

SINTESIS XILITOL POLIESTER MENGGUNAKAN DESTILAT ASAM LEMAK MINYAK SAWIT

[Synthesis of Xylitol-Polyester from Palm Fatty Acid Distillate(PFAD)]

Suhardi ¹⁾, Tranggono ¹⁾, dan Amanda Hardiyani SN ²⁾

¹⁾ Staf pengajar Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gajah Mada – Yogyakarta Jl. Sosio Yustisia Bulaksumur Yogyakarta 55281

²⁾ Alumni Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gajah Mada – Yogyakarta Jl. Sosio Yustisia Bulaksumur Yogyakarta 55281

Diterima 23 November 2001 /Disetujui 28 April 2003

ABSTRACT

This study of xylitol-polyester synthesis was carried out using palm fatty acid distillate as the a source fatty acids. The objective of this study was to obtain the optimum condition with regard to reaction kinetis during synthesis. In the experiment, temperatures were varied at 110, 120, 130, 140 and 150°C; while during reactions samples were drawn at 0, 3, 6, 9 and 12 hours for determination of hydroxil value. Results showed that the optimum condition for synthesis was found at $145 \pm 2.5^\circ\text{C}$ for 3.5 ± 0.5 hours. It was noted, that the reaction was reversible, first order with the activation energy 4475.57 cal/mol for synthesis and 4499.21 cal/mol for hydrolisis.

Key words : Xylitol-polyester, palm fatty acid distillate.

PENDAHULUAN

Dewasa ini pada kelompok masyarakat menengah ke atas di Indonesia terdapat kecenderungan penurunan konsumsi karbohidrat dan peningkatan konsumsi lemak dan protein. Meskipun di satu pihak lemak dapat memberikan cita rasa enak, namun di lain pihak konsumsi yang berlebihan dapat mengakibatkan masalah kesehatan seperti penyakit jantung koroner, atherosklerosis dan obesitas. Akhir-akhir ini penyakit jantung koroner merupakan salah satu penyebab kematian tertinggi di Indonesia. Produk pengganti lemak (*fat replacer*) dengan sifat-sifat fungsional seperti lemak namun berkalori rendah, telah diproduksi secara komersial yaitu berupa sukrosa poliester (SPE) dengan nama perdagangan olestra (Giese, 1996).

Untuk mengurangi nilai kalori lemak dan mempertahankan sifat fungsional serta fisiknya adalah dengan mengubahnya menjadi ester asam lemak dari gula atau dari gula alkohol dengan nilai absorpsi dan nilai cerna yang rendah. Sintesis konvensional dari SPE telah banyak dibahas oleh banyak kelompok peneliti (Feuge et al., 1970;; Rizzi dan Taylor, 1976, 1978; Jandacek dan Webb, 1978; Jandacek et al., 1990; Akoh, C.C. 1994).

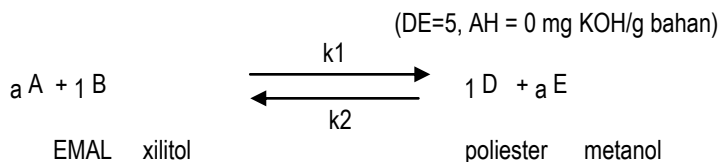
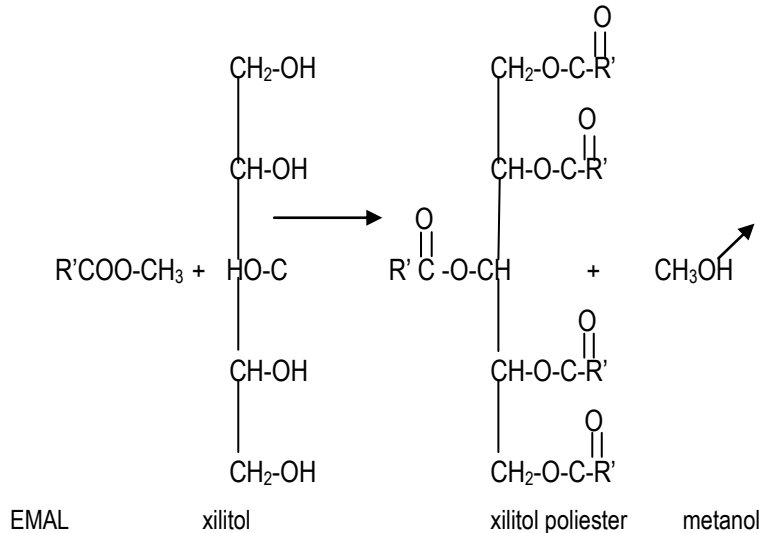
Indonesia merupakan penghasil minyak kelapa sawit terbesar kedua setelah Malaysia. Pada proses pemurnian minyak kelapa sawit kasar (CPO= crude palm oil) umumnya digunakan metode fisik menghasilkan produk utama berupa minyak sawit murni dan hasil samping berupa destilat asam lemak minyak sawit (DALMS). Oleh

karena komponen utama DALMS adalah asam-asam lemak maka dapat digunakan untuk pembuatan ester metil asam lemak (EMAL). Kondisi optimum pembuatan EMAL dari DALMS dengan katalis asam sulfat telah dilaporkan baik yang ditentukan dengan metode respon permukaan (Tranggono et al., 1998a) maupun dengan tinjauan kinetik (Tranggono et al., 1998b).

Selanjutnya Tranggono et al., (2000) berhasil mensintesis sorbitol poliester melalui reaksi transesterifikasi dengan metode satu tahap bebas solven dari sorbitol dan EMAL yang dibuat dari DALMS. Dengan analisis respon permukaan ditemukan kondisi optimum yaitu rasio molar EMAL : sorbitol = 10,01 :1, suhu $138,4^\circ\text{C}$ dan waktu reaksi 6 jam 20 menit diperoleh nilai konversi 78,32%. Sorbitol poliester ini dapat digunakan sebagai pengemulsi untuk jenis emulsi air dalam minyak dan sulit dicerna (Tranggono et al., 2000).

Pembentukan xilitol poliester dengan bahan dasar xilitol sebagai poliolnya dan DALMS sebagai sumber asam lemaknya pernah dilakukan disertai optimasi menggunakan analisis respon permukaan (Hastuti, 1999), namun optimasi dengan menggunakan pendekatan kinetika reaksi sampai sejauh ini tampaknya belum pernah dilakukan. Oleh karenanya telah dilakukan penelitian sintesis xilitol poliester dari DALMS berdasarkan pendekatan kinetika reaksi antara EMAL dan xilitol dengan variasi suhu dan lama waktu reaksi.

Reaksi pembentukan xilitol poliester adalah sebagai berikut :



$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[D][E]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1'[B] + k_2[D][E]$$

jika B_0 = angka hidroksil xilitol mula-mula

B = angka hidroksil xilitol akhir

Maka D (hasil) = $(B_0 - B)$, dengan $A \gg \gg$

Persamaan diubah menjadi :

$$\frac{dB}{dt} = -k_1'B + k_2'(B_0 - B)^2 = \frac{dB}{dt} = (-k_a B + k_b(B_0 - B)^2)$$

jika $k_b = 0$, maka reaksinya ke arah kanan, orde 1

$k_b \neq 0$, maka reaksinya ke arah kanan dan kiri, orde 1

METODOLOGI

Bahan dan alat

DALMS diperoleh dari PT. Inti Boga Sejahtera Jakarta, sedangkan xilitol diperoleh dari PT. Sama Patria Pasific, Sidoarjo, Jawa Timur. Standar asam lemak palmitat, oleat dan linoleat dari Sigma Co. St Louis, MO, USA, sedangkan reagen yang digunakan berkualitas analitik.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebuah reaktor yang dilengkapi dengan pemanas dan kontrol suhu, pengaduk, pendingin balik dan pompa vakum.

