

KAJIAN PENGOPTIMUMAN TINDAK BALAS HIDROLISIS MINYAK KACANG SOYA

Hasnisa binti Hashim dan Jumat Salimon

*Program Oleokimia, Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti
Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor, Malaysia*

Kata kunci: Hidrolisis, Minyak Kacang Soya, larutan alkali beretanol

Abstrak

Pengoptimuman tindak balas hidrolisis minyak kacang soya telah dilakukan. Kesan kepekatan larutan bes kalium hidroksida (KOH) dan natrium hidroksida (NaOH) dalam kehadiran etanol ke atas nilai keasidan minyak telah dikaji. Kepekatan alkali, masa tindak balas dan faktor suhu telah dikaji ketika pengoptimuman tindak balas hidrolisis atau tindak balas saponifikasi. Larutan KOH 1 M menunjukkan ciri-ciri tindak balas hidrolisis yang lebih baik berbanding dengan NaOH 1 M di mana nilai keasidan minyak selepas tindak balas hidrolisis adalah 226.8mg/g dan NaOH 225.4mg/g masing-masing dalam keadaan tindak balas yang sama. Keadaan optimum tindak balas hidrolisis bagi minyak kacang soya terjadi pada suhu 60°C dalam masa 30 minit (KOH 1 M dalam kehadiran etanol). Komposisi asid lemak bagi minyak kacang soya sebelum dan selepas hidrolisis ditentukan dengan menggunakan kromatografi gas.

Abstract

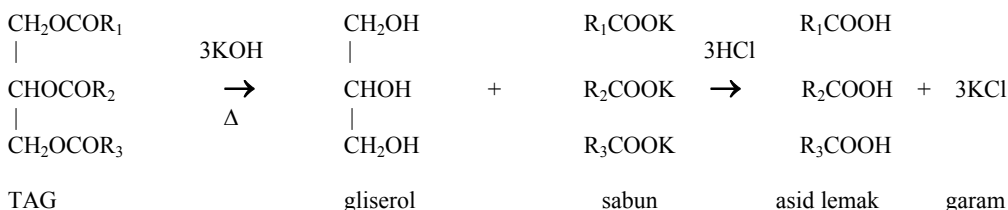
The hydrolysis reaction of soybean oil was optimized. The concentration effect of ethanolic alkaline solution (KOH and NaOH) to the oil acidity was studied. The alkaline concentrations, reaction time and temperature factors was investigated during the optimization of the hydrolysis or saponification reaction. KOH solution of 1 M showed a good saponification activity which resulted oil acid value of 226.8 mg/g compared to NaOH solution with acid value of 225.4 mg/g for the same reaction. The optimum saponification reaction of soybean oil occurred at 60 °C in 30 minutes by using ethanolic KOH 1 M with acid value of 229.6 mg/g. Composition of free fatty acid before and after hydrolysis were determined by using gas chromatography.

Pengenalan

Kacang soya atau nama saintifiknya *Glycine max* (L.) Merrill berasal dari timur laut Asia dan mula diperkenalkan di Amerika Syarikat pada tahun 1765. Kini kacang soya merupakan hasil tanaman kedua terpenting di Amerika Syarikat selain jagung [1] dan satu per empat bekalan minyak masak dunia adalah minyak kacang soya. Minyak tersebut digunakan untuk menghasilkan kebanyakan produk makanan seperti minyak masak, sos salad, lelembak dan marjerin. Minyak kacang soya merupakan minyak hasil tanaman terbesar di dunia di mana 13 juta tan minyak dihasilkan setiap tahun. Minyak ini mendapat permintaan tinggi di pasaran disebabkan oleh kandungan minyak dan protein yang tinggi [2]. Selain daripada kandungan protein yang tinggi, ia juga mengandungi kandungan lemak tepu yang rendah (15%) dan lemak tak tepu yang tinggi (61% poli tak tepu dan 24% mono tak tepu). Dua daripada asid lemak poli tak tepu dalam minyak ini dikenali sebagai asid lemak perlu (EFA) iaitu asid linoleik dan linolenik yang tidak dihasilkan oleh badan manusia tetapi perlu diambil dari sumber makanan [3]. EFA memainkan peranan penting dalam mengekalkan kesihatan manusia, menyalurkan tenaga ke seluruh sistem badan, dalam penghantaran oksigen dan penghasilan hemoglobin. EFA juga dapat menurunkan lipoprotein berketumpatan rendah (LDL) iaitu kolesterol yang tidak baik yang boleh menyebabkan penyakit jantung [4].

