

Kinetika Reaksi Oksidasi Asam Miristat, Stearat, dan Oleat dalam Medium Minyak Kelapa, Minyak Kelapa Sawit, serta Tanpa Medium

DESNELLI DAN ZAINAL FANANI

Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Sriwijaya, Sumatera Selatan, Indonesia

INTISARI: Kinetika reaksi oksidasi asam miristat, asam oleat dan asam stearat dalam medium minyak kelapa dan kelapa sawit telah dipelajari dengan mengukur pengurangan luas kromatogram asam lemak dengan kromatografi gas. Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi oksidasi asam miristat, asam oleat dan asam stearat mengikuti reaksi orde-1. Hasil penentuan energi aktivasi menunjukkan bahwa energi aktivasi asam oleat lebih kecil dibanding asam miristat dan asam stearat dalam minyak kelapa, minyak kelapa sawit maupun tanpa medium. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa asam oleat lebih cepat teroksidasi dibanding asam stearat dan asam miristat.

KATA KUNCI: kinetika reaksi, asam miristat, asam oleat, asam stearat

ABSTRACT: The kinetic of oxidation reactions in miristic acid, oleic acid and stearic acid had been done by measuring the decrease of gas chromatography (GC) areas. Based on this study; it was evident that the oxidation reaction of miristic acid, oleic acid and stearic acid were consistent to the first-order reactions. The activated energy of oleat acid smaller than miristic acid and stearic acid. From the result showed that oleic acid was readily oxidized other than miristic acid and stearic acid.

KEYWORDS: kinetic of reactions, miristic acid, oleic acid, stearic acid

E-MAIL: desneli69@yahoo.com

Januari 2009

1 PENDAHULUAN

Minyak, dalam jumlah bervariasi, terkandung dalam berbagai jenis bahan makanan. Kandungan minyak yang cukup penting adalah lemak, karena itu pemeliharaan lemak agar tetap dalam keadaan segar merupakan hal penting untuk mempertahankan mutu dan harganya. Dalam pengolahan bahan pangan minyak atau lemak berfungsi sebagai media penghantar panas, seperti minyak goreng, *shortening* (mentega putih), lemak (gajih), mentega, dan margarin.

Proses kerusakan minyak/lemak di dalam bahan pangan dapat terjadi selama proses pengolahan, misalnya proses pemanggangan, penggorengan dengan cara *deep frying* dan selama penyimpanan. Kerusakan ini menyebabkan bahan pangan berlemak mempunyai bau dan rasa yang tidak enak, sehingga dapat menurunkan mutu dan nilai gizi bahan pangan tersebut. Terjadinya peristiwa ketengikan (*rancidity*) tidak hanya terbatas pada bahan pangan berkadar minyak/lemak tinggi, tetapi juga dapat terjadi pada bahan pangan berkadar minyak/lemak rendah.

Kelapa dan kelapa sawit merupakan tanaman golo-

ngan palm yang dapat menghasilkan minyak. Minyak kelapa dan kelapa sawit mempunyai peran ekonomi yang sangat penting sebagai bahan industri seperti bahan baku industri kosmetik dan obat-obatan, industri kulit dan tekstil, industri logam, industri makanan ternak dan sumber kebutuhan minyak goreng maupun sebagai sumber penghasil devisa lainnya^[1].

Minyak kelapa sawit mengandung asam miristat 1% - 2%, asam palmitat 7,5% - 10,5%, asam stearat 1% - 3%, asam oleat 5% - 8%, asam linoleat 5% - 4%, dan asam linolenat 1% sedangkan minyak kelapa mengandung asam miristat 13% - 19%, asam palmitat 32% - 47%, asam stearat 4% - 10%, asam oleat 38% - 50%, dan asam linoleat 1,5% - 2,5%^[2]. Dalam penelitian ini dipilih asam miristat dan stearat untuk sampel asam lemak jenuh, sedangkan untuk asam lemak tak jenuh dipilih asam oleat.

Minyak kelapa dan kelapa sawit sebagai sumber kebutuhan minyak goreng harus dijaga kualitasnya. Penurunan kualitas minyak sangat dipengaruhi oleh keberadaan asam lemak yang dikandungnya. Faktor yang menjadi penyebab utama menurunnya kualitas minyak adalah ketengikan, yaitu proses oksidasi oleh oksigen dari udara terhadap lemak yang mengakibatkan

kan minyak menjadi tidak layak dikonsumsi^[3,4]. Minyak yang rusak akibat oksidasi akan menghasilkan bahan pangan dengan rupa yang kurang menarik dan cita rasa yang tidak enak, serta kurang baik untuk kesehatan^[5].

Pada penelitian ini dilakukan penentuan pengaruh pemanasan terhadap orde reaksi, konstanta reaksi serta energi aktivasi asam lemak miristat, stearat dan oleat yang terdapat dalam minyak kelapa dan kelapa sawit dengan menggunakan alat kromatografi gas. Untuk mempelajari pengaruh medium, diteliti juga kinetika oksidasi berbagai asam itu tanpa adanya medium minyak.

Asam lemak – terdiri dari karbon, hidrogen, dan oksigen – merupakan salah satu komponen penyusun lipid. Asam ini banyak terdapat dalam lemak sederhana dan lemak majemuk. Beberapa asam lemak yang penting dalam ilmu gizi adalah asam palmitat, stearat, linoleat dan oleat^[6].

Asam lemak terbagi dua yaitu asam lemak jenuh dan tak jenuh. Dalam bahan pangan, asam lemak jenuh yang paling banyak ditemukan adalah asam palmitat, yaitu 15% - 50% dari seluruh asam lemak yang ada, sedangkan asam stearat paling banyak pada lemak atau minyak dari biji-bijian. Asam lemak tak jenuh (*unsaturated fatty acid*), didatangkan dari luar tubuh, umumnya tidak dapat disintesa sendiri oleh tubuh. Asam jenis ini biasa dikenal dengan asam lemak esensial, misalnya asam oleat, linoleat, dan arachidonat, yang banyak terdapat pada minyak sayur, minyak jagung, minyak kacang, kedelai, dan alpukat. Asam lemak esensial ini berfungsi untuk membantu proses pertumbuhan, selain itu dapat mempertahankan kesehatan kulit terutama mencegah terjadinya peradangan kulit (dermatitis)^[7].

Asam oleat merupakan asam lemak tak jenuh yang paling banyak dijumpai pada makanan. Seperti lemak daging ayam adalah asam oleat. Margarine merupakan bahan makanan dengan kandungan asam oleat yang tinggi, sekitar 47% total kandungan lemaknya adalah asam oleat^[6].

Trigliserida adalah komponen lipid yang paling banyak terdapat di alam, dan karena sifatnya yang tidak menguap, trigliserida sukar sekali untuk dianalisis secara langsung dengan kromatografi gas. Meskipun demikian keterbatasan pemisahan ini diperbaiki dengan kemudahan pemisahan berbagai ester metil dari asam lemak dengan kromatografi gas. Karena itu, berbagai asam lemak trigliserida dapat dianalisis dengan kromatografi gas melalui pembentukan turunan seperti turunan ester metil. Berbagai asam lemak metil ester diperoleh dari reaksi esterifikasi. Pereaksi yang biasa digunakan untuk reaksi esterifikasi ini adalah boron trifluorida (BF_3) dalam metanol (14%)^[8].

Apabila sifat fisis yang terukur adalah luas kro-

matogram (L) akan berlaku persamaan

$$\ln(L_\infty - L) = -kt + \ln(L_\infty - L_0). \quad (1)$$

Untuk pengukuran dengan kromatografi gas terhadap asam lemak, secara teoritis, pada saat t tak terhingga asam lemak habis terurai membentuk produk (L_∞). Hal itu membuat pers.(1) tersederhanakan menjadi

$$\ln L_t = -kt + \ln L_0. \quad (2)$$

Berdasarkan dugaan bahwa reaksi oksidasi asam lemak merupakan reaksi orde-1 dengan menggunakan pers.(2), orde reaksi dan konstanta laju reaksi dapat ditentukan dengan membuat grafik hubungan antara t (jam) terhadap $\ln L_t$ (luas kromatogram asam lemak saat t). Secara matematis akan diperoleh konstanta reaksi oksidasi asam lemak, $k = -(\text{slope})$ ^[9].

Energi aktivasi untuk dua data temperatur dapat dihitung dengan menggunakan persamaan

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln(k_2/k_1)}{T_2 - T_1}. \quad (3)$$

2 METODOLOGI PENELITIAN

2.1 Bahan

Minyak kelapa dan minyak kelapa sawit tanpa penambah bahan antioksidan, BF_3 dalam metanol, n -hexana.

2.2 Alat

Gelas ukur 100 ml, Gelas ukur 10 ml, tabung reaksi besar, tabung reaksi kecil, cawan porselin, pipet tetes, oven, kromatografi-gas (GC) Hawlett Pacard 5890 Seri II, kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS) Shimadzu QP-5000.

2.3 Cara Kerja

Perlakuan sampel

1. Sebanyak 50 ml, minyak kelapa sawit dipanaskan dalam oven pada suhu 150°C . Lamanya pemanasan minyak kelapa sawit selama 10 jam. Setiap 2 jam sekali sampel minyak diambil sebanyak 1 ml sampai pada sampel yang 10 jam, sehingga didapatkan sampel 1, 2, 3, 4 dan 5. Sampel minyak sebanyak 1 ml tersebut dilakukan proses esterifikasi.
2. Perlakuan yang sama juga dilakukan untuk minyak kelapa sawit yang dipanaskan pada 200°C .
3. Prosedur 1 dan 2 diulang untuk minyak kelapa
4. Prosedur 1 dan 2 diulang untuk campuran asam miristat, stearat dan oleat (tanpa medium)

Proses esterifikasi Sampel minyak sebanyak 1 ml dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan BF_3 dalam metanol 14% sebanyak 2 ml dan *n*-hexana sebanyak 2 ml. Selanjutnya, tabung reaksi ditutup rapat dan dipanaskan di dalam penangas air selama 30 menit sambil dikocok, dan kemudian didinginkan. Hasilnya akan terbentuk dua lapisan yang harus segera dipisahkan. Lapisan atas yang mengandung *n*-hexana dan asam lemak tersebut siap diinjeksikan ke kromatografi-gas.

Analisa sampel Untuk menentukan penurunan kandungan asam lemak sesuai dengan variasi dan lama pemanasan, dilakukan pengukuran dengan kromatografi gas (GC). Sementara untuk menentukan jenis asam lemaknya, dilakukan identifikasi dengan peralatan kromatografi gas spektrometer Massa (GC-MS).

3 HASIL DAN PEMBAHASAN

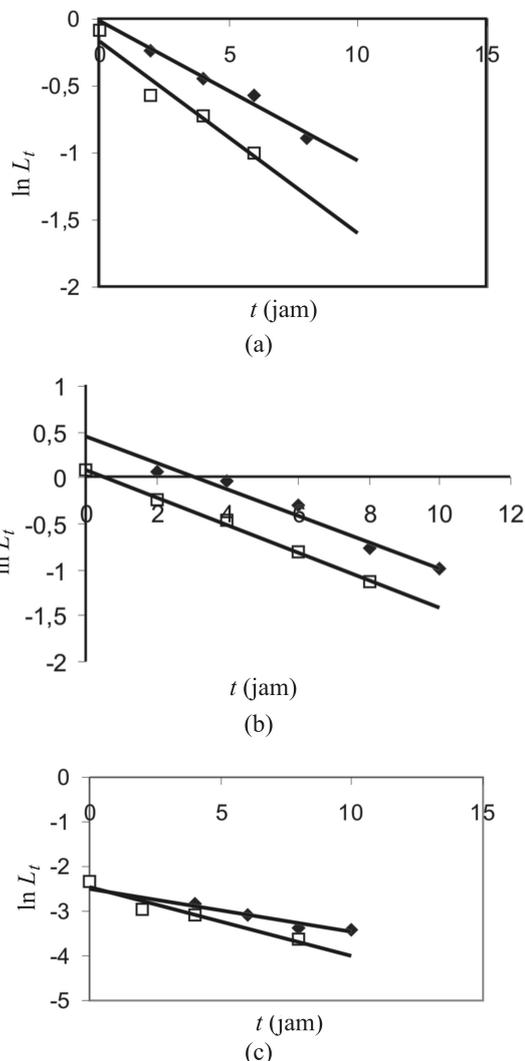
3.1 Kinetika Reaksi Asam Lemak

Hasil kromatogram dari kromatografi gas yang berupa luas area digunakan untuk analisa kinetika reaksi asam miristat, asam stearat, dan asam oleat. Penentuan kinetika reaksi terhadap ketiga asam lemak tersebut dilakukan dengan menggunakan metode integrasi dalam menentukan orde reaksinya. Orde reaksi ketiga jenis asam itu dapat diduga; apakah orde-0, orde-1, orde-2, atau orde-3. Apabila dugaan tepat, akan dihasilkan grafik linier antara luas area kromatogram (L_t) termodifikasi dan waktu (t jam). Dugaan orde reaksi itu dapat dilihat pada Tabel 1.

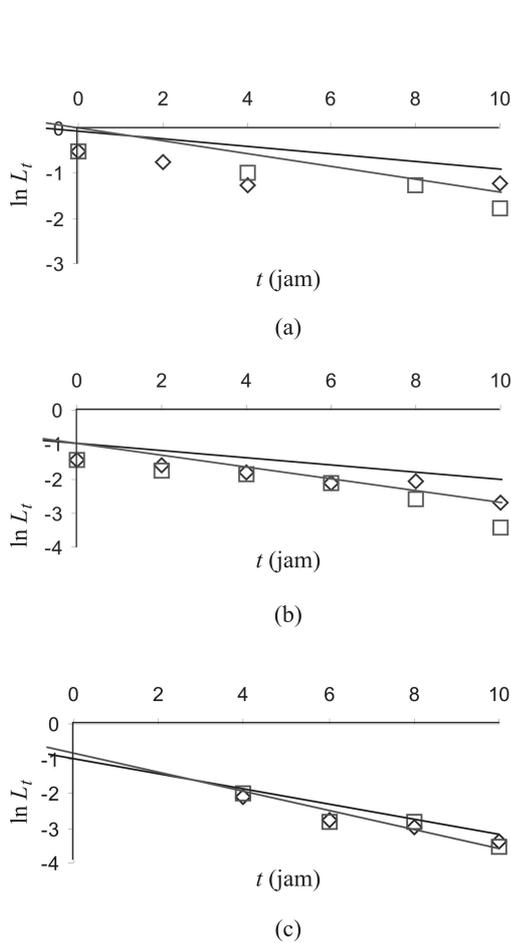
Ternyata dengan melihat nilai regresi asam lemak, orde-1 memberikan hubungan yang lebih linier dibandingkan dengan orde lainnya, baik pada temperatur 150°C maupun 200°C . Karena itu dapat disimpulkan bahwa orde reaksi asam lemak tersebut merupakan orde-1.

Untuk menentukan konstanta laju reaksi (k) untuk asam miristat, asam oleat, dan stearat, dibuat grafik kinetika reaksi orde satu, yaitu grafik hubungan $\ln L_t$ (luas area kromatogram) terhadap waktu (t jam) sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1, 2, dan 3.

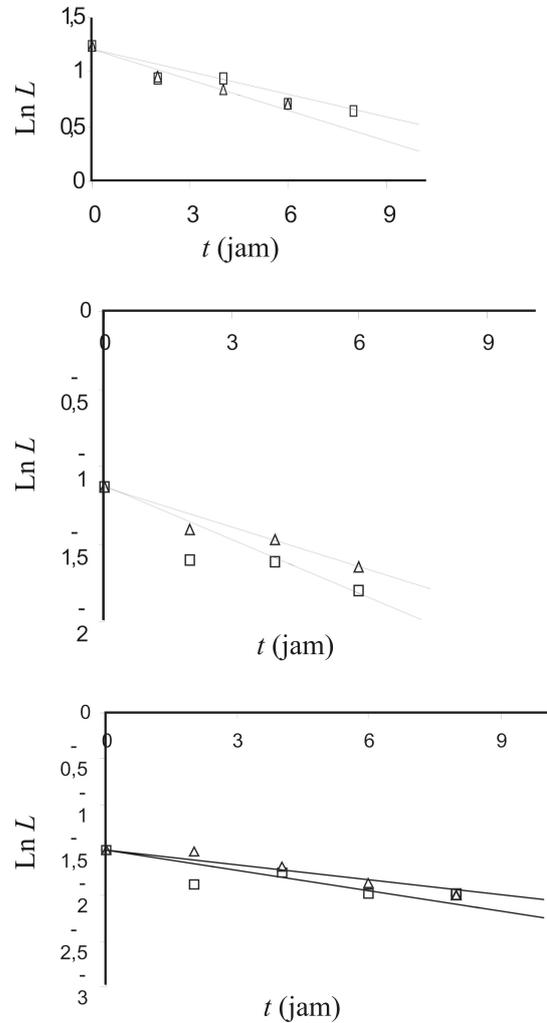
Dari Gambar 1, 2, dan 3 dapat dilihat bahwa pada temperatur 200°C kandungan asam lemak lebih banyak berkurangnya dibandingkan pada temperatur 150°C . Dari gambar grafik $\ln L_t$ terhadap waktu t (jam) untuk asam miristat, asam oleat, dan asam stearat nilai *slope* (konstanta laju reaksi) pada temperatur 200°C juga lebih besar dibandingkan pada temperatur 150°C . Hal itu menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur semakin besar harga konstanta laju reaksi, sehingga reaksi akan berlangsung lebih cepat. Persamaan Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$ menunjukkan



GAMBAR 1: Hubungan antara luas area kromatogram (L_t) terhadap lama pemanasan (t jam) untuk asam (a) miristat (\blacklozenge 150°C ; $Y = -0,1034x - 0,0156$; $r = 0,98483$. \square 200°C ; $Y = -0,1439x - 0,1622$; $r = 0,97507$), (b) oleat (\blacklozenge 150°C ; $Y = -0,1429x + 0,4528$; $r = 0,97928$. \square 200°C ; $Y = -0,1509x + 0,0985$; $r = 0,99851$), dan (c) stearat (\blacklozenge 150°C ; $Y = -0,0988x - 2,4804$; $r = 0,9564$. \square 200°C ; $Y = -0,1430x - 2,4701$; $r = 0,97203$) dalam minyak kelapa sawit



GAMBAR 2: Hubungan antara luas area kromatogram (L_t) terhadap lama pemanasan (t jam) untuk asam (a) **miristat** (◇ 150°C; $Y = -0,1239x - 0,4869$; $r = 0,9501$. □ 200°C; $Y = -0,1801x - 0,4803$; $r = 0,9573$), (b) **oleat** (◇ 150°C; $Y = -0,1125x - 1,4528$; $r = 0,9450$. □ 200°C; $Y = -0,1799x - 1,3132$; $r = 0,9541$), dan (c) **stearat** (◇ 150°C; $Y = -0,2020x - 1,3888$; $r = 0,9695$. □ 200°C; $Y = -0,2285x - 1,2028$; $r = 0,9525$) dalam medium minyak kelapa



GAMBAR 3: Hubungan antara luas area kromatogram (L_t) terhadap lama pemanasan (t jam) untuk asam (a) **miristat** (◇ 150°C; $Y = -0,0846x - 1,19498$; $r = 0,9783$. □ 200°C; $Y = -0,1123x - 1,2920$; $r = 0,9126$), (b) **oleat** (◇ 150°C; $Y = -0,0808x - 1,1713$; $r = 0,9677$. □ 200°C; $Y = -0,1030x - 1,1913$; $r = 0,9429$), dan (c) **stearat** (◇ 150°C; $Y = -0,0621x - 1,4544$; $r = 0,9597$. □ 200°C; $Y = -0,0970x - 1,5458$; $r = 0,9624$) tanpa medium minyak kelapa maupun kelapa sawit

TABEL 1: Regresi penentuan orde reaksi asam miristat, stearat dan oleat (medium minyak kelapa)

Orde Reaksi	Regresi	
	$T = 150^{\circ} \text{ C}$	$T = 200^{\circ} \text{ C}$
Asam Miristat		
0	0,9413	0,9524
1	0,9501	0,9573
2	0,8786	0,8601
3	0,9454	0,9037
Asam Stearat		
0	0,9316	0,9484
1	0,9450	0,9541
2	0,8833	0,8533
3	0,8629	0,8671
Asam Oleat		
0	0,9215	0,9150
1	0,9695	0,9525
2	0,9536	0,9305
3	0,8673	0,8586

bahwa semakin tinggi temperatur, nilai konstanta laju reaksi semakin besar; reaksi akan berlangsung semakin cepat. Hasil selengkapnya mengenai konstanta laju reaksi dapat dilihat pada Tabel 2, 3, dan 4.

TABEL 2: Konstanta laju reaksi (KLR) asam lemak dalam minyak kelapa

Asam Lemak	KLR ($\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)	
	150° C	200° C
Miristat	3,4417	5,0028
Oleat	5,6111	6,3472
Stearat	3,1250	4,9972

3.2 Perbandingan Energi Aktivasi Reaksi Oksidasi Asam Lemak

Energi aktivasi asam miristat, oleat, dan tearat dapat dilihat pada Tabel 5. Dari hasil perhitungan energi aktivasi reaksi oksidasi asam lemak dalam minyak kelapa sawit terlihat bahwa energi aktivasi asam oleat lebih kecil daripada asam miristat maupun asam stearat, hal itu dikarenakan harga konstanta laju reaksi asam oleat lebih besar daripada kedua asam lainnya. Salah satu faktor yang mempengaruhi lajunya reaksi oksidasi adalah derajat ketidakjenuhan lemak^[3]. Asam oleat merupakan asam lemak tak jenuh sehingga tidak

TABEL 3: Konstanta laju reaksi (KLR) asam lemak dalam minyak kelapa sawit

Asam Lemak	KLR ($\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)	
	150° C	200° C
Miristat	2,8714	3,9972
Oleat	3,9703	4,1917
Stearat	2,7447	3,9722

TABEL 4: Konstanta laju reaksi (KLR) asam lemak tanpa medium

Asam Lemak	KLR ($\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)	
	150° C	200° C
Miristat	2,350	3,119
Oleat	2,244	2,861
Stearat	1,725	2,694

membutuhkan energi yang besar untuk teroksidasi dibanding asam miristat maupun asam stearat.

TABEL 5: Energi aktivasi asam miristat, oleat, dan stearat

Asam Lemak	Energi Aktifasi (kJ/mol)		
	Minyak Kelapa	Minyak Sawit	Tanpa Medium
Miristat	12,4427	11,00524	9,41839
oleat	4,1021	1,80534	8,08145
stearat	15,6165	12,29788	14,83138

Asam stearat memiliki energi aktivasi yang lebih besar daripada asam miristat walaupun kedua asam lemak ini sama-sama merupakan asam lemak jenuh; yang membedakan keduanya adalah jumlah atom C di dalam strukturnya. Asam stearat memiliki jumlah atom C 18 sedangkan asam miristat memiliki struktur yang lebih sederhana dibanding asam stearat dengan jumlah atom C-14. Hal itu menyebabkan asam miristat tidak membutuhkan energi aktivasi yang cukup besar untuk teroksidasi dibandingkan asam stearat.

Energi aktivasi sangat dipengaruhi oleh konstanta laju reaksi, semakin besar konstanta laju reaksi semakin kecil energi aktivasinya. Dengan energi aktivasi yang kecil diharapkan reaksi semakin cepat berlangsung. Pengaruh konstanta laju reaksi terhadap energi aktivasi dapat dilihat dari persamaan Arrhenius $k = Ae^{-Ea/RT}$ yang semakin besar nilai konstanta laju reaksi, energi aktivasinya akan semakin kecil^[9].

4 SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa:

1. Reaksi oksidasi asam miristat, asam oleat, dan asam stearat merupakan reaksi orde satu; orde reaksi tak tergantung pada mediumnya.
2. Energi aktivasi asam oleat lebih kecil daripada asam miristat maupun asam stearat, baik dalam medium minyak kelapa, minyak kelapa sawit, maupun tanpa medium. Energi aktivasi asam oleat terkecil pada medium minyak kelapa sawit yaitu 1,80534 kJ/mol

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sudibyo, A. dan Hendarti, 1986, Penelitian Masalah Minyak Makan Asal Kelapa Sawit, *Proyek Penelitian dan Pengembangan Industri Hasil Pertanian*
- [2] Setyawibawa dan Widyastuti, 1992, *Kelapa Sawit; Usaha Budidaya, Pemanfaatan Hasil, dan Aspek Pemasaran*, PT. Penebar Swadaya, Jakarta
- [3] Muchtadi, D., 1993, *Metabolisme Zat Gizi*, Pustaka Sinar Harapan, Jakarta
- [4] Winarno, F.G., 1991, *Kimia Pangan dan Gizi*, Gramedia Pustaka Utama, Jakarta
- [5] Ketaren, 1986, *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*, Universitas Indonesia
- [6] Nursanyoto, H., 1993, *Zat Gizi Utama*, PT. Golden Terayon Press, Jakarta
- [7] Marsetyo, 1991, *Ilmu Gizi (Korelasi Gizi, Kesehatan dan Produktivitas Kerja)*, Rineka Cipta
- [8] Fardiaz, D., 1989, *Kromatografi Gas dalam Analisis Pangan*, Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi IPB, Bogor
- [9] Avery, H.E, 1981, *Basic Reaction Kinetics and Mechanism. Formerly Principal Lecturer in Chemistry*, Lanchester Polytechnics Coventry