

## ANALYSIS OF FREE FATTY ACID ON SOYBEAN OIL USING GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROSCOPY

### *Analisis Kandungan Asam Lemak pada Minyak Kedelai dengan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa*

**Deni Pranowo, M. Muchalal**

*Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta*

#### ABSTRACT

*Research on transesterification of soybean oil with sodium methoxide as the catalyst in methanol has been conducted. Yields of transesterification reaction were analyzed by gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). GC-MS spectrum showed that methyl palmitic, methyl stearic, methyl oleic and methyl linoleic were produced from the reaction. The reaction was done for 90 minutes and gave conversion of 84.53% (b/b).*

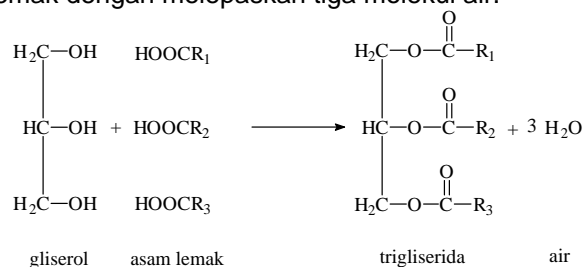
**Keywords:** *transesterification, soybean oil.*

#### PENDAHULUAN

Minyak merupakan salah satu jenis lipida, yaitu lipida netral. Selain lipida netral, terdapat fosfolipida, spingolipida, dan glikolipida. Minyak merupakan salah satu penyusun utama tubuh hewan dan tumbuhan. Minyak yang berasal dari hewan digolongkan sebagai minyak hewani dan biasa disebut sebagai lemak hewani atau disebut lemak saja, sedangkan minyak dari tumbuhan digolongkan sebagai minyak nabati dan disebut sebagai minyak [1]. Minyak dan lemak tidak berbeda dalam bentuk umum trigliseridanya dan hanya berbeda dalam bentuk (wujud), disebut minyak jika berbentuk cair pada suhu kamar dan disebut lemak jika berbentuk padat pada suhu kamar [2].

Minyak merupakan ester dari molekul gliserol dan tiga molekul asam lemak, oleh karena itu disebut juga triasil gliserol atau trigliserida. Asam lemak yang terkandung dalam trigliserida berpengaruh besar terhadap sifat minyak dan merupakan penentu sifat fisika dan sifat kimia minyak. Lemak yang mengandung asam lemak dengan titik lebur rendah biasanya berwujud cair pada suhu kamar, dan lemak yang mengandung asam lemak bertitik lebur tinggi cenderung berwujud setengah padat atau padat pada suhu kamar [3]. Asam-asam lemak yang terikat membentuk trigliserida merupakan asam organik berantai lurus yang biasanya mempunyai atom karbon antara 16 sampai 24 atom per molekul.

Molekul trigliserida merupakan hasil kondensasi satu molekul gliserol dan tiga asam lemak dengan melepaskan tiga molekul air.



Trigliserida yang terkandung dalam minyak merupakan campuran berbagai macam asam lemak dan kecil kemungkinan yang sejenis. Bila ketiga asam lemak yang terdapat pada molekul trigliserida merupakan asam-asam lemak yang sama disebut lemak sederhana (*simple tryglyceride*), sebagai contoh apabila R adalah  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$  maka lemak tersebut dikenal sebagai tristearin, karena lemak tersebut mengandung tiga residu asam stearat. Sedangkan pada trigliserida campuran (*mixed tryglyceride*) terdapat lebih dari satu macam asam lemak. Sebagai contoh  $\beta$ -palmitil- $\alpha,\alpha'$ -disterin dimana R pada posisi  $\alpha$  ( $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ) dan R pada posisi  $\beta$  ( $-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ).

Berdasarkan ada atau tidaknya ikatan rangkap karbon-karbon di dalam asam lemak, dikenal asam lemak tak jenuh dan asam lemak jenuh. Asam lemak tak jenuh adalah asam lemak yang memiliki ikatan rangkap karbon-karbon, sedangkan asam lemak jenuh adalah asam lemak yang tidak mengandung ikatan rangkap pada ikatan antara atom-atom karbon penyusun asam lemak tersebut.