Minyak dan lemak terdiri daripada triasilgliserol (TAG), hidrokarbon, tokoferol (vitamin E), fosfolipid, sterol dan lain-lain. Triasilgliserol merupakan komponen utama dalam minyak dan lemak. TAG terdiri daripada ester gliserol dan asid lemak. Asid lemak mempunyai rantai hidrokarbon yang panjang, lurus serta rantai alkil tepu mahupun tak tepu dengan kumpulan karboksil terikat pada satu hujungnya. Penambahan alkali membolehkan tindak balas esterifikasi berbalik semula, menyebabkan asid lemak dan alkali bergabung dan membentuk sabun [5].

Saponifikasi minyak dan lemak merupakan proses unit heterogenus yang penting di mana ia bukan sahaja digunakan dalam penyediaan sabun tetapi ia turut digunakan dalam penyediaan garam asid lemak dengan menggunakan larutan aqueous alkali beretanol [6]. Proses saponifikasi penting dalam mengasingkan asid lemak dari TAG. Saponifikasi adalah proses hidrolisis beralkali ester asid lemak di mana tindak balas ini memerlukan mangkin alkali kuat dan pemanasan. Alkali beralkohol ini berfungsi sebagai mangkin dalam pemutusan ikatan kovalen TAG untuk membentuk garam asid lemak. Seterusnya peneutralan menggunakan asid dijalankan bagi membentuk asid lemak dan larutan garam. Tindak balas yang berlaku ditunjukkan dalam Rajah 1.



Rajah 1 : Tindak balas saponifikasi

Asid lemak yang terhasil dari tindak balas di atas boleh digunakan dalam pelbagai penyediaan bahan-bahan oleokimia yang berasaskan minyak dan lemak. Penggunaan asid lemak dalam proses pengubahsuaian sifat minyak contohnya pengkayaan asid lemak poli tak tepu ke dalam minyak sawit adalah satu contoh penggunaannya. Untuk mendapatkan sumber asid lemak poli tak tepu dari minyak kacang soya contohnya, proses hidrolisis perlu dioptimumkan.

Kajian ini dijalankan bagi mengkaji faktor yang mempengaruhi proses hidrolisis minyak kacang soya dan seterusnya mendapatkan keadaan optimum tindak balas hidrolisis. Beberapa siri kepekatan larutan KOH dan NaOH, suhu tindak balas dan tempoh tindak balas dikaji bagi mendapatkan tindak balas saponifikasi atau hidrolisis yang optimum. Komposisi asid lemak minyak kacang soya dianalisis sebelum dan selepas hidrolisis menggunakan kromatografi gas.

Eksperimen

Bahan

Minyak kacang soya (nilai saponifikasi, 190) gred komersial digunakan. KOH, NaOH, Na₂SO₄ kontang, HCl, dietil eter dan etanol 95 % yang digunakan merupakan bahan kimia gred analitikal. Nilai saponifikasi minyak ditentukan menggunakan carakerja dalam PORIM Test Method [7].

Saponifikasi/Hidrolisis

20.00 g minyak kacang soya disaponifikasikan menggunakan 100 mL KOH 1 M (95 % EtOH) pada suhu (62 ± 2) °C selama satu jam sambil dilalukan gas nitrogen (N₂). Kemudian 50 mL air suling ditambah ke dalam campuran saponifikasi dan bahan tak tersaponifikasi dipisahkan menggunakan pelarut heksana (2 x 70mL) dan dibuang. Lapisan akueus yang mengandungi bahan saponifikasi diasidkan kepada pH=1.0 dengan HCl 3 N. Campuran ini dipindahkan ke dalam corong pemisah dan asid lemak bebas diekstrak menggunakan 50mL heksana. Lapisan heksana yang mengandungi asid lemak bebas dikeringkan menggunakan natrium sulfat (Na₂SO₄) kontang. Pelarut diasingkan menggunakan 'rotary evaporator' pada suhu 40 °C. Asid lemak bebas yang diperolehi disimpan pada suhu -20 °C [8].

Nilai Asid

5.0 g sampel ditambah dengan 50 mL pelarut dietil eter:etanol (1:1) dan 2 mL larutan penunjuk fenolftalein 1 %. Setelah dibiarkan selama 15 minit campuran tersebut dititratkan dengan KOH 0.05 M sehingga larutan berubah menjadi merah jambu kekal selama 30 saat.

Analisis Gas Kromatografi

Komposisi asid lemak yang terdapat di dalam minyak dan lemak ditentukan menggunakan kaedah kromatografi gas [7]. Asid-asid lemak perlu ditukarkan kepada ester metil asid lemak (FAME) untuk menurunkan suhu didihnya dan kemudian dianalisis menggunakan kromatografi gas (GC). Pengenalan suatu asid lemak dilakukan dengan membandingkan profil ester metil asid lemak daripada beberapa sumber minyak (sampel minyak)

terhadap profil ester metil asid lemak piawai (C18:1, C18:2, C18:3). Proses pemetil dilakukan dengan memasukkan 1 ml pelarut heksana ke dalam 0.1 ml sampel minyak. Kemudian 1 ml natrium metoksida (NaOCH₃) ditambah ke dalam larutan minyak dan dikacau dengan kuat menggunakan alat pengaduk Vortek selama 10 saat. Larutan dibiarkan selama 10 minit untuk memisahkan larutan jernih metil ester asid lemak. 1.0 µl lapisan FAME di bahagian atas disuntik ke dalam kromatografi gas (Shimadzu, Model GC-17A) yang dilengkapi dengan turus kapilari polar (bpx-70, 0.25 mm × 30 mm × 0.25µm) dan pengesan pengionan nyala (FID). Suhu penyuntik dan pengesan ditetapkan pada 250°C dan 280 °C masing-masing. Kadar alir gas nitrogen adalah 0.3 ml min⁻¹ [7].

Bagi sampel selepas hidrolisis pula, 0.1 ml asid lemak ditambah dengan 1 ml 0.2 M HCl (metanol kering) dan dipanaskan dalam air bersuhu 60 °C selama 4 jam. Kemudian 0.2 ml air suling dan 1 ml heksana ditambah. Lapisan heksana diasingkan dan dikeringkan menggunakan Na₂SO₄ kontang. FAME disuntik ke dalam GC.

Hasil dan Perbincangan

Bagi mengikuti perjalanan tindak balas hidrolisis, nilai keasidan perlu ditentukan. Hasil tindak balas hidrolisis minyak adalah asid-asid lemak yang terus memberikan nilai kemasaman atau keasidan minyak asid. Nilai keasidan hasil saponifikasi menggunakan mangkin alkali dengan kepekatan berbeza (suhu dan tempoh tindak balas ditetapkan iaitu 60 °C dan 60 minit) ditunjukkan dalam Jadual 1. Larutan KOH 1 M dengan kehadiran etanol (EtOH) menunjukkan nilai asid yang tinggi iaitu 226.8 mg g⁻¹ berbanding KOH aqueus dan NaOH (dengan dan tanpa kehadiran EtOH) masing-masing memberikan nilai asid yang rendah iaitu 8.4 mg g⁻¹, 225.4 mg g⁻¹ dan 16.8 mg g⁻¹. KOH menunjukkan kesan pemangkinan saponifikasi yang baik disebabkan sifat kalium yang lebih reaktif dan mudah membentuk garam asid lemak berbanding Na, sifat bes hidroksida yang kuat dan kestabilan yang baik[9].

Jadual 1 : Nilai keasidan larutan hasil saponifikasi menggunakan larutan aqueus alkali

Kepekatan (M)	Nilai Keasidan (mg/g)			
	KOH	KOH (EtOH)	NaOH	NaOH (EtOH)
1.0	8.4 ± 0.1	226.8 ± 0.1	16.8 ± 0.1	225.4 ± 0.0
2.0	15.4 ± 0.1	225.4 ± 0.0	15.4 ± 0.1	219.8 ± 0.1
3.0	39.2 ± 0.0	225.4 ± 0.0	25.2 ± 0.1	219.8 ± 0.1

*suhu 60°C dan tempoh tindak balas 60 minit.

Jadual 2 : Nilai keasidan larutan hasil saponifikasi menggunakan larutan KOH dengan tempoh tindak balas berbeza

Masa (minit)	Nilai asid (mg/g)
30	229.6 ± 0.1
60	226.8 ± 0.1
90	226.8 ± 0.1

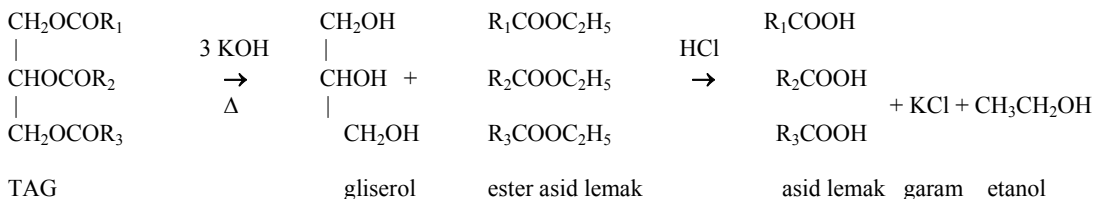
* suhu 60°C.

Jadual 3 : Nilai keasidan larutan hasil saponifikasi menggunakan larutan KOH dengan suhu tindak balas berbeza

Suhu Tindak Balas (°C)	Nilai Asid (mg/g)
30	191.8 ± 0.0
40	197.4 ± 0.1
50	218.4 ± 0.1
60	229.6 ± 0.1
70	243.6 ± 0.1
80	250.6 ± 0.0

Etanol (EtOH) bertindak sebagai medium perantaraan bes dan membantu mempercepatkan proses hidrolisis di mana EtOH merupakan pelarut yang kurang polar berbanding air. Alkali dengan kehadiran etanol dapat memutuskan ikatan-ikatan TAG dan membentuk asid lemak dalam masa yang singkat berbanding alkali aqueus yang memerlukan proses saponifikasi yang sangat lama untuk memutuskan ikatan-ikatan TAG. KOH/NaOH dalam etanol akan membentuk kalium etoksida atau natrium etoksida yang berfungsi sebagai mangkin dalam proses saponifikasi manakala KOH/NaOH dalam aqueus hanya membentuk ion K⁺/Na⁺ dan OH⁻. TAG mempunyai berat molekul yang tinggi dan takat didih yang tinggi. Ini menunjukkan suhu yang tinggi diperlukan untuk memutuskan ikatan-ikatan TAG. Oleh itu, tindak balas hidrolisis menggunakan larutan aqueus KOH memerlukan suhu yang tinggi dan masa tindak balas yang lama untuk memutuskan semua ikatan-ikatan TAG

bagi membentuk asid lemak. Kalium etoksida yang terhasil daripada tindak balas KOH dan EtOH pula bertindak sebagai pembentuk ester bagi menurunkan takat didih yang diperlukan. Tindak balas hidrolisis minyak menggunakan larutan KOH dalam EtOH ditunjukkan dalam Rajah 2. Ester etil asid lemak mempunyai takat didih yang lebih rendah berbanding asid lemak (mempunyai kumpulan karboksil). Suhu yang diperlukan untuk memutuskan ikatan ester adalah 60-65°C [10].



Rajah 2 : Tindak balas hidrolisis minyak

Penggunaan KOH adalah lebih baik daripada NaOH kerana garam kalium bagi asid karboksilik pada amnya lebih larut dalam air berbanding garam natrium [10]. Natrium dan kalium merupakan unsur dalam kumpulan I Jadual Berkala. Kereaktifan unsur-unsur bertambah dari atas ke bawah kumpulan. Ciri elektropositif bertambah dari atas ke bawah iaitu pertambahan kecenderungan pembentukan ion positif, K^+ . Ini kerana semakin besar saiz atom semakin jauh elektron valensi daripada nukleus dan semakin mudah dikeluarkan. Ini dapat dilihat daripada tenaga pengionan pertama unsur-unsur ini di mana tenaga pengionan Na dan K masing-masing ialah 496 dan 419 kJ mol^{-1} [11]. Dari segi kekuatan bes hidroksida pula, sifat bes hidroksida unsur-unsur kumpulan I bertambah semakin ke bawah kumpulan. Ini menunjukkan KOH memberikan sifat bes hidroksida yang lebih kuat berbanding NaOH [11]. Dalam proses pembuatan sabun pula, KOH merupakan alkali yang biasa dipilih disebabkan kestabilannya yang baik dan sabun yang terbentuk lebih lembut berbanding penggunaan alkali NaOH [9].

Jadual 2 dan 3 pula menunjukkan kesan suhu dan masa tindak balas terhadap proses hidrolisis. Proses hidrolisis yang terjadi dalam tempoh 30, 60 dan 90 minit memberikan nilai keasidan masing-masing ialah 229.6 mg g^{-1} dan 226.8 mg g^{-1} . Ini menunjukkan masa tindak balas tidak mempengaruhi tindak balas hidrolisis. 30 minit diperlukan untuk menjalankan proses hidrolisis dengan berkesan. Proses saponifikasi yang optimum dapat dicapai pada suhu 60°C dalam tempoh 30 minit di mana nilai asid yang diperolehi adalah 229.6 mg g^{-1} . Suhu yang diperlukan untuk memutuskan ikatan ester adalah 60-65°C [10]. Nilai asid semakin meningkat terhadap suhu. Walau bagaimanapun suhu yang terlalu tinggi boleh mengakibatkan proses pengoksidaan TAG. Minyak kacang soya merupakan minyak yang kurang stabil disebabkan bilangan ikatan ganda dua yang tinggi. Ikatan ganda dua kurang stabil dan cenderung mengalami pengoksidaan. Oleh itu suhu optimum yang dicadangkan ialah 60°C.

Komposisi asid lemak dalam minyak kacang soya sebelum dan selepas proses hidrolisis ditunjukkan dalam Jadual 4. Kandungan asid lemak dalam minyak (sebelum hidrolisis) dan kandungan asid lemak bebas (selepas hidrolisis) tidak menunjukkan perbezaan yang ketara. Ini menunjukkan proses hidrolisis telah berlaku dengan jayanya pada keadaan optimum.

Jadual 4 : Komposisi asid lemak dalam minyak kacang soya (sebelum) dan asid lemak bebas (selepas proses hidrolisis).

Asid lemak	Sebelum Hidrolisis	Selepas Hidrolisis
Miristik	0.32	0.32
Palmitik	11.86	11.79
Palmitoleik	0.11	0.12
Stearik	4.37	4.08
Oleik	23.05	23.05
Linoleik	53.24	53.45
Linolenik	6.31	6.38
Arakidik	0.41	0.44
Behenik	0.35	0.38

Kesimpulan

Hasil kajian menunjukkan larutan KOH dalam keadaan beretanol dapat memberikan tindak balas hidrolisis minyak kacang soya yang lebih baik daripada larutan NaOH pada keadaan yang sama. Keadaan optimum tindak balas hidrolisis bagi minyak kacang soya didapati terjadi pada suhu 60°C dalam masa 30 minit dengan menggunakan mangkin larutan KOH 1 M dalam kehadiran etanol.

Penghargaan

Setinggi-tinggi penghargaan buat Universiti Kebangsaan Malaysia dan Kementerian Sains Teknologi dan Inovasi atas geran penyelidikan IRPA 09-02-02-0115 EA 277.

Rujukan

1. Comptonis. (1995). Comptonis Interactive Encyclopedia. Comptonis New Media.
2. O'Brien, R. (1998). *Fats and Oils Formulating and Processing for Applications*. Lancaster: Technomic Publishing Co. Inc.
3. Lai, J.C.Y. (2002). Unravelling The Perplexity of Fatty Acids : Ω -3. *Symbiosis*, Jun : 18-19
4. Jamaludin Mohamed & Khairul Osman. 2003. *Siri Mengenal Nutrien Lemak*. Kuala Lumpur: Dewan Bahasa dan Pustaka.
5. Jumat Salimon & Mamot Said. (2004). *Eksperimen Kimia Analisis Minyak & Lemak II*. Bangi: Universiti Kebangsaan Malaysia.
6. Bhatkhande, B.S. & Samant, S.D. (1998). Ultrasound assisted PTC catalyzed saponification of vegetable oils using aqueous alkali. *Ultrasonics Sonochemistry*. **5**: 7-12.
7. *PORIM Test Method*. (1995). Bandar Baru Bangi: Palm Oil Research Institute of Malaysia.
8. Gamez-Meza, N., Noreiga-Rodriguez, J.A., Medina-Juarez, L.A., Ortega-Garcia, J., Monroy-Rivera, J., Toro-Vazquez, F.J., Garcia, H.S. & Angulo-Guerrero, O. 2003. Concentration of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid from fish oil by hydrolysis and urea complexation. *Food Research International*. **36**: 721-727.
9. Hamner, R. (2005). www.realhandmadesoap.com (12 Ogos 2005).
10. McMurry, J. (2004). *Organic Chemistry*. 6. Amerika Syarikat: Brooks-Cole-Thomson Learning.
11. Housecroft, C.E. & Sharpe, A.G. (2005). *Inorganic Chemistry*. 2. England: Pearson Prentice Hall.