

TRANSFORMATION OF RICINOLEIC OF CASTOR OIL INTO LINOLEIC (OMEGA-6) AND CONJUGATED LINOLEIC ACID BY DEHYDRATION

Transformasi Risinoleat Minyak Jarak Secara Dehidrasi Menjadi Linoleat Omega 6 dan Linoleat Terkonjugasi

Marham Sitorus^{1*}, S. Ibrahim², H. Nurdin², and D. Darwis²

¹Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Medan State University

²Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Andalas State University

Received March 20, 2009; Accepted June 27, 2009

ABSTRACT

The ricinoleic of Castor Oil was dehydrated by various dehydrator agent (P_2O_5 , K_2CO_3 , H_3PO_4 , $NaHSO_4$, Al_2O_3 , molecular sieve and activated bentonite at 450 °C - HCl) on the same condition (150 °C, mol ratio 1:1 and 2 hours). The compositions of Refined Ricinus Castor Oil as starting material were : 0.92% palmitic, 5.56% linoleic, 4.07% octadecanoic, 1.22% stearic and 85.06% ricinoleic. The specific wave number of IR was bandwidth 3411 cm^{-1} caused of hydroxyl (-OH) group of ricinoleic at C-12 as main component. The product was Dehydrated Castor Oil (DCO) mixed of linoleic (omega 6) [C18 : 2 (9,12)] and Conjugated Linoleic Acid (CLA) [C18: 2 (9,11)].

The best dehydrator was P_2O_5 based on three parameters were : Free Fatty Acid (FFA) nearly the same (1.855% of Castor oil and 2.139% of DCO), the most increased of Iodine value (49.860 mg/g of Castor oil in to 63.090 mg/g of DCO), and the most decreased of hydroxyl number (28.27 mg of Castor oil in to 17.75 mg/g of DCO).

To optimized the dehydration was done by various number of P_2O_5 (3g, 5g and 7g), temperature (room, 100 °C and 150 °C) and time (2h, 2.5h, 3h, and 3.5h). The optimal condition of dehydration was not found yet. Some of suggested or idea for dehydration were: dehydration must be done by base or neutral, non oxidator dehydrator, mol ratio 1:1, temperature (100–150 °C) and 2–3.5 h. Based on GC-MS the best DCO (7g P_2O_5 , 150 °C and 3.5 h) were showed that the decrease of ricinoleic 14.13% (85.08% of Castor Oil in to 70.93% of DCO), increased linoleic 2.09% (5.56 of Castor oil in to 7.65% of DCO) and conducted of 9.09% CLA. Some new peaks between linoleic and ricinoleic are maybe isomer's of linoleic and CLA. The wave number of conjugated alkene (C=C) (1666.3 cm^{-1}) of IR spectra of DCO together with GC-MS chromatogram's to indicated that linoleic and CLA were conducted.

Keywords: castor oil, risinoleic, dehydration, omega 6 dan CLA

PENDAHULUAN

Linoleat (omega-6) dan linoleat terkonjugasi (**Conjugated Linoleic Acid = CLA**) sangat terbatas sebarannya di alam sebagai nabati dan hewani padahal keduanya merupakan lemak esensial (Mawarni 2006). Sebagai nabati linoleat terdapat dalam biji bunga matahari, kedelai, kemiri (Barus, 2007) dan beberapa tumbuhan khas Turki (Ozgul–Yucel, 2005). CLA secara biosintesa dihasilkan dari linoleat oleh enzim isomerase yang pada usus ternak ruminansia dikatalisis oleh enzim *linoleat isomerasi* dari bakteri *Butyrivibrio fibrisolvens*. Kadar CLA dalam daging ternak ruminansia (hewani), susu dan olahannya sangat rendah yaitu: biri-biri 1,2%, sapi 0,6%, susu 0,98%, krim 0,77%, mentega 0,94% dari total lemak atau minyak (O'Shea 2005, Parodi 1997 dan Wisnu 2003).

Secara umum linoleat berfungsi menurunkan kadar kolesterol sehingga berperan untuk mencegah dan mengobati penyakit yang berhubungan dengan penyakit

kardio vaskular seperti penyakit jantung, obesitas (kegemukan), dan hipertensi. CLA secara spesifik berfungsi mencegah penyakit kanker dan tumor (Fernie, 2003), bersifat antioksidan (Liangli, 2001 dan Liangli *et al.*, 2002), anti peradangan (inflamatori) dan anti osteoarthritis (Bangsaganya *et al.*, 2002), antibodi dan serum (Malpuegch *et al.*, 2004 dan Kelley *et al.*, 2002) anti atheroskeloresis (Mc Leod *et al.* 2004), mencegah obesitas dan hipertensi (Blakson *et al.*, 2002), dan lain-lain. Karena CLA mempunyai ikatan rangkap yang terkonjugasi, maka diyakini dapat mengganti PUFA (*poly unsaturated fatty acid*) seperti DHA (*Docosa heksanoat acid*) dan EPA (*Eicosa pentanoic Acid*) yang berperan dalam perkembangan otak balita (Sitorus dan Purba 2006).

Karena spektrum pemanfaatan linoleat dan CLA yang begitu luas maka secara khusus CLA dikenal dengan istilah nutrisi ajaib (Wisnu 2003), namun karena sebarannya di alam sangat terbatas serta kadar yang relatif rendah menyebabkan sejauh ini keduanya

* Corresponding author. +62-616623957
Email address : marham.sitorus@gmail.com

masih merupakan konsumsi masyarakat golongan menengah ke atas padahal kedua lemak tersebut sangat esensial. Oleh karena itu perlu pencarian sumber alternatif linoleat dan CLA yang murah dengan kadar tinggi dan terbarukan. Tulisan ini merupakan hasil kajian penelitian transformasi risinoleat minyak jarak menjadi sumber alternatif linoleat dan CLA.

Minyak jarak sangat potensial dikembangkan sebagai sumber linoleat dan CLA karena disamping kadar lemaknya yang cukup tinggi dalam biji (40–50%), juga mengandung risinoleat sebagai komponen yang akan ditransformasi mempunyai kadar tinggi yang dapat mencapai 90% (Priest dan Von Mikusch, 1997; Sitorus dan Purba, 2006). Penggunaan minyak jarak sebagai bahan baku akan menjadikan minyak jarak sebagai sumber linoleat dan CLA terbarukan (**renewable**), karena budidaya tanaman jarak sebagai produsennya relatif mudah baik secara vegetatif (stek), maupun generatif (biji), umur berproduksi relatif pendek (sekitar 2 tahun) serta tidak menuntut persyaratan kesuburan tanah yang ketat bahkan tumbuh dengan baik di lahan kritis (marginal) dan berharga relatif murah (Handayani dan Ariono, 2005). Hal lain yang dianggap mendukung potensi penggunaan minyak jarak sebagai bahan awal adalah karena minyak jarak merupakan kelompok minyak non konsumsi (*non edible oil*) sehingga tidak bersaing dengan minyak konsumsi (*edible oil*) yang sejauh ini diolah menjadi sumber linoleat dan CLA.

Komponen utama minyak jarak adalah risinoleat dengan struktur yang spesifik dan tidak lazim seperti trigliserida pada umumnya yaitu mempunyai satu gugus hidroksil (-OH) pada rantai samping (R) pada posisi C₁₂ dan satu ikatan rangkap pada C₉ dengan notasi struktur [C18: 1: (9), (12 - OH)], sehingga minyak jarak adalah merupakan kelompok lemak tidak jenuh dengan nama kimia 12 - hidroksi oktadekana - 9 - cis enoat.

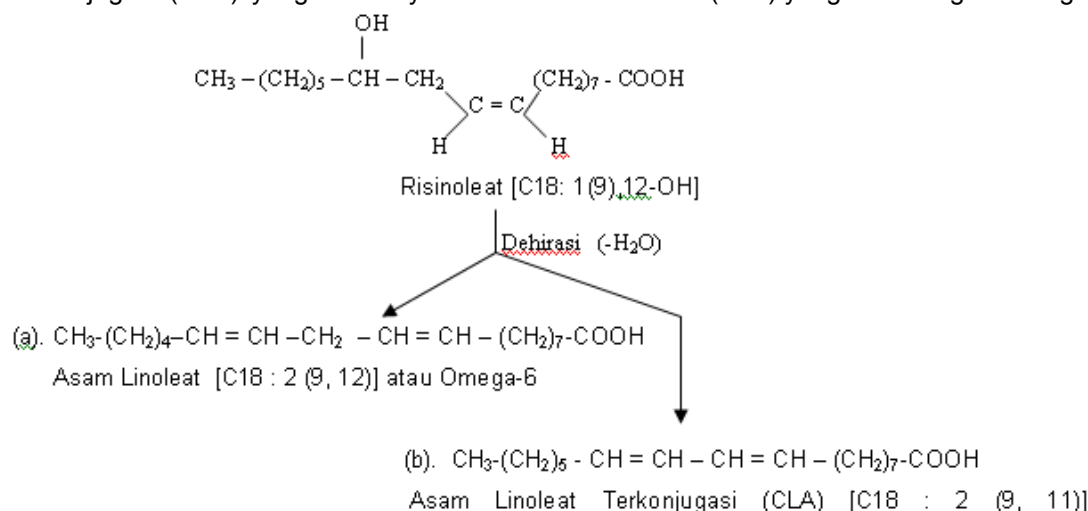
Transformasi risinoleat menjadi linoleat (omega-6) dan linoleat terkonjugasi (CLA) yang keduanya dikenal

sebagai DCO (*Dehydrated Castor Oil*) adalah melalui reaksi dehidrasi yaitu eliminasi air (H₂O) dari risinoleat dengan persamaan reaksi umum dalam bentuk asam lemak.

Risinoleat mempunyai dua Hidrogen alpha (Ha) terhadap gugus (OH) yaitu pada C₁₁ dan C₁₃ maka akan menghasilkan dua produk yaitu omega 6 (produk **a**) dan CLA (produk **b**) sebagai produk dominan yang dapat mencapai 70%, karena stabilisasi resonansi ikatan rangkap konjugasi serta beberapa isomer linoleat dan CLA lain dengan perbedaan posisi ikatan rangkap (Priest and Von Mikusich, 1997; Sitorus dan Purba, 2006).

Penelitian terdahulu yang mendasari penelitian ini baik yang telah dilakukan oleh peneliti maupun oleh peneliti lain antara lain : dehidrasi minyak jarak dengan *molecular sieve* (Ginting dkk 2003), dehidrasi dehidrator difosforpentaoksida (P₂O₅) (Sitorus dan Purba, 2006), dehidrasi minyak jarak dengan Natrium bisulfat (Setyowati, 2002; Seyowati dkk 2004), produksi CLA dari minyak jarak melalui reaksi dehidrasi dan isomerisasi (Villeneuve *et al.*, 2005) dan produksi CLA dengan fotoisomerisasi linoleat dalam minyak kedelai (Gangidin dan Proctor, 2004).

Identifikasi dilakukan dengan pengukuran parameter kimia yaitu kadar asam lemak bebas (ALB/FFA), bilangan lodium dan bilangan hidroksida minyak jarak dan DCO dilakukan dengan metode titrasi. Analisis terhadap komposisi minyak jarak yang digunakan dan DCO dilakukan dengan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (GS-MS) dalam *FAME (Fatty Acid Methyl Esters)* yaitu dengan mereaksikan lemak dengan NaOH - Metanol (Christie, 1998; Cristie *at al.* 2007). Sifat spektroskopi IR dari komponen penyusun minyak jarak juga ditentukan terutama untuk memantau kesempurnaan reaksi melalui identifikasi bilangan gelombang gugus alkena (C = C) dan hidroksida (-OH) yang dibandingkan dengan DCO.



Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji dehidrator yang selektif dan optimalisasi kondisi dehidrasi. Diharapkan penelitian ini berkontribusi dalam pengembangan iptek khususnya sintesis organik dan menambah nilai ekonomis minyak jarak secara umum.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan kimia habis pakai yang digunakan adalah : larutan standar yaitu NaOH, Kphptalat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KIO_3 dan KI, pelarut yaitu petroleum bensin (pe), metanol dan etanol; dehidrator : P_2O_5 , K_2CO_3 , H_3PO_4 , NaHSO_4 , Al_2O_3 , *molecular sieve* dan bentonit- HCl, NaHCO_3 , serbuk logam Zn sebagai anti polimerisasi, anhidrida asetat, reagen Wijs, akuades dan pH universal.

Alat

Peralatan yang digunakan adalah berbagai alat gelas, satu set alat titrasi, satu set alat refluks, oven untuk aktivasi, piknometer, evaporator, spektroskopi IR, Alat GC- MS.

Prosedur Kerja

Tetapan fisik yang ditentukan adalah warna dengan pengamatan langsung, berat jenis (bj) dengan piknometer dan kelarutan dalam alkohol (metanol). Sedangkan penetapan parameter kimia berupa kadar ALB/FFA, bilangan Iodium dan bilangan hidroksida minyak jarak dan DCO ditentukan secara titrasi volumetri dengan prosedur sebagai berikut.

Penentuan Komposisi Minyak Jarak

Sebanyak 25 mL minyak jarak dicampur dengan 25 mL NaOH-Metanol dalam refluks dengan perbandingan mol NaOH-Metanol/minyak jarak sekitar 3:1. Selanjutnya dilakukan refluks pada suhu 60–90 °C selama setengah jam. Hasil refluks didinginkan dan lapisan metil ester asam lemak (*Fatty Acid Methyl Esters = FAME*) diambil dan dinetralkan dengan akuades yang dipantau dengan indikator pH universal. Setelah netral dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrus dan komposisinya dianalisis dengan GC–MS.

Optimasi Dehidrator

Ke dalam labu alas bulat 100 mL leher tiga dimasukkan 25 mL minyak jarak yang dilengkapi dengan pengaduk magnet (250 rpm), pendingin dan penangas minyak. Selanjutnya ditambahkan sekitar 1 g serbuk logam Zn sebagai antipolimerisasi dan refluks dilakukan pada kondisi yang identik (suhu 150 °C, waktu refluks 2

jam dan jumlah mol dehidrator : minyak jarak 1:1 dengan variasi dehidrator yang dikaji (P_2O_5 , K_2CO_3 , H_3PO_4 , NaHSO_4 , Al_2O_3 , *molecular sieve* dan bentonit yang diaktivasi pada suhu 450 °C dengan katalis HCl). Setiap hasil dehidrasi ditentukan parameter kimia berupa : kadar ALB/FFA, bilangan Iodium dan bilangan hidroksida. Berdasarkan analisis perbandingan ketiga parameter tersebut antara minyak jarak dan DCO maka ditentukan dehidrator yang paling optimal.

Optimasi Kondisi Reaksi Dehidrasi

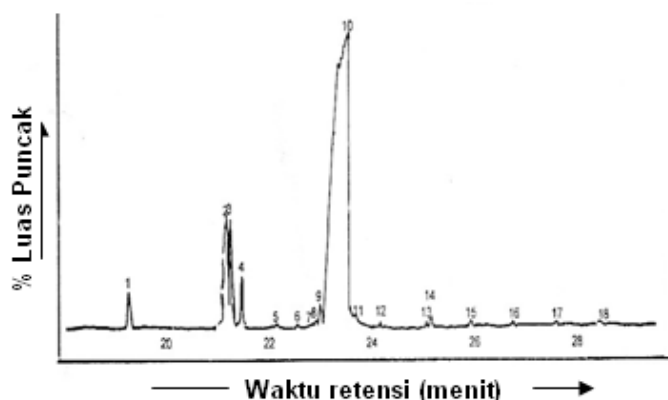
Selanjutnya dehidrator yang paling optimal dalam hal ini adalah P_2O_5 (diperoleh dari prosedur 2.2a) ditentukan kondisi reaksi optimalnya dengan variasi jumlah (3 g, 5 g, dan 7 g), variasi waktu (2 jam, 2,5 jam, 3 jam, dan 3,5 jam) dan variasi suhu (suhu kamar, 100 °C, dan 150 °C) refluks. Setiap hasil dehidrasi ditentukan parameter kimia berupa : kadar ALB/FFA dan bilangan Iodium. Berdasarkan perbandingan kedua parameter tersebut yang dibandingkan antara minyak jarak dan DCO maka ditentukan kondisi reaksi dehidrasi yang paling optimal. Selanjutnya ditentukan sifat spektroskopi IR dan komposisi DCO dengan GC-MS. Berdasarkan spektra IR disimpulkan perubahan intensitas serapan gugus alkena (C=C) dan hidroksi (-OH), sedangkan dari kromatogram ditentukan penurunan kadar risinoleat dan kenaikan kadar linoleat dan CLA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

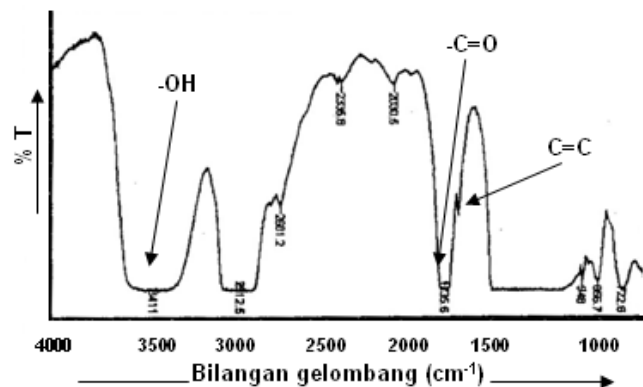
Sifat Fisik Karakteristik Komposisi Dan Spektra IR Minyak Jarak

Minyak jarak yang digunakan adalah yang telah dimurnikan (*Refined ricinus castor oil*) dengan sifat fisik : warna kuning bening , bau khas biji jarak , berat jenis 0,951 g/mL (Standar Nasional Indonesia/SNI : 0,957-0,963 g/mL), larut sempurna dalam metanol (sesuai dengan SNI). Karakteristik (parameter kimia) dari minyak jarak yang ditentukan dengan metode titrasi (volumetri) adalah: kadar ALB/FFA 1,855%, bilangan Iodium 49,860 mg/g dan bilangan hidroksida 28,27 mg/g dengan Kromatogram FAMEnya seperti Gambar 1.

Berdasarkan data MS dari kromatogram Gambar 1 maka komposisi minyak jarak yang digunakan adalah : 0,92% Palmitat (puncak 1, $t_r = 19,259$ menit dan BM 270 g/mol), 5,56% Linoleat (puncak 2, $t_r = 21,160$ menit dan BM 294 g/mol), 4,07% Oktadekanoat (puncak 3, $t_r = 21,218$ menit dan BM 296 g/mol), 1,32% Stearat (puncak 4, $t_r = 21,416$ menit dan BM 298 g/mol dan 85,06% Risinoleat (puncak 10, $t_r = 23,589$ menit dan BM 312 g/mol).



Gambar 1. Kromatogram komposisi minyak jarak



Gambar 2. Spektra IR minyak jarak

Tabel 1. Rekapitulasi kadar ALB/FFA bilangan Iodium dan bilangan hidroksida hasil dehidrasi dengan variasi dehidrator

No	Dehidrator	Parameter		
		Kadar ALB/FFA (%)	Bilangan Iodium (mg/g)	Bilangan Hidroksida (mg/g)
1	Minyak jarak	1,855	49,860	28,27
2	P ₂ O ₅	2,139	63,090	17,75
3	K ₂ CO ₃	1,873	49,860	25,68
4	H ₃ PO ₄	10,800	55,670	28,61
5	NaHSO ₄	1,870	57,630	21,14
6	Al ₂ O ₃	1,870	59,400	18,61
7	Molekular sieve	1,883	60,866	-
8	Bentonit /H ⁺	2,830	58,680	-

Sifat spektra IR minyak jarak menunjukkan bahwa gugus fungsi utama adalah hidroksil (-OH) risinoleat (C₁₂) ditunjukkan pita serapan lebar pada sekitar 3411 cm⁻¹. Sedangkan gugus utama lain seperti pada minyak atau lemak secara umum adalah gugus karbonil (C=O) dari gliserida yaitu pada sekitar 1735,6 cm⁻¹ dan ikatan rangkap (C=C) yang ditunjukkan pita serapan dekat karbonil (spektra Gambar 2).

Berdasarkan data sifat fisik, parameter kimia dan komposisi dan dibandingkan dengan ketentuan SNI, maka minyak jarak yang digunakan mempunyai mutu yang baik.

Dehidrasi Risinoleat Minyak Jarak

Pemilihan Dehidrator Kemoselektif

Pemilihan dehidrator yang paling optimal dilakukan dengan melakukan dehidrasi dengan berbagai dehidrator yaitu : P₂O₅, K₂CO₃, H₃PO₄, NaHSO₄, Al₂O₃, *molekular sieve* dan bentonit aktivasi 450 °C – HCl pada kondisi yang identik yaitu : perbandingan mol risinoleat : dehidrator adalah 1:1, suhu 150 °C dan waktu refluks selama 2 jam. Refluks tidak dilakukan pada suhu yang terlalu tinggi untuk mencegah terjadinya reaksi oksidasi dan hidrolisis khususnya untuk dehidrator yang bersifat

oksidator dan asam. Sedangkan untuk mencegah terjadinya reaksi polimerisasi ditambahkan serbuk logam Seng (Zn). Tabel 1 adalah rekapitulasi parameter-parameter yang diukur dan sebagai parameter untuk mengevaluasi dehidrator yang paling optimal.

Berdasarkan hasil pada Tabel 1, maka dari ketiga parameter yang diukur dehidrator yang paling baik dalam penelitian ini adalah P₂O₅. Dari data diperoleh kadar ALB/FFA tidak mengalami perubahan yang signifikan yaitu 2,139 mg/g (SNI maks 2% dan minyak jarak 1,855%), kenaikan bilangan Iodium paling besar yaitu dari 49,860 mg/g untuk minyak jarak menjadi 63,090 mg/g untuk DCO dan penurunan bilangan hidroksida paling besar yaitu dari 28,27 mg/g untuk minyak jarak menjadi 17,750 mg/g untuk DCO.

Optimasi Kondisi Reaksi Dehidrasi

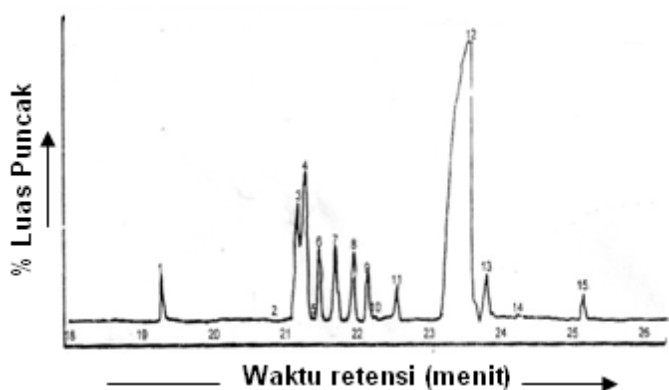
Faktor-faktor yang dioptimasi adalah jumlah dehidrator, suhu dan waktu dehidrasi. Parameter yang diukur untuk mengevaluasi kondisi reaksi adalah kadar ALB/FFA untuk melihat sejauh mana reaksi samping berupa hidrolisis berlangsung dengan hasil seperti Tabel 2.

Tabel 2. Kadar ALB/FFA dengan variasi jumlah dehidrator waktu refluks dan suhu reaksi

Waktu reaksi (Jam)	Kadar ALB/FFA (%)								
	3 g			5 g			7 g		
	Suhu kamar	100 °C	150 °C	Suhu kamar	100 °C	150 °C	Suhu kamar	100 °C	150 °C
2,0	1,780	1,840	1,950	1,740	1,830	1,950	1,710	2,080	2,200
2,5	1,810	1,820	1,850	1,760	1,810	2,050	1,860	1,940	2,360
3,0	1,790	1,870	1,880	1,720	1,890	1,940	1,820	2,010	2,210
3,5	1,801	1,820	1,870	1,830	1,830	1,890	2,201	2,070	2,220

Tabel 3. Bilangan Iodium dengan variasi jumlah dehidrator waktu refluks dan suhu reaksi

Waktu reaksi (Jam)	Bilangan Iodium (mg/g)								
	3 g			5 g			7 g		
	Suhu kamar	100 °C	150 °C	Suhu kamar	100 °C	150 °C	Suhu kamar	100 °C	150 °C
2,0	49,190	49,910	51,470	49,980	51,460	51,970	52,350	52,630	56,630
2,5	48,240	49,410	51,430	53,420	51,720	51,440	52,380	52,560	57,140
3,0	48,170	50,220	51,400	50,750	52,190	52,750	53,100	53,100	55,400
3,5	47,230	49,600	51,440	49,980	54,300	49,270	52,010	52,560	63,090

**Gambar 3.** Kromatogram hasil dehidrasi dengan P_2O_5 7 g, suhu refluks 150 °C dan waktu refluks 3,5 jam

Tabel 2 menunjukkan bahwa DCO dehidrator P_2O_5 dengan variasi jumlah dehidrator, lama reaksi dan suhu refluks secara umum tidak menaikkan kadar ALB/FFA secara signifikan (harga di sekitar interval yang direkomendasi SNI maksimum 2%). Beberapa kadar ALB/FFA mengalami kenaikan dibanding minyak jarak (1,885 mg/g) bahkan di atas 2%, dimana hal ini disebabkan pengaruh asam fosfat (H_3PO_4) yang dihasilkan oleh reaksi dehidrasi. Secara umum hal yang spesifik diperoleh adalah bahwa tiap jumlah dehidrator dan lama reaksi, maka kadar ALB/FFA mempunyai kecenderungan naik dengan kenaikan suhu. Berdasarkan kajian terhadap kecenderungan data kadar ALB/FFA, maka reaksi dehidrasi risinoleat sebaiknya tidak berlangsung pada suhu yang terlalu tinggi. Selanjutnya untuk efisiensi, maka sebaiknya dilakukan reaksi dengan jumlah dehidrator 3 g dan lama reaksi 2 jam bahkan kemungkinan lebih rendah. Data ini selanjutnya akan dikonsultasikan dengan data

parameter bilangan Iodium untuk menentukan secara komprehensif kondisi optimal dari reaksi dehidrasi dengan dehidrator P_2O_5 .

Selanjutnya bilangan Iodium adalah untuk mengukur pertambahan ikatan rangkap dengan hasil pada Tabel 3.

Dari Tabel 3 terlihat DCO dehidrator P_2O_5 dengan variasi jumlah dehidrator, lama reaksi dan suhu refluks secara umum menaikkan harga bilangan Iodium namun mempunyai kenaikan yang tidak teratur (fluktuatif). Secara umum hal yang spesifik diperoleh adalah bahwa tiap jumlah dehidrator maka bilangan Iodium mempunyai kecenderungan naik dengan kenaikan suhu dan waktu refluks. Berdasarkan kajian terhadap kecenderungan bilangan Iodium, maka reaksi dehidrasi risinoleat sebaiknya tidak berlangsung pada suhu yang terlalu tinggi walaupun diperoleh data harga kenaikan bilangan Iodium paling besar diperoleh pada suhu refluks 150 °C dan waktu refluks 3,5 jam, namun kenaikan secara umum tidak teratur atau fluktuatif.

Bila data bilangan Iodium ini dikonsultasikan dengan harga kadar ALB/FFA maka akan kontradiktif sehingga belum diperoleh rekomendasi yang spesifik untuk kondisi optimal reaksi dehidrasi risinoleat dengan dehidrator P_2O_5 . Keseluruhan data kadar ALB/FFA dan bilangan Iodium yang diperoleh direkomendasikan sebagai data awal untuk pengkajian lebih mendalam tentang optimasi reaksi dehidrasi risinoleat secara umum dan secara khusus dehidrasi dengan P_2O_5 .

Untuk melihat penurunan kadar risinoleat dan kenaikan kadar linoleat dan CLA maka dilakukan analisis GC-MS terhadap hasil DCO pada kondisi paling optimal (P_2O_5 7 g, suhu refluks 150 °C, dan waktu refluks 3,5 jam) dengan kromatogram seperti Gambar 3.

Berdasarkan data MS maka kadar risinoleat adalah 70,93% (Puncak 12, $t_r = 23,606$ dan BM 312 g/mol) kadar linoleat 7,65% (puncak 3, $t_r = 20,864$ menit dan BM 294 g/mol) dan dugaan CLA 9,09% (puncak 4, $t_r = 21,192$ menit dan BM 294 g/mol). Bila data ini dibandingkan dengan kadar komposisi minyak jarak (Gambar 3) dengan kadar risinoleat adalah 85,06% dan kadar linoleat 5,56%, maka risinoleat mengalami penurunan kadar 14,13% dan linoleat mengalami kenaikan kadar 2,09% dan menghasilkan CLA 9,09%. Hal ini mengindikasikan reaksi dehidrasi risinoleat telah berlangsung. CLA mempunyai titik didih yang lebih tinggi dibanding linoleat akibat stabilisasi resonansi sehingga muncul sesudah linoleat. Dari kromatogram Gambar 2 juga muncul puncak-puncak baru yaitu puncak 7, 8, 9, dan 10 dengan kadar berturut (1,58%, 2,86%, 2,07% dan 1,31%). Kemungkinan puncak-puncak ini adalah isomer linoleat dan CLA dengan posisi konjugasi yang bervariasi 8–14 (Priest and Von Mikusich, 1997; Sitorus dan Purba, 2006) yang berupa hasil samping dehidrasi yang dalam hal ini belum dikaji.

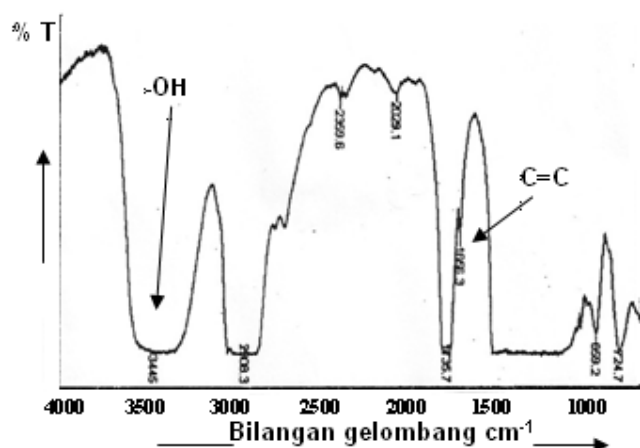
Sifat spektroskopi IR hasil dehidrasi pada kondisi paling optimal adalah seperti Gambar 4.

Pada spektra IR gambar 4 terlihat gugus (-OH) masih muncul dengan intensitas yang tinggi pada 3445 cm^{-1} . Hal ini mengindikasikan masih banyak risinoleat yang belum mengalami dehidrasi menjadi linoleat dan CLA. Namun pertambahan ikatan rangkap nampak jelas dengan munculnya serapan dengan intensitas yang relatif rendah pada bilangan gelombang $1666,3\text{ cm}^{-1}$.

Dari hasil dehidrasi dengan variasi dehidrator (P_2O_5 , K_2CO_3 , H_3PO_4 , NaHSO_4 , Al_2O_3 , *molecular sieve* dan bentonit aktivasi $450\text{ }^\circ\text{C}$ – katalis HCl), maka dari hasil pengamatan terhadap kadar ALB, bilangan lodium dan bilangan hidroksida mengindikasikan bahwa dehidrator yang paling optimal adalah P_2O_5 . Dehidrator ini tidak menyebabkan kenaikan kadar ALB/FFA yang signifikan (1,855% untuk minyak jarak dan 2,139% DCO), kenaikan bilangan lodium paling besar (49,860 mg/g untuk minyak jarak menjadi 63,090 mg/g untuk DCO) dan penurunan bilangan hidroksida paling besar (28,27 mg/g untuk minyak jarak menjadi 17,75% untuk DCO).

Selanjutnya optimasi kondisi dehidrasi dengan P_2O_5 juga belum memberikan hasil yang maksimal. Beberapa temuan yang didapatkan pada kajian optimasi kondisi reaksi ini adalah bahwa variasi jumlah dehidrator tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap perubahan kadar ALB/FFA. Selanjutnya walaupun kenaikan suhu dan lama reaksi mengindikasikan kenaikan bilangan lodium namun pertambahannya untuk tiap variabel adalah fluktuatif (tidak teratur).

Berdasarkan keterangan di atas maka direkomendasikan adalah bahwa reaksi dehidrasi risinoleat sebaiknya dilakukan dengan dehidrator bersi-



Gambar 4. Spektra IR hasil dehidrasi dengan P_2O_5 7 g, suhu refluks $150\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu refluks 3,5 jam

fat basa atau netral, tidak bersifat sebagai oksidator, jumlah stoikimetri 1:1, waktu refluks maksimum 3,5 jam, dan suhu reaksi yang tidak terlalu tinggi ($100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$). Beberapa hal yang perlu peneliti kaji lebih lanjut adalah memvariasi suhu yang lebih tinggi dengan kondisi nitrogen untuk mencegah reaksi samping, pengurangan tekanan untuk menarik produk eliminasi (H_2O), sehingga tidak terjadi reaksi balik (reversibel) berupa reaksi hidrasi atau adisi air.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian maka dehidrator yang paling optimal adalah difosforpentaoksida (P_2O_5). Pada kondisi yang identik dehidrasi risinoleat minyak jarak dengan P_2O_5 tidak menyebabkan perubahan ALB/FFA yang signifikan (1,855% untuk minyak jarak menjadi 2,139% untuk DCO), menyebabkan kenaikan bilangan lodium paling besar (49,860 mg/g untuk minyak jarak naik menjadi 63,090 untuk DCO) dan menyebabkan penurunan bilangan hidroksida paling besar (28,27 mg/g untuk minyak jarak menjadi 17,750 mg/g untuk DCO). Secara umum kondisi optimal untuk reaksi dehidrasi risinoleat menjadi linoleat dan CLA belum diperoleh dalam penelitian ini. Beberapa temuan yang diperoleh adalah : dehidrasi sebaiknya dilakukan dengan dehidrator yang bersifat basa atau netral. Untuk meminimalisasi reaksi samping yang tidak dikehendaki sebaiknya dehidrasi tidak dilakukan dengan dehidrator yang bersifat asam dan oksidator, perbandingan jumlah dehidrator dengan risinoleat sekitar 1:1, dan suhu yang tidak terlalu tinggi ($100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$). Variasi waktu refluks tidak memberikan perbedaan yang signifikan sehingga untuk efisiensi waktu refluks sebaiknya dilakukan sekitar 2–3,5 jam. Dehidrasi risinoleat dengan dehidrator P_2O_5 memberikan hasil yang optimal pada kondisi : jumlah dehidrator 7 g, suhu reaksi $150\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu refluks 3 jam. Pada kondisi ini

maka kadar risinoleat turun 14,13% (dari 85,06% untuk minyak jarak menjadi 70,93% untuk DCO) dan kadar linoleat naik 2,09% (dari 5,56% menjadi 7,65%) dan dugaan CLA 9,09%. Puncak puncak baru yang muncul antara linoleat dan risinoleat diduga adalah isomer linoleat dan CLA dengan perbedaan posisi ikatan rangkap.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Hendro, Herlina, Finka, Martua, Ndameken, M. Sinaga, dan J. Purba atas kontribusinya pada tulisan ini. Terima kasih juga disampaikan pada DP2M Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi (DIKTI) Departemen Pendidikan Nasional yang mendanai Penelitian ini melalui proyek Penelitian Fundamental (PF) untuk Tahun Anggaran 2008/2009.

DAFTAR PUSTAKA

- Albers, R., Van der Wielen, R.P.J., Brink, E.J., Hendriks, H.F.J., Taran, V.N.D., and Mohede, I.C.M., 2003, *Eur. L. Clin. Nutr.*, 57, 595–6003.
- Bangsaganya, R.J., Hontecillas, R., and Beitz; D.C., 2002, *Clin. Nutr.*, 21, 451–459.
- Barus, P; 2007, *Studi Reaksi Interesterifikasi Antara RDPBS Dengan Minyak Kelapa Atau Minyak Kemiri Menjadi CBS Atau Margarin Yang Mengandung Asam Lemak Omega 3 Dan Omega 6*, Disertasi Program Doktor Ilmu Kimia Sekolah Pasca Sarjana USU, Medan.
- Bhowimick, D.N., and Sarma, A.N., 1987, *Ind. Eng. Chem. Prod.*
- Blankson, H., Stakkestad, J.A., Fagertun, H., Thorn, E., Wadstein, J., and Gudmundsen, O., 2002, *J. Nutr.*, 130, 2943–2948.
- William, C.W., 1998, *Lipids*, 33, 343–353.
- William, C.W., Dopson, G., and Adlof; R.O., 2007, *Lipids*, 42, 1073– 025.
- Fernie, C.E., 2003, *The Oily Press*, 291–318.
- Gangidi, R.R. and Proctor; A., 2004, *Lipids*, 39, 6, 577–258.
- Ginting, K., Ginting, M., and Sihotang, H., 2003, *Dehidrasi Risinoleat Yang Terdapat Dalam Minyak Jarak (Ricinus Communis L) Menggunakan Molekuler Sieve Secara Refluks Dalam beberapa Pelarut Organik*, Lembaga Penelitian USU, Medan.
- Handayani, T.I. and Ariono, D., 2005, *Pembuatan Drying Oil Dari Minyak Jarak*; Lembaga Penelitian ITB, Bandung.
- Kelley, O.S., Warren, J.M., Simon, V.A., Bartolini, G., Mackey, B.E., and Erickson, K.L., 2002, *Lipids*, 37, 125–128.
- Yu, L., 2001, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 3452–3456.
- Yu, L., Adams, D., and Gabel, M., 2002, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 4135–4140.
- Malpuegch, B.C., Van de Venne, W.P.H.G., Mensick, R.P., Arnal, M.A., Mario, B., Brandolini, M., Soebo, A., Lassel, T.S., Chardigny, J.M., Sebedio, J.L., and Beaufriere, B., 2004, *Obesity Res.*, 72, 591–598.
- Mawarni, R; 2006, *Asam Linoleat Terkonjugasi Penurun Timbunan Lemak*, Pusat Kajian Makanan Dan Obat Tradisional; Lembaga Penelitian UNDIIP, Semarang.
- McLeod, R.S., Le Blanc, A.M., Langille, M.A., Mitchel, P.L., and Currie, D.L., 2004, *Am. J. Clin. Nutr.*, 79, 1169–1174.
- O'Shea, A.M, Devery, R., Lawless, F., Koegh, K., and Stanton, T., 2000, *Int. Dairy J.*, 10, 289–294.
- Ozgul-Yucel, S., 2005, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 82., 893–898.
- Parodi, P.W., 1997, *J. Dairy Sci.*, 60, 1550–1553.
- Priest, W.G., and Von Mikusch, J.D., 1997, *Composition and Analysis of Dehydrated Castor Oil*, Woburn Degreasing Company of New Jersey, New York.
- Setyowati, K., 2002, *Formulasi Campuran Natrium Bisulfat Sebagai Katalis Dehidrasi Minyak Jarak*, Paten No: P00200200785.
- Setyowati, K, Suryagama, P., and Pusparini, S., 2004, *Peningkatan Indeks Viskositas Minyak Jarak Sebagai Bahan Dasar Minyak Pelumas Melalui Proses Dehidrasi Dengan Katalis Natrium Bisulfat*, Paten No: P00200400341.
- Sitorus, M. and Purba, J., 2006, *Dehidrasi Risinoleat Minyak jarak (Castor Oil) Dan Karakterisasinya Sebagai Usaha Pengolahan Minyak Jarak Untuk Konsumsi*, Laporan Penelitian Dosen Muda Lembaga Penelitian UNIMED, Medan
- Villeneuve, P., Lago, R., Barouh, N., Barea, B., 2005, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 82, 261–270.
- Wisnu, A.Y., 2003, *Asam Linoleat Terkonjugasi, Nutrien "Ajaib" Yang Sarat Manfaat*, Departemen Teknologi Pangan Universitas Wangsa Manggala, Yogyakarta.