Derajat ketidakjenuhan lemak bergantung pada ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemaknya, dan dapat diketahui dari besarnya angka iod. Makin banyak ikatan rangkap yang terkandung dalam suatu lemak maka angka iod akan semakin besar [4]. Asam-asam lemak tidak jenuh yang mempunyai 18 atom karbon per molekul, yaitu asam oleat, asam linoleat dan asam linolenat. Asam-asam lemak ini mempunyai 1, 2, dan 3 ikatan rangkap dua per molekul. Asam lemak jenuh dari minyak pada umumnya mempunyai rantai lurus monokarboksilat dengan jumlah atom karbon genap misalnya, asam laurat ( $C_{12}$ ), asam miristat ( $C_{14}$ ), asam palmitat ( $C_{16}$ ), dan asam stearat ( $C_{18}$ ).

Kedelai adalah tanaman semusim yang biasa diusahakan pada musim kemarau, karena tanaman kedelai tidak memerlukan air dalam jumlah besar. Secara fisik setiap biji kedelai berbeda dalam hal warna, ukuran, dan bentuk biji dan juga terdapat perbedaan pada komposisi asam lemak dalam kedelai dipengaruhi oleh varietas dan keadaan iklim tempat tumbuh.

Asam lemak dalam kedelai sebagian besar terdiri dari asam lemak esensial yang sangat penting dibutuhkan oleh tubuh. Minyak kedelai dapat digunakan untuk pembuatan minyak goreng serta untuk segala keperluan pangan. Lebih dari 50% produk pangan terbuat dari minyak kedelai, terutama margarine dan shortening. Hampir 90% dari produksi minyak kedelai digunakan di bidang pangan dalam bentuk telah dihidrogenasi, karena minyak kedelai mengandung lebih kurang 85 % asam lemak tak jenuh. Minyak kedelai juga digunakan untuk pembuatan lilin, sabun, semir, insektisida dan lain-lain (Ketaren, 1986). Kadar minyak kedelai relatif rendah dibandingkan dengan jenis kacang-kacangan lainnya dan memiliki kadar protein yang tinggi. Karena hal tersebut kedelai lebih banyak digunakan sebagai sumber protein daripada sebagai sumber minyak.

Asam-asam lemak yang terkandung dalam minyak kedelai disajikan pada tabel 1. Minyak kedelai secara umum memiliki sifat-sifat kimia sebagai berikut: berat jenis ( $25^{\circ}C$ ) 0,916–0,922, indeks bias ( $25^{\circ}C$ ) 1,471–1,475, Angka penyabunan 189–195, angka asam lemak bebas 1,5%, angka asam 0,2–0,6 dan angka iod 189-195 [5].

Komponen penyusun minyak adalah asam-asam lemak dengan kandungan berkisar 94-96%, yang mempunyai pengaruh besar terhadap sifat fisika dan sifat kimianya. Untuk mempelajari minyak yang dipelajari adalah sifat asam-asam lemak penyusunnya. Asam lemak penyusun minyak dapat diperoleh dengan memecah molekul trigliserida melalui reaksi hidrolisis atau melalui reaksi transesterifikasi.

Transesterifikasi minyak kelapa sawit menjadi campuran esternya dengan cara reaksi transesterifikasi menggunakan katalis asam ataupun basa telah dilakukan Morrison [6]. Metoda pemisahan campuran metil ester dilakukan dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan [7]. Esterifikasi dengan metoda Fischer dilakukan dengan menggunakan katalis asam-asam mineral kuat, seperti asam klorida atau asam sulfat [8]. Transesterifikasi minyak tumbuh-tumbuhan di dalam metanol pada ratio molar antara metanol terhadap minyak adalah 6 : 1, menggunakan katalis 0,5%  $NaOCH_3$  pada temperatur  $60^{\circ}C$  dan waktu reaksi 1 jam akan menghasilkan konversi ester secara optimum berkisar 98% dan bila menggunakan ratio molar 3 : 1 maka konversi ester yang diperoleh secara optimum berkisar 76 - 78%. Dengan katalis 1%  $NaOH$  dalam ratio molar 3 : 1, maka konversi ester secara optimum hanya berkisar 60%.

Transesterifikasi minyak tumbuh-tumbuhan dengan menggunakan katalis basa dari logam alkali umumnya dilakukan mendekati titik didih alkoholnya. Namun di dalam [3] dan [9], disebutkan bahwa transesterifikasi berkatalis basa dalam skala besar akan menghasilkan konversi ester secara optimum 90% dalam suhu kamar. Pada saat penambahan katalisator suhu sistem akan naik karena reaksi bersifat eksotermis.