Metode

Pembuatan ester metil asam lemak (EMAL)

EMAL dibuat dengan memanaskan 750 g DALMS sampai suhu 70°C. Sementara itu dipersiapkan 0,5%

H₂SO₄ (b/b) terhadap jumlah DALMS dan metanol, kemudian dicampurkan ke dalam 250 ml metanol dan dimasukkan ke dalam reaktor. Reaksi berlangsung pada suhu 80°C selama 1 jam. Perbandingan DALMS dan metanol yang dipakai adalah 1:3 (b/v). EMAL kemudian dilakukan pemisahan menggunakan corong pisah untuk menghilangkan bagian bawah hasil pemisahan yang mengandung asam dan air.

Pembuatan xilitol poliester

EMAL dipanaskan 35-40°C dalam reaktor kemudian ditambahkan KOH yang dilarutkan dalam metanol. Selanjutnya xilitol dimasukkan dan dilakukan pengadukan terus supaya homogen. Campuran dalam reaktor yang dilengkapi pemanas, pengaduk, pengatur suhu dan pompa vakum suhu dipertahankan 80°C, dan mulai diberikan penghampaan terputus untuk menghilangkan metanol dari campuran reaksi. Suhu baru dinaikkan setelah buih metanol habis. Suhu reaksi pada penelitian ini adalah 100, 120, 130, 140 dan 150°C. Setelah tercapai suhu reaksi yang dikehendaki pemanasan dipertahankan selama 2 jam.

Selanjutnya dimasukkan katalis K₂CO₃ ke dalam campuran reaksi dan pemanasan dilanjutkan sampai 12 jam dan setiap 3 jam diambil sampel untuk analisis angka hidroksil. Katalis K₂CO₃ digunakan untuk membentuk cairan yang homogen, karena terbentuk ion serupa ion suktrat yang mengkatalisis sintesis sukrosa ester. Dalam reaksi sintesis xilitol poliester ini, katalis diharapkan dapat membentuk suatu senyawa antara yang kemudian bereaksi membentuk zat yang diinginkan (Keenan, et al., 1992). Angka hidroksil menunjukkan gugus hidroksil dari xilitol yang tidak bereaksi sempurna membentuk poliester dengan asam lemak dari EMAL.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengamatan analisis angka hidroksil pada berbagai suhu reaksi pada sintesis xilitol poliester dari DALMS dan xilitol disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Rata-rata angka hidroksil xilitol poliester pada berbagai suhu.

Suhu °C Waktu (jam)	Angka hidroksil (mg KOH/g bahan)				
	110	120	130	140	150
0	97,16	97,16	97,16	97,16	97,16
3	81,76	83,90	80,85	86,48	79,25
6	70,16	57,94	77,65	60,54	64,68
9	63,08	72,25	75,87	77,95	66,85
12	76,66	43,58	75,13	51,08	54,80
14	80,92	74,12	62,80	72,45	52,45

Penentuan daerah proses yang menghasilkan rendemen terbesar didekati menggunakan metode matematis-kinetis, dengan menentukan konstanta kecepatan reaksi (k). Dari data angka hidroksil yang diperoleh, dilakukan percobaan penghitungan menggunakan reaksi orde satu arah reaksi ke kanan dan reaksi orde satu ke kiri dan ke kanan, dan tidak dilakukan perhitungan untuk persamaan reaksi orde dua, karena angka hidroksil yang dihasilkan pada berbagai suhu memberikan pola naik dan turun sehingga dapat diasumsikan reaksi sintesis xilitol poliester merupakan reaksi orde satu.

