penelitian di atas, dapat disimpulkan bahwa kandungan minyak pada buah tergantung kepada kematangan buah, dimana kandungan minyak pada buah akan maksimum jika buah sudah benar-benar matang, dan kandungan minyaknya akan sedikit jika buah belum matang.

3.5.5 Perkembangan Asam Lemak pada Kelapa Sawit

Faktor-faktor yang mempengaruhi perkembangan asam lemak pada minyak kelapa sawit telah banyak diteliti, dan 2 penemuan yang paling pokok dari penelitian-penelitian tersebut yaitu :

1. Penemuan Fickenday (1910), yang menyatakan bahwa hidrolisa minyak secara enzimatis dipengaruhi oleh lipoid yang terdapat di dalam minyak.
2. Penemuan Loncin (1952), yang menyatakan bahwa hidrolisa autokatalitik secara spontan dapat terjadi pada minyak tumbuh-tumbuhan.

Pada minyak kelapa sawit, asam lemak bebas dapat terbentuk karena adanya aksi mikroba atau karena hidrolisa autokatalitik oleh enzim lipase yang terdapat pada buah sawit. Hasil penelitian Fickendey yang menyatakan adanya pengaruh lipoid pada buah sawit ditunjukkan pada tabel berikut :

Tabel 3.8 Kadar Asam Lemak Bebas pada Minyak Setelah Penumbukan

Perolehan Minyak setelah Penumbukan	Kadar Asam Lemak Bebas (%)	
	A	B
Test 1 segera/langsung	43,1	2,4
Test 2 segera/langsung	48,5	1,1
Test 3 segera/langsung	49,4	0,8
Test 4a segera/langsung	52,9	2,3
Test 4b setelah 24 jam	66,9	
Test 4b setelah 48 jam	67,2	

ket : A = buah segar yang ditumbuk tanpa pemanasan

B = buah ditumbuk setelah dipanaskan pada suhu 90 °C – 100 °C

Hal yang harus diingat bahwa pada pelaksanaan penelitian ini, perikarp buah sawit ditumbuk dan dikupas dan selanjutnya dipisahkan dari inti, tanpa adanya pemanasan terlebih dahulu untuk mengeluarkan minyak.

Tabel berikut ini menunjukkan kecepatan proses hidrolisa minyak dan pengaruh lama penyimpanan tandan buah sawit terhadap kadar asam lemak bebas.

Tabel 3.9 Kadar Asam Lemak Bebas pada Perikarp yang Telah Dilukai dan Ditumbuk

Waktu	Kadar Asam Lemak Bebas (%)
Segera mungkin	22
Setelah 5 menit	33
Setelah 15 menit	39
Setelah 30 menit	40
Setelah 60 menit	42,5

Tabel 3.10 Pengaruh antara Lama Penyimpanan dengan Pemrosesan Tandan Buah Sawit Terhadap Kadar Asam Lemak Bebas

Keterlambatan antara Masa Panen dengan Pemrosesan	Perlakuan			
	Lembut		Kasar	
	Luka Buah (%)			
	10	30	10	30
3 Jam	1,86	2,00	1,67	2,38
48 Jam	2,19	2,90	2,86	3,29

Dari hasil penelitian di atas dapat ditarik kesimpulan, yaitu :

- minyak pada buah yang tidak dilukai mengandung kadar asam lemak bebas yang rendah
- minyak yang diperoleh dari buah sawit segar yang ditumbuk/dilukai dan tanpa adanya perlakuan panas, mempunyai kandungan asam lemak bebas di atas 40%
- lama penyimpanan buah setelah masa panen akan meningkatkan kadar asam lemak bebas pada minyak

3.5.5.1 Peran Mikroorganisma dalam Pembentukan Asam Lemak

Ada 2 pendapat yang menyatakan pengaruh mikroorganisma pada buah sawit :

1. Fickendey, dkk, menyatakan bahwa keasaman akan meningkat dengan cepat pada perikarp buah yang dilukai, jika buah ini diletakkan pada tempat terbuka dan mengandung jamur.
2. Wilbaux, menyatakan bahwa jamur dari tipe Oospora (kemungkinan *Geotrichium candidum*) terbukti mampu meningkatkan kandungan asam lemak bebas pada buah sawit segar dari 0,1 % menjadi 6,4 % dalam waktu 60 jam.