## METODOLOGI

### Bahan dan alat

Penelitian ini menggunakan bahan-bahan utama yaitu minyak kedelai (Happy Salad Oil), metanol p.a (E.Merck), logam natrium p.a (E.Merck), asam sulfat p.a (E.Merck), natrium sulfat anhidrous p.a (E.Merck), petroleum eter p.a (E. Merck), batu didih (E.Merck). Alat yang digunakan untuk menganalisa asam lemak adalah Kromatografi Gas-Spektrometer Massa Shimadzu QP 5000.

### Metode

Transesterifikasi pada penelitian ini dilakukan dengan mereaksikan minyak nabati dengan natrium metoksida. Minyak yang digunakan minyak kedelai. Minyak tersebut direaksikan dengan natrium metoksida dalam media metanol.

Metanol seberat 48,063 g (1,5 mol; BM 32,042) atau 60,7 mL ( $\rho = 0,792$ ) dimasukkan ke dalam labu alas bulat kapasitas 1 L yang dilengkapi pengaduk magnit. Kedalam metanol dimasukkan logam natrium seberat 0,71 g (0,03 mol; BA 23)

sambil dilakukan pengadukan. Setelah semua logam natrium larut di dalam metanol, larutan kemudian didinginkan hingga suhu kamar.

Ke dalam larutan Na-metoksida dimasukkan 333,7 g minyak sedikit demi sedikit, disertai pengadukan. Selang waktu reaksi 30 menit (dimulai dari 30 menit pertama), sampel diambil sebanyak 1/10 berat total sistem reaksi. Sampel yang berupa campuran metil ester dan sisa-sisa reaktan dimasukkan dalam corong pisah kapasitas 125 mL, ditambahkan 25 mL air dan ditambahkan  $H_2SO_4$  secara bertetes-tetes hingga  $pH \pm 4$ . Terbentuk dua lapisan, lapisan organik dan lapisan anorganik dipisahkan. Lapisan anorganik yang masih mengandung ester dan minyak diekstrak dengan 12,5 mL petroleum eter (2 kali). Lapisan organik dijadikan satu. Lapisan organik kemudian dicuci beberapa kali dengan air hingga netral. Kemudian ditambahkan  $Na_2SO_4$  anhidrous secukupnya. Larutan disaring dan pelarut diuapkan dengan evaporator Buchii. Pemisahan campuran metil ester dan minyak sisa reaksi dilakukan dengan distilasi dengan pengurangan tekanan.

Campuran metil ester dianalisis dengan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa Shimadzu QP-5000 dengan kondisi: jenis pengion EI (elektron impact) 70 eV, kolom DB-1, panjang 30 meter, temperatur kolom  $80^\circ - 250^\circ C$ , laju kenaikan temperatur  $10^\circ C/menit$ , temperatur injektor  $270^\circ C$ , temperatur detektor  $280^\circ C$ , gas pembawa helium, laju alir 40 mL/menit.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

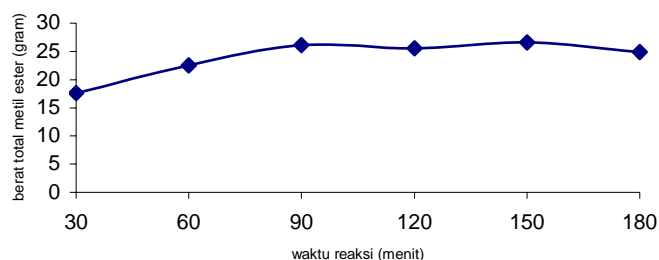
Minyak nabati memiliki komposisi asam lemak yang berbeda tergantung jenis tumbuhan sumber minyak tersebut. Perbedaan komposisi asam lemak dalam minyak dapat dipelajari dengan memecah molekul trigliserida dalam minyak menjadi ester dari asam-asam lemak penyusun trigliserida melalui reaksi transesterifikasi. Minyak kedelai memiliki komponen utama berupa asam linoleat ( $C_{18:2}$ ) sebanyak 48-58%. Hasil reaksi transesterifikasi minyak kedelai dengan katalis natrium metoksida

dalam media metanol pada berbagai waktu reaksi disajikan pada grafik Gambar 1.

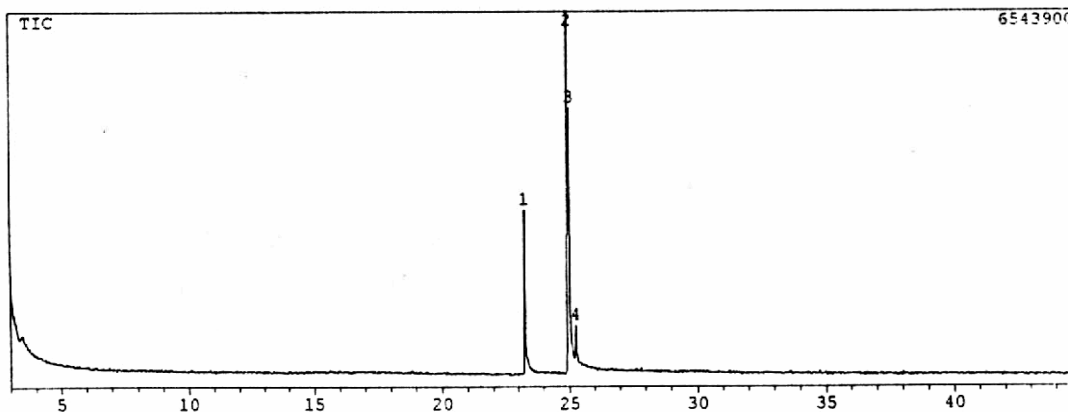
Semakin lama waktu reaksi, berat ester yang dihasilkan cenderung semakin bertambah dan minyak yang tersisa semakin sedikit. Pertambahan berat ester terlihat tidak mencolok untuk setelah waktu reaksi 90 menit. Reaksi mulai berjalan lambat setelah 90 menit yang dapat dilihat dari pertambahan berat ester yang dihasilkan tidak lagi bertambah secara mencolok pada waktu reaksi 120 menit. Pada waktu reaksi 90 menit konsentrasi reaktan sudah sangat kecil sehingga tumbukan antara molekul ion metoksida dengan molekul minyak tidak efektif menghasilkan metil ester.

Selain ester sebagai hasil reaksi transesterifikasi pada akhir reaksi masih terdapat sisa reaktan. Sisa reaktan memiliki volatilitas yang rendah yang tertinggal pada saat distilasi dengan pengurangan tekanan. Ditinjau dari volatilitas semua reaktan yang digunakan yang memiliki volatilitas paling besar adalah minyak, berarti sisa reaktan adalah minyak. Untuk gliserol, asam karboksilat dan sabun sebagai hasil samping reaksi transesterifikasi larut dalam air.

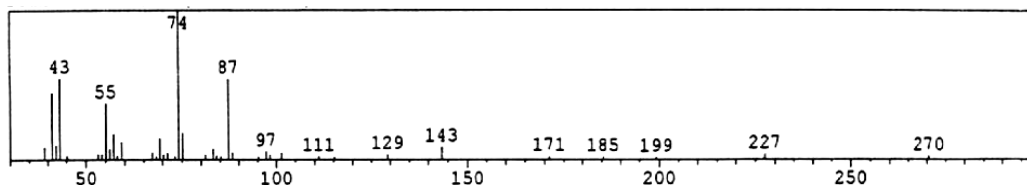
Hasil transesterifikasi tidak dapat mencapai hasil yang optimum dimungkinkan karena terbentuknya NaOH yang larut dalam air. NaOH terjadi dari reaksi redoks antara molekul air dan logam Na pada saat pembuatan larutan Na-metanolat, dimana kemungkinan metanol masih mengandung air. Selain itu minyak yang mengandung air juga dapat menyebabkan berkurangnya konsentrasi Na-metanolat, karena ion  $Na^+$  pada Na-metanolat akan ditarik oleh molekul  $H_2O$  membentuk NaOH dan metanol. Hal ini dikarenakan reaktivitas yang berbeda antara  $H_2O$  dan  $CH_3OH$ . Reaktivitas molekul  $H_2O$  lebih kuat terhadap Na maupun K dibandingkan  $CH_3OH$  [1]. Berkurangnya jumlah atau konsentrasi Na-metanolat menyebabkan berkurangnya jumlah reaksi yang terjadi sehingga jumlah metil ester yang terbentuk tidak bertambah.