Reaksi orde satu ke kanan

Pada tipe reaksi untuk orde satu ke kanan, data angka hidroksil yang diperoleh disebut sebagai B data, dan kemudian B data tersebut diubah menjadi bentuk ln B data. ln B data yang diperoleh dibuat persamaan regresi linier dengan waktu (t) sehingga diperoleh persamaan $\ln B = -k_a \cdot t$. Nilai b yang diperoleh dari persamaan selanjutnya disebut $-k_a$, dan selanjutnya dicari nilai B hitung melalui persamaan $B_h = e^{-k_a \cdot t} \times e^a$. B hasil hitung dibandingkan dengan B data, dan kemudian ditentukan ralatnya melalui persamaan :

$$\text{Ralat} = \frac{B \text{ data} - B \text{ hitung}}{B \text{ data}} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

Nilai k yang diperoleh dari persamaan garis atau slope garis yang diperoleh ($-k_a$) merupakan konstanta kecepatan reaksi yang dicari pada orde reaksi 1 ke kanan. Ralat yang diperoleh digunakan untuk membandingkan apakah persamaan yang digunakan untuk mencari konstanta kecepatan reaksi tersebut sudah tepat. Apabila ralat dari perhitungan tersebut masih terlalu besar menunjukkan bahwa orde reaksi yang digunakan belum tepat sehingga harus digunakan tipe dan orde reaksi yang lainnya. Ralat yang diperoleh dari hasil perhitungan pada orde reaksi ke kanan diperlihatkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Ralat pada tipe reaksi orde satu ke kanan

Suhu °C	110	120	130	140	150	Ralat rata-rata
Ralat orde I kekanan (%)	25,16	46,49	38,38	57,71	34,42	40,52

Ralat yang diperoleh ternyata mempunyai rata-rata sebesar 40,52%, sedangkan batas ralat yang masih dapat diterima sebesar 20%. Setelah ralat orde satu ke kanan dianggap terlalu besar, maka dicoba untuk menggunakan persamaan pada orde reaksi satu ke kanan dan ke kiri (dapat balik).

Orde reaksi satu ke kanan dan ke kiri

Pada perhitungan menggunakan metode ini, mula-mula dilakukan percobaan nilai k_1 dan k_2 untuk persamaan :

$$B = ((B_0 - (k_1 \times B_0 / k_1 + k_2)) \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}) + (k_1 \times B_0 / k_1 + k_2) \dots \dots \dots (2)$$

dengan B_0 = angka hidroksil pada saat jam ke-0

k_1 = konstanta kecepatan reaksi 1 (ke kanan)

k_2 = konstanta kecepatan reaksi 1 (ke kiri)

Hasil ralat dari perhitungan tersebut tertera pada Tabel 3. Dari tabel tersebut dapat diketahui harga ralat masing-masing suhu, dan ralat rata-rata sebesar 14,17%. Dari ralat yang dihasilkan ternyata lebih kecil dibandingkan ralat yang dihasilkan pada orde satu ke kanan. Berdasarkan ralat tersebut, maka digunakan nilai konstanta kecepatan reaksi (k) sintesis xilitol poliester adalah reaksi orde satu dengan dua arah, ke kiri dan ke kanan. Semakin cepat reaksi maka harga k semakin besar dan semakin lambat reaksi maka harga k juga akan semakin kecil (Keenan et al., 1992).

Tabel 3. Ralat reaksi Orde Satu ke kiri dan kanan disertai nilai k_1 dan k_2

Suhu °C	110	120	130	140	150	Ralat rata-rata (%)
Nilai k_1, k_2						
k_1	0,144	0,233	0,1	0,044	2,68	
k_2	0,245	0,300	0,33	0,107	3,13	
Ralat (%)	18,905	14,055	8,4155	8,797	20,68	14,17

Dengan data k_1 dan k_2 hasil percobaan dilakukan perhitungan energi aktivasi sintesis xilitol poliester. Nilai k_1 dan k_2 diubah dalam bentuk $\ln$ (logaritma natural). Nilai k ini diplot pada grafik sebagai fungsi dari $1/T$. Slope yang diperoleh dinyatakan sebagai $-E_a/R$, sehingga bisa ditentukan energi aktivasinya dari perkalian nilai slope (b) dengan R (konstanta ketetapan gas) sebesar 1,98588 kal/mol K.

reaksi pembentukan ester dimetil fumarat memerlukan energi aktivasi sebesar 26.500 kal/mol.

Untuk reaksi reversibel, energi yang dibebaskan dalam suatu reaksi eksoterm sama besar dengan energi yang diserap dalam reaksi endoterm. Energi reaksi (ΔE) sama dengan selisih antara energi-energi pengaktifan dari reaksi yang berlawanan, artinya $\Delta E = E_a - E_a'$ (Keenan et al., 1989). Pada reaksi sintesis xilitol poliester ini, energi reaksi yang digunakan sebesar 23,63197 kal/mol yang merupakan selisih nilai E_a pada reaksi ke kiri dan E_a pada reaksi ke kanan.

Setelah diketahui nilai k_1 dan k_2 pada masing-masing suhu, nilai k_1 dan k_2 yang diperoleh diubah menjadi bentuk $\ln$. Nilai k_1 dan k_2 dalam bentuk $\ln$ ini kemudian dibuat persamaan garis dengan $1/T$ memenuhi persamaan $\ln k_1 = b_1(1/T) + a_1$ dan $\ln k_2 = b_2(1/T) + a_2$. Dari perhitungan diperoleh persamaan :

$$\ln k_1 = -2243,255 (1/T) + 3,11908 \dots \dots \dots (3)$$

$$\ln k_2 = -2255,043(1/T) + 3,745 \dots \dots \dots (4)$$

Dari persamaan tersebut dicari nilai k_1 dan k_2 untuk berbagai variasi suhu melalui persamaan 3 dan 4 yang telah diubah menjadi bentuk anti- $\ln$, menjadi :

$$k_1 = e^{3,11908} \times e^{(-2243,255 \times 1/T)} \dots \dots \dots (5)$$

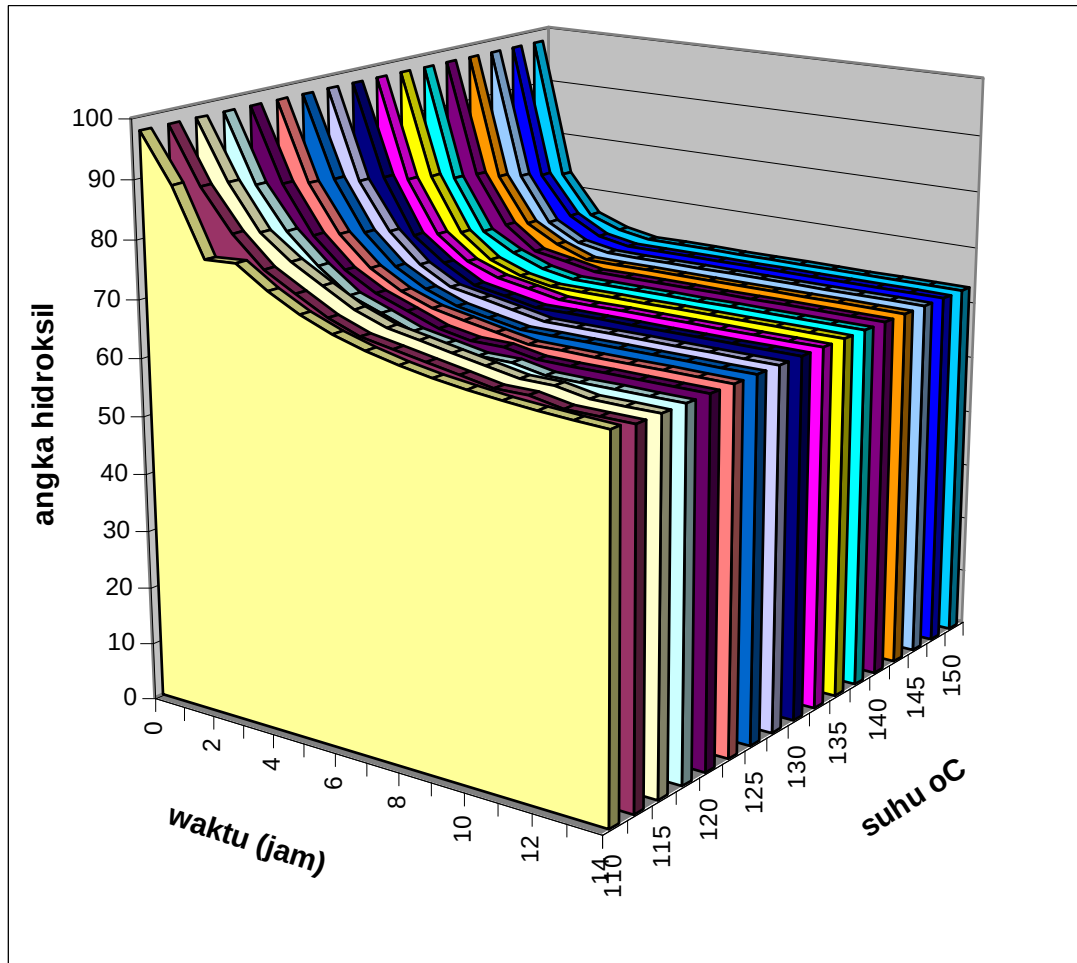
$$k_2 = e^{3,745} \times e^{(-2255,043 \times 1/T)} \dots \dots \dots (6)$$

Nilai E_a (energi aktivasi) yang diperoleh dari perhitungan sebesar 4475,578 kal/mol pada reaksi yang ke arah kanan (E_{a1}) dan 4499,21 kal/mol untuk reaksi yang ke arah kiri (E_{a2}), dengan nilai slope sebesar -2269,3. Besarnya energi tersebut relatif rendah untuk sebuah reaksi esterifikasi, karena menurut Agra (1992) Variasi suhu yang digunakan adalah 110 sampai 150°C, dengan beda antar suhu 2,5°C. Setelah diperoleh berbagai nilai k_1 dan k_2 pada berbagai variasi suhu; nilai k_1, k_2 , suhu

yang diperoleh dimasukkan kembali ke persamaan 2 sehingga diperoleh B hitung (angka hidroksil) untuk berbagai variasi suhu dan waktu. Dari persamaan 2, faktor yang tidak diketahui adalah t atau waktu, dan dalam perhitungan untuk mencari B hitung dilakukan juga variasi

waktu, yaitu 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; dan seterusnya sampai 14 jam.

Setelah diperoleh B hitung, maka angka hasil perhitungan tersebut diplot menjadi bentuk grafik yang dapat menunjukkan daerah optimum reaksi sintesis xilitol poliester seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Perubahan angka hidroksil selama sintesis xilitol poliester pada berbagai suhu dan waktu, berdasarkan perhitungan kinetika reaksi.

Daerah optimum ditunjukkan dengan grafik yang mengalami penurunan paling tajam di antara semua data pada grafik. Daerah optimum ini ditunjukkan dengan angka hidroksil yang terkecil yang dapat dicapai. Pada grafik, daerah tercapainya angka hidroksil terkecil berkisar pada angka hidroksil sebesar 63. Pada Gambar 1, dapat diketahui bahwa daerah tersebut berada pada suhu $145^{\circ}\text{C} \pm 2,5^{\circ}\text{C}$ dan pada jam ke-3,5 $\pm 0,5$. Pertimbangan pemilihan suhu dan waktu tersebut berdasarkan efisiensi penggunaan energi dalam skala industri, sebab pada skala industri dibutuhkan proses untuk menghasilkan produk dalam jumlah besar dengan penggunaan energi yang

sedikit. Pada suhu 150°C juga diperoleh nilai angka hidroksil 63 pada waktu yang lebih singkat. Suhu 150°C ini tidak digunakan sebagai kisaran daerah optimal sintesis xilitol poliester karena pada suhu tersebut dikhawatirkan proses sintesis tidak berjalan baik mengingat bahan yang digunakan merupakan salah satu jenis karbohidrat, dan karbohidrat mudah mengalami karamelisasi pada suhu tinggi.