Jika hasil penelitian ini dihubungkan dengan penelitian Loncin, maka dapat disimpulkan bahwa hidrolisa karena adanya aktifitas mikroba dapat terjadi secara berdampingan dengan hidrolisa secara autokatalitik. Hal ini kemungkinan dapat terjadi terutama jika kondisi optimum dari mikroba dan enzim lipase dapat dipertahankan, seperti :

- temperatur harus dibawah 50 °C
- adanya nutrien yang cocok untuk mikroorganisma

3.5.5.2 Hidrolisa Secara Autokatalitik

Pada penelitian Loncin, kesimpulan yang diberikan adalah sebagai berikut :

- A. Adanya kandungan uap pada minyak sangat penting untuk kelangsungan reaksi. Hasil penelitian tersebut ditunjukkan seperti pada tabel berikut.

Tabel 3.11 Pengaruh Uap di Dalam Minyak pada Pembentukan Asam Lemak Bebas

Perlakuan	Kadar Asam Lemak Bebas (%)	
	Mula-mula	Disimpan selama 30 hari pada suhu 60 °C
Minyak sawit kering	7,30	7,35
Minyak sawit yang tidak kering	7,30	8,85
Minyak sawit + 20% uap	7,30	10,60

B. Hasil reaksi dipengaruhi oleh kadar asam lemak bebas mula-mula, suhu reaksi dan lama reaksi. Hubungan tersebut dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\log A = \log A_0 + \frac{K \cdot t}{2,3}$$

dimana : A_0 = kadar asam lemak mula-mula

A = kadar asam lemak pada waktu t

K = koefisien temperatur

t = lama reaksi

Pada tabel berikut, Loncin memberikan harga K pada berbagai temperatur.

Tabel 3.12 Harga K pada Berbagai Temperatur

Temperatur (°C)	K
37	0,025
50	0,051
60	0,102 - 0,164 (biasanya 0,125)
70	0,250 – 0,288
80	0,505
100	1,480

Dari tabel di atas, umumnya harga K menjadi sekitar 2 kali lipat untuk setiap kenaikan suhu 10 °C.

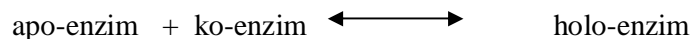
3.5.6 Enzim

Suatu sel tumbuhan mengandung lebih kurang $5 - 50 \times 10^8$ molekul enzim. Enzim-enzim ini masing-masing bergaris tengah antara 20 - 100 Å, berat 10.000 sampai beberapa juta Dalton, dan tersusun dari asam-asam amino sebanyak 100 sampai 10.000 buah.

Enzim atau disebut juga ferment merupakan suatu golongan biologis yang sangat penting dari protein. Enzim disebut biokatalisator karena semua perombakan zat makanan dalam organisme hanya dapat terjadi jika didalamnya terdapat enzim. Zat-zat yang diuraikan oleh enzim digolongkan sebagai substrat. Fungsi enzim pada umumnya dapat merombak sesuatu zat dalam bentuk yang lebih kecil untuk kemudian diuraikan menjadi zat-zat yang siap diresorpsi.

Jika suatu enzim mengalami perubahan dalam bentuknya, misalnya denaturasi (perusakan), maka struktur kimianya sebagai protein atau proteida akan mengalami perombakan. Daya katalitiknya menghilang, tetapi susunan rangkaian asam amino masih terdapat lengkap. Bagian enzim sebagai pembawa protein disebut apo-enzim dan yang bersifat katalitik disebut ko-enzim.

Dalam ko-enzim terdapat daya kerja yang spesifik, karena itu enzim disebut juga biokatalisator yang spesifik atau katalisator biospesifik. Suatu ko-enzim dapat mengkatalisi suatu substrat secara berulang kali. Oleh sebab enzim terdiri atas pembawa protein (koloidal) dan gugus prostetis atau ko-enzim, maka reaksi kimianya dapat ditulis sebagai berikut :



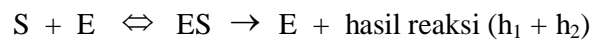
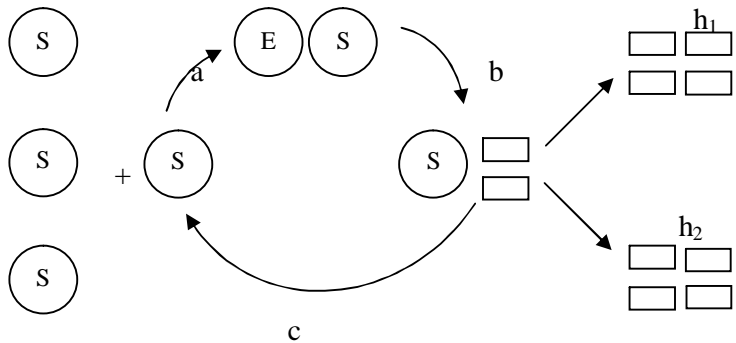
Ko-enzim sebagai golongan yang aktif secara kimiawi bersifat katalitik dan dapat dirubah. Disini sifat katalitiknya berlainan. Seperti yang kita ketahui bahwa suatu katalisator tidak mengalami perubahan dalam reaksinya, tetapi pada biokatalisator terjadi perubahan, tetapi setelah itu terdapat reaksi yang sekunder dengan enzim kedua, sehingga keadaan semula dipulihkan kembali. Pembawa protein bertanggung jawab terhadap berlangsungnya daya komponen ko-enzim, yaitu pusat semua aktifitas dan ko-enzim tersebut merupakan organ pelaksana terjadinya perubahan-perubahan (reaksi) dalam metabolisme. Molekul-molekul yang mengalami perubahan ini adalah substrat. Protein (pembawa) menentukan molekul-molekul yang mana dapat bereaksi dengan ko-enzim sebagai partner reaksinya.

Enzim dapat diklasifikasikan atas beberapa bagian, antara lain :

1. Esterase : pancreatic lipase, liver esterase, ricinus lipase, chlorophyllase, phosphatases, azolesterase.
2. Proteinase dan Peptidase : pepsin, trypsin, erepsin, rennin, papain, bromelin, cathepsin, ficin, aminopeptidase, carboxypeptidase, dipeptidase.
3. Amidase : urease, arginase, purine amidase.
4. Karbohidrase : sucrase, emulsin, amylase.

5. Oxidase : dehydrogenase, catalase, peroxidase, tyrosinase, laccase, indophenol oxidase, uricase, luciferase.

Skema aktifitas enzim dapat dilihat seperti berikut ini :



Pada skema di atas terlihat suatu reaksi antara substrat (S) dan enzim (E). Terdapat 3 trayek reaksi, yaitu trayek a yang membentuk kompleks enzim-substrat (ES), trayek b menguraikan (merombak) kompleks enzim-substrat dan pembentukan hasil reaksi h₁ dan h₂, dan trayek c menyusun kembali reaksi-reaksi ulangan.

Aktifitas enzim tergantung pada :

1. Kadar (konsentrasi) dan jenis substrat

Jika konsentasi substrat kecil, maka reaksinya ditentukan oleh substratnya, sehingga tercapai keseimbangan antara kecepatan reaksi dan konsentrasi substrat. Tetapi jika substratnya dalam keadaan berlebih, maka reaksinya tergantung pada jumlah enzim yang ada. Kecepatan reaksi enzim tidak tergantung pada konsentrasi substrat yang ada.

2. Temperatur

Reaksi–reaksi enzim sangat tergantung kuat pada temperatur. Temperatur dapat menentukan aktifitas maksimum dari enzim. Temperatur optimum tergantung pula pada macamnya enzim, susunan cairan, dan lamanya percobaan. Pada umumnya setiap kenaikan 10 °C, kecepatan reaksi dapat meningkat menjadi 2 atau 3 kali lipat. Tetapi pada suhu di atas 50 °C, umumnya enzim sudah mengalami kerusakan.

3. Konsentrasi ion-hidrogen (H⁺)

pH optimum tergantung pada masing-masing enzim. pH ini juga tergantung pada macam dan konsentrasi substrat yang dipakai dan syarat-syarat percobaan lainnya. Pada umumnya pH optimum untuk beberapa enzim adalah sekitar larutan netral atau asam lemah.

4. Pengaruh dari efektor

Substansi-substansi yang mempertinggi aktifitas suatu enzim disebut aktivator dan yang menghambat disebut inhibitor. Tiap percobaan dengan enzim mempunyai aktivator dan inhibitor dalam jumlah dan macam yang berbeda. Reaksi-reaksi in vitro (dalam tabung) berbeda dengan reaksi in vivo (hidup). Perbedaan tersebut dapat dilihat seperti pada tabel berikut :

Tabel 3.13 Reaksi in Vitro dan in Vivo

	In vivo	In vitro
Penggolongan ruang enzim	Pada umumnya mempunyai sistem multi-enzim	Bebas dalam larutan
Keadaan enzim	Keadaannya selalu dapat diperbaharui	Konsentrasi pada permulaan sudah ditentukan. Sebagian menjadi inaktif selama inkubasi
Substrat	Relatif rendah, pengadaaan terbatas	Relatif tinggi, terdapat kejenuhan substrat
Penentu kecepatan reaksi	Substrat	Enzim
Sistem reaksi	Terbuka	Tertutup
Hasil reaksi	Selalu dipengaruhi oleh enzim lain, atau oleh difusi dan sirkulasi	Pada awal reaksi = 0 dan meningkat pada jangka waktu percobaan
Temperatur	Sekitar 37 °C	Sekitar 25 °C
pH	Sekitar 7	Optimum
Efektor	Sangat variabel	Aktifitas penuh

Enzim yang sangat berpengaruh dalam pembentukan asam lemak dan gliserol adalah enzim lipase. Enzim lipase banyak terdapat pada biji-bijian yang mengandung minyak, seperti kacang kedelai, biji jarak, kelapa sawit, kelapa, biji bunga matahari, biji jagung dan juga terdapat dalam daging hewan dan dalam beberapa jenis bakteri. Dalam buah kelapa sawit, selain enzim lipase terdapat juga enzim oksidase, yaitu enzim peroksidase. Enzim lipase yang terdapat pada kelapa sawit ini adalah ricinus lipase yang cara kerjanya sangat mirip dengan pancreatic lipase. Enzim lipase bertindak sebagai biokatalisator yang menghidrolisa trigliserida menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Enzim peroksidase berperan dalam proses pembentukan peroksida yang kemudian dioksidasi lagi dan pecah menjadi gugusan aldehid dan keton. Senyawa keton ini jika dioksidasi lagi akan pecah menjadi asam.

Indikasi dari aktifitas enzim lipase ini dapat diketahui dengan mengukur kenaikan bilangan asam. Enzim lipase ini sangat aktif, bahkan pada kondisi yang baik, minyak sawit jarang diproduksi dengan kandungan asam lemak bebas dibawah 2 % atau 3 %, dan pada kondisi yang optimum, kandungan asam lemak pada minyak bisa mencapai 60 % atau lebih. Enzim lipase akan mengalami kerusakan pada suhu 60 °C, dan aktifitas enzim ini lambat pada buah yang baru dipanen, tetapi aktifitasnya akan cepat meningkat apabila buah mengalami luka. Buah yang baru dipanen dan dilepas dari tandannya pada umumnya telah mengalami luka, tetapi hal ini tidak cukup untuk memberi peluang berkembangnya aktifitas enzim lipase secara optimum. Salah satu perlakuan secara mekanik untuk melukai buah sawit ini adalah dengan melakukan perajangan sampai berukuran ± 1 cm. Rajangan ini kemudian dikempa dengan menggunakan mesin kempa (*screw-type press*) atau digiling dengan blender.

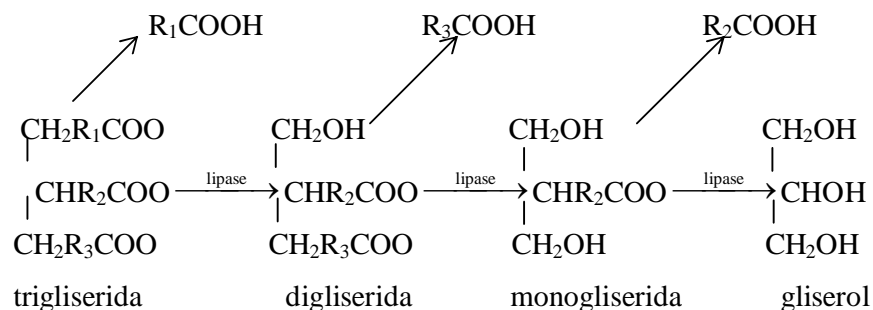
3.5.7 Proses Hidrolisa Triglicerida dengan Enzim

Pada saat ini enzim lipase yang sudah dapat digunakan secara komersil antara lain adalah *Immobilize lipase* yang berasal dari *Candida antarctica* (Novozyme 435), *Mucor miehe* (Lipozyme IM), serta *Candida cylindracea* (Sigma).

Sifat-sifat enzim lipase adalah sebagai berikut :

- Temperatur optimum: 35 °C, pada suhu 60 °C enzim sebagian besar sudah rusak.
- pH optimum : 4,7 – 5,0
- Berat molekul : 45000-50000
- Dapat bekerja secara aerob maupun anaerob
- ko-faktor : Ca^{++} , Sr^{++} , Mg^{++} . Dari ketiga ko-faktor ini yang paling efektif adalah Ca^{++}
- Inhibitor : Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , iodine, versene