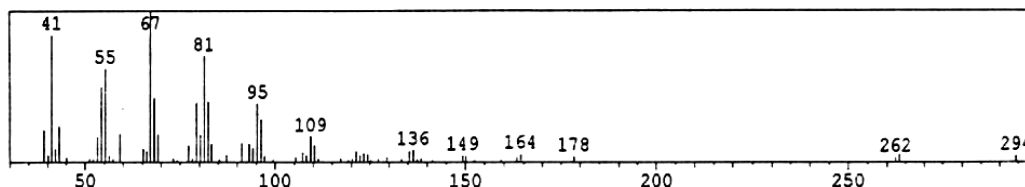
**Gambar 1** Berat metil ester hasil reaksi transesterifikasi minyak kedelai pada berbagai waktu reaksi



Gambar 2 Kromatogram GC-MS campuran metil ester minyak kedelai



Gambar 3 Spektra massa GC-MS metil palmitat minyak kedelai fraksi 1



Gambar 4 Spektra massa GC-MS metil palmitat minyak kedelai fraksi 2

Untuk menganalisis macam atau jenis senyawa dari setiap puncak kromatogram di atas digunakan kromatografi gas-spektroskopi massa Shimadzu. Hasil berupa kromatogram dengan puncak sejumlah empat buah dan spektra yang dihasilkan menunjukkan empat senyawa metil ester yang berbeda (Gambar 2).

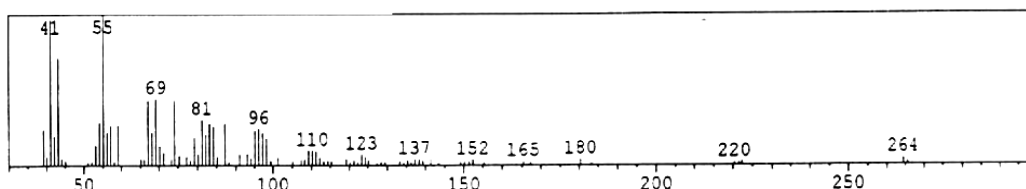
Empat puncak di atas ternyata merupakan empat senyawa metil ester, berturut-turut adalah metil palmitat, metil linoleat, metil oleat dan metil stearat. Kesimpulan ini diperoleh dari interpretasi spektra massa keempat puncak di atas. Spektra massa masing-masing puncak adalah seperti diterangkan sebagai berikut :

a. Puncak ke-1 (Gambar 3)

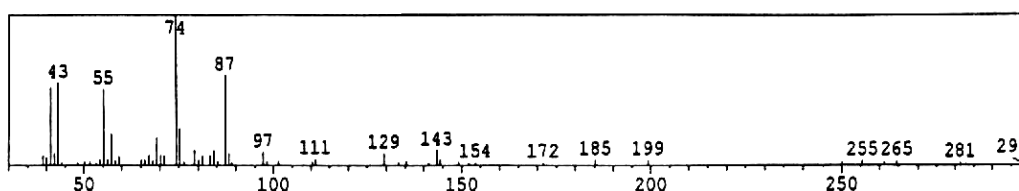
Spektra menunjukkan spektra massa metil palmitat yaitu munculnya puncak dasar  $m/z = 74$ , muncul serapan untuk ion hasil pemecahan  $\alpha$  dan  $\beta$ , serapan untuk ion pecahan rantai alkana  $C_nH_{2n-1}$  dan  $C_nH_{2n+1}$  serta muncul pula serapan ion molekuler  $M^+$  pada  $m/z = 270$ , sehingga dapat disimpulkan spektra di atas adalah spektra metil palmitat.

b. Puncak ke-2 (Gambar 4)

Serapan 41 juga memiliki kelimpahan yang cukup besar yaitu lepasnya ion propil pada ujung rantai alkil. Adanya dua ikatan rangkap ditunjukkan adanya serapan ion  $C_nH_{2n-3}$  pada  $m/z = 53, 67, 81, \dots, 151$ . Serapan dari pemecahan  $\beta$  muncul dengan limpahan yang kecil, pemecahan  $\alpha$   $m/z 59$  dan  $263$  cukup besar.



Gambar 5 Spektra massa GC-MS metil palmitat minyak kedelai fraksi 3

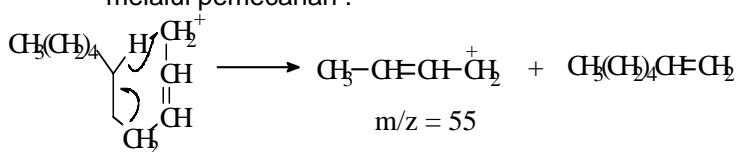


Gambar 6 Spektra massa GC-MS metil palmitat minyak kedelai fraksi 4

Dari serapan-serapan tersebut dan juga serapan ion molekuler  $M^+$  pada  $m/z = 294$  menunjukkan pemecahan dari molekul metil linoleat. Jadi puncak ke-2 adalah puncak dari metil linoleat.

c. Puncak ke-3 (Gambar 5)

Metil oleat memiliki berat molekul 296 dan memiliki satu ikatan rangkap pada posisi  $C_9$  sehingga disebut pula asam 9-(Z)-oktadekanoat metil ester. Puncak dasar muncul pada  $m/z = 55$  melalui pemecahan :



Serapan pada  $m/z = 41, 55, 69, \dots, 153$  merupakan limpahan ion  $C_nH_{2n-1}^+$  yang menunjukkan adanya ikatan rangkap dua atau gugus olefin. Serapan 74 memiliki limpahan kecil dan limpahan 59 dan 365 merupakan limpahan ion hasil pemecahan  $\alpha$ . Ion molekuler tidak muncul namun muncul ion  $M\text{-OCH}_3$  ( $M\text{-31}$ ) yaitu pada  $m/z = 265$ .

Serapan-serapan pada spektra di atas menunjukkan limpahan ion hasil pemecahan molekul metil oleat, sehingga puncak ke-3 merupakan puncak dari metil oleat.

d. Puncak ke-1 (Gambar 6)

Spektra yang ditunjukkan gambar 6 sama dengan spektra massa metil stearat dari minyak kelapa sawit ditambah dengan munculnya serapan pada  $m/z = 154, 172, 281,$  dan  $283$  yang masing-masing merupakan serapan dari ion  $C_nH_{2n-1}^+$ , ion  $(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3^+$  dan  $(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3^+$ . Serapan untuk ion molekuler muncul pada  $m/z = 298$ . Dari serapan-serapan ini dapat disimpulkan metil stearat merupakan molekul awal yang terpecah menjadi ion dan menghasilkan serapan pada spektra massa ini.

**KESIMPULAN**

Transesterifikasi minyak kedelai pada penelitian ini menghasilkan ester-ester metil palmitat, metil stearat, metil oleat, dan metil linoleat sehingga asam-asam lemak yang terkandung di dalam minyak kedelai adalah asam palmitat, asam stearat, asam oleat, dan asam linoleat. Reaksi transesterifikasi minyak kedelai pada suhu kamar berlangsung maksimum pada 90 menit dengan konversi 84,53% (b/b)

**DAFTAR PUSTAKA**

1. Fessenden, R. J., dan Fessenden, J. S., 1986, *Organic Chemistry*, diterjemahkan oleh Pudjo Atmoko, A. H., dan N. M. Surdia, 1992, *Kimia Organik*, jilid II, Erlangga, Jakarta

2. Ketaren, S., 1986, *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak*, edisi I, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta
3. Markley, K. S., 1947, *Fatty Acid*, 1<sup>st</sup>, Interscience Publishers, Inc., New York
4. Hilditch, T.P., 1949, *Industrial Chemistry of Fats and Waxes*, 3<sup>rd</sup> edition, Bailliere, Tindall and Cox, London
5. Allen, J. C. and Hamilton, R. J., 1983, *Rancidity in Food*, Applied Science Publishers LTD, England
6. Morrison, R. I., and Boyd, R. N., 1981, *Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edition, university Publication, Taiwan
7. Furniss, B. S., Hannford, A.J., Smith, P. W. G., and Rogers, T. A., 1978, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> edition, The English Language Book Society and Longman, London
8. Allinger, N. L., Cava, M., De Jongh, D. C., Johnson, C., Lebel, N. A., and Stevens, C. L., 1976., *Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, Worth Publishers, Inc., New York
9. Eckey, E. W., 1954, *Vegetable Fat and Oil*, Reinhold Publishing Corporation, New York