KESIMPULAN

Reaksi esterifikasi sintesis xilitol poliester termasuk reaksi orde satu dengan dua arah, ke kanan dan ke kiri. Daerah optimal sintesis xilitol poliester berdasarkan kinetika reaksi orde satu terletak pada suhu $145^{\circ}\text{C} \pm 2,5^{\circ}\text{C}$ dan waktu $3,5 \text{ jam} \pm 0,5 \text{ jam}$. Energi aktivasi dalam sintesis xilitol poliester untuk reaksi ke arah kanan sebesar $4475,578 \text{ kJ/mol}$ dan untuk reaksi ke arah kiri sebesar $4499,21 \text{ kJ/mol}$. Kecenderungan reaksi bergeser ke arah kanan, karena energi aktivasi reaksi yang menuju kanan lebih kecil dibandingkan dengan reaksi yang menuju ke kiri.

DAFTAR PUSTAKA

- Agra, S.W. 1992.** Kinetika dan katalisis. Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Akoh, C.C. 1994.** Synthesis of carbohydrate fatty acid polyester, dalam Akoh, C.C, dan Swanson, B.G. (ed.), Carbohydrate polyester as fat substitutes. pp. 19-35. Marcell Dekker Inc., New York.
- Feuge, R.O., H.J. Zeringue, Jr., T.J. Weiss, and M. Brown. 1970.** Preparation of sucrose esters by interesterification. J. Am. Oil Chem. Soc. 47 : 56
- Giese, J. 1996.** Olestra : Properties, regulatory concerns and applications. Food Technol. 50: 130-131
- Hastuti, S. 1999.** Penentuan kondisi optimum pembuatan dan karakterisasi xilitol poliester. Tesis S2. Program Pasca Sarjana UGM, Yogyakarta (Tidak dipublikasikan).
- Jandacek, R.J., and M.R. Webb, 1978.** Physical Properties of Pure Sucrose Octaester. Chem. Phys. Lipids. 22:163.
- Jandacek, R.J., M.M. Ramirez and J.R. Crouse. 1990.** Effects of partial replacement of dietary fat by olestra on dietary cholesterol absorption in man. Metabolism 39: 848-852.
- Keenan, C.W., D.C. Kleinfelter, and J.H. Wood, 1992.** Kimia untuk Universitas, (Diterjemahkan oleh A.H. Pudjaatmaka). Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Rizzi, G.P., and H.M. Taylor, 1976.** Synthesis of higher polyol fatty acid polyester, dalam Chung, Ha-Yull, Park, Jiyong., Kim, Jung-Han., dan Kong, Un-Yong., 1996, Preparation of sorbitol fatty acid polyesters, potential fat substitutes: Optimization of reaction conditions by Response Surface Methodology. J. Am. Oil Chem.Soc., 73(5):637-643.
- Rizzi, G.P. and H.M. Taylor, 1978.** A solvent free synthesis of sucrose polyester. J. Am. Oil Chem. Soc. 55:398 – 401
- Tranggono, Suhardi, dan Ria Armunanto 1998a .** Penentuan kondisi optimum pembuatan FAME (*fatty acid methyl ester*) dari DALMS (distilat asam lemak minyak sawit) dengan Metode Respon Permukaan. Prosiding Seminar Nasional Pangan, Bandung 19-21 Oktober 1998. pp 295-305
- Tranggono, Suhardi, Ria Armunanto, dan Supranto, 1998b.** Tinjauan kinetis optimum reaksi pembentukan ester metil asam lemak (EMAL). Prosiding Seminar Nasional Teknologi Pangan dan Gizi pp. 166-171.
- Tranggono, Suhardi, dan B. S. Utami 2000.** Optimasi sintesis dan karakterisasi sorbitol poliester dari ester metil minyak sawit. Prosiding Seminar Nasional Industri Pangan Vol. I, Surabaya 10-11 Oktober 2000. pp 35-49.