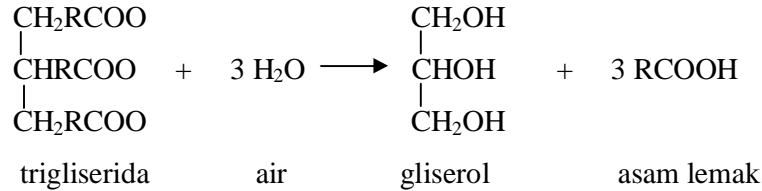
Tahap hidrolisis triglicerida dengan lipase dapat dilihat seperti berikut ini :



3.5.8 Proses Pembuatan Asam Lemak

3.5.8.1 Hidrolisa CPO dengan H₂O

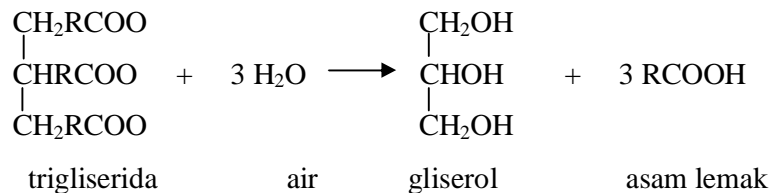
Hidrolisa CPO dengan H₂O merupakan metoda yang umum dipakai untuk menghasilkan asam lemak. Reaksi ini akan menghasilkan gliserol sebagai produk samping. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Reaksi ini dilakukan pada suhu 240 °C – 260 °C dan tekanan 45 – 50 bar. Pada proses ini derajat pemisahan mampu mencapai 99%. Hal yang membuat proses ini kurang efisien adalah karena proses ini memerlukan energi yang cukup besar dan komponen-komponen minor yang ada di dalamnya seperti β-karoten mengalami kerusakan.

3.5.8.2 Hidrolisa CPO secara Enzimatik

Hidrolisa CPO secara enzimatik dilakukan dengan cara immobilized enzim lipase. Pada proses ini, kebutuhan energi yang diperlukan relatif kecil jika dibandingkan dengan proses hidrolisa CPO dengan H₂O pada suhu dan tekanan tinggi. Pada proses ini, pemakaian enzim lipase dilakukan dengan cara berulang-ulang (*reuse*), karena harga enzim lipase yang sangat mahal. Reaksi yang terjadi pada proses hidrolisa secara enzimatik adalah sebagai berikut :



Reaksi ini dilakukan pada kondisi optimum aktifitas enzim lipase yaitu pada suhu 35 °C dan pH 4,7-5. Derajat pemisahan pada proses ini mampu mencapai 90%.

3.5.8.3 Hidrolisa Secara Langsung Buah Kelapa Sawit Secara Enzimatik

Hidrolisa secara langsung buah kelapa sawit dengan mengaktifkan enzim lipase sebagai biokatalisator yang terdapat pada buah kelapa sawit merupakan suatu alternatif proses yang dapat dilakukan untuk memperoleh asam lemak. Enzim lipase yang terdapat

pada buah sawit akan membantu air dalam menghidrolisa trigliserida menjadi asam lemak dan gliserol.

Jika proses ketiga dibandingkan dengan proses pertama dan kedua, dimiliki kelebihan dan kekurangan, antara lain :

1. Hidrolisa minyak sawit dengan air pada suhu dan tekanan tinggi mampu menghasilkan pemisahan asam lemak dengan gliserol sampai 99%, tetapi proses ini menggunakan CPO yang telah diolah dari tandan, disamping itu juga dapat merusak komponen-komponen minor yang terdapat dalam minyak sawit.

Pada proses hidrolisa CPO secara enzimatik, kebutuhan energi relatif kecil. Kekurangan dari proses ini adalah harga enzim lipase yang sangat mahal. Pemakaian enzim lipase secara berulang-ulang dapat dilakukan, tetapi hal ini memerlukan tambahan proses untuk mendapatkan enzim lipase yang mempunyai kemampuan yang sama seperti semula. Disamping itu, karena sifat enzim yang sangat sensitif terhadap temperatur dan pH, maka kemungkinan kerusakan pada enzim lipase secara tiba-tiba tentu saja dapat terjadi, sementara pemenuhan enzim lipase ini relatif sulit dilakukan karena faktor biaya dan *supplier* enzim lipase yang terbatas di pasaran.

2. Hidrolisa dengan mengaktifkan enzim lipase yang terdapat pada buah kelapa sawit jika ditinjau dari segi ekonomi dan teknik sangat baik sekali, karena sesuai dengan tujuannya yaitu untuk menghasilkan asam lemak dan gliserol, maka proses ini tidak perlu lagi melakukan pengolahan terlebih dahulu terhadap TBS menjadi minyak. Tetapi, sampai saat ini penelitian di bidang ini belum ada yang dipublikasikan.