

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Klasifikasi Tanaman Papaya (*Carica papaya L.*)

Kedudukan taksonomi tanaman papaya dalam Suprpti (2005) adalah sebagai berikut:

Kerajaan	: <i>Plantae</i>
Divisi	: <i>Spermatophyta</i>
Kelas	: <i>Angiospermae</i>
Bangsa	: <i>Caricales</i>
Suku	: <i>Caricaceae</i>
Marga	: <i>Carica</i>
Jenis	: <i>Carica papaya L.</i>

Papaya merupakan tanaman yang berasal dari Meksiko bagian Selatan dan bagian Utara dari Amerika Selatan. Tanaman ini menyebar ke Benua Afrika dan Asia serta India. Dari India, tanaman ini menyebar ke berbagai negara tropis, termasuk Indonesia di abad ke-17 (Setiaji, 2009).

Menurut Kalie (1996), suku Caricaceae memiliki empat marga, yaitu *Carica*, *Jarilla*, *Jacaranta*, dan *Cylicomorpha*. Ketiga marga pertama merupakan tanaman asli Meksiko bagian selatan serta bagian utara dari Amerika Selatan, sedangkan marga keempat merupakan tanaman yang berasal dari Afrika. Marga *Carica* memiliki 24 jenis, salah satu diantaranya adalah *papaya*. Berdasarkan analisis fitokimia yang telah dilakukan, ekstrak biji papaya ataupun biji papaya dari buah papaya yang masih mentah,

menunjukkan terdapatnya senyawa *benzyl isothiocyanate* di dalam minyak biji papaya, oleh karena itu minyak biji papaya tidak dapat digunakan sebagai minyak goreng. (Sammaphet, 2006)

B. Morfologi Tanaman Papaya (*Carica papaya L.*)

Bentuk dan susunan tubuh bagian luar tanaman papaya termasuk tumbuhan yang umur sampai berbunganya dikelompokkan sebagai tanaman buah-buahan semusim, namun dapat tumbuh setahun lebih. Sistem perakarannya memiliki akar tunggang dan akar-akar cabang yang tumbuh mendatar ke semua arah pada kedalaman 1 meter atau lebih menyebar sekitar 60-150 cm atau lebih dari pusat batang tanaman (Suprapti, 2005). Batang tanaman berbentuk bulat lurus, di bagian tengahnya berongga, dan tidak berkayu. Ruas-ruas batang merupakan tempat melekatnya tangkai daun yang panjang, berbentuk bulat, dan berlubang. Daun papaya bertulang menjari dengan warna permukaan atas hijau-tua, sedangkan warna permukaan bagian bawah hijau-muda (Suprapti, 2005). Pohon ini biasanya tidak bercabang, batang bulat berongga, tidak berkayu, terdapat benjolan bekas tangkai daun yang sudah rontok. Daun terkumpul di ujung batang, berbagi menjari. Buah berbentuk bulat hingga memanjang tergantung jenisnya, buah muda berwarna hijau dan buah tua kekuningan atau jingga, berongga besar di tengahnya; tangkai buah pendek. Biji berwarna hitam dan diselimuti lapisan tipis (Muhlisah, 2007).

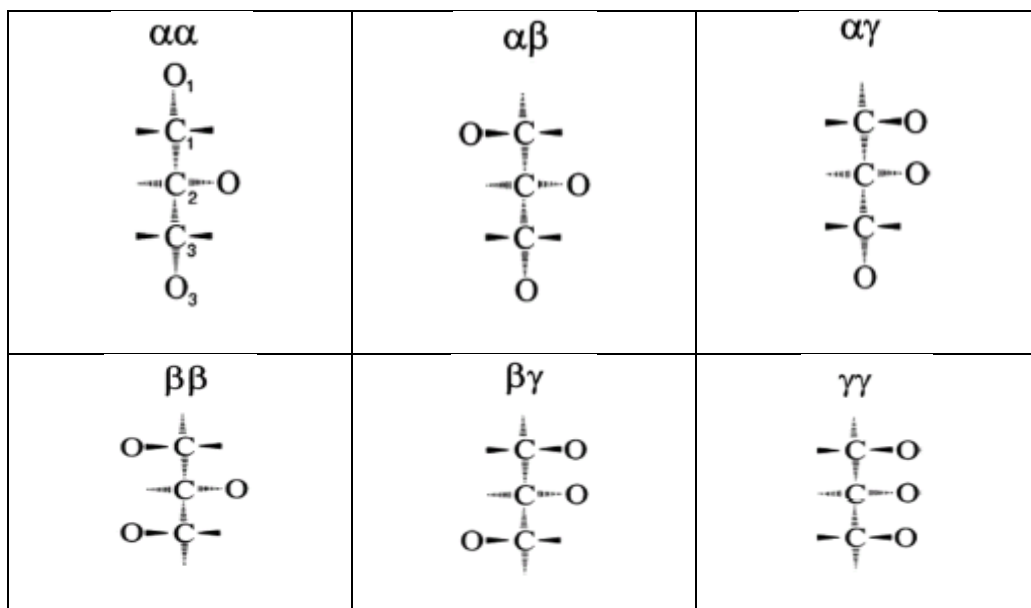
C. Senyawa Metabolit Primer

Senyawa metabolit primer, merupakan makromolekul yang terdapat pada semua organism. Metabolit primer dilakukan oleh semua makhluk hidup lewat siklus krebs, hal ini penting dilakukan untuk mempertahankan kehidupan organisme tersebut. Metabolit primer diklasifikasikan menjadi 4 kelompok utama, antara lain :

1. Karbohidrat : Makromolekul penonggak kehidupan makhluk hidup, senyawa ini secara umum merupakan senyawa polihidroksialdehid atau polihidroksiketon dan derivatnya berupa unit tunggal maupun unit kompleks. Contoh : Ribosa yang merupakan bentuk monosakarida, sukrosa dalam bentuk disakarida, dan selulosa dalam bentuk polisakarida.
2. Lemak : Senyawa yang tersusun atas gliserol dan asam lemak yang sering disebut sebagai triasilgliserol atau trigliserida. Contoh : Minyak nabati yaitu minyak kelapa
3. Protein : Makronutrien yang tersusun dari berbagai asam amino esensial. Contoh : Enzim peptidase
4. Asam nukleat : Struktur penyusun terkecil dari protein yang mempunyai sebuah asam karboksilat dan gugus amino dalam sebuah molekul, yang mengakibatkan suatu asam amino akan mengalami reaksi asam-basa dalam molekulnya, untuk membentuk suatu ion dipolar, yaitu suatu ion yang mempunyai muatan positif dan negative. Ion *dipolar* disebut juga *zwitter* ion. Contoh : Glisin, glutamin, asparagin, sistein

D. Gliserol

Gliserol, dengan nama resmi IUPAC adalah 1,2,3-propanatriol, glycerin (United State Pharmacope), $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ dalam bentuk rumus molekulnya dan $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ dalam bentuk rumus empirisnya, adalah sebuah alkohol trihidrat berupa cairan higroskopis, kental, bening dengan rasa manis pada suhu kamar diatas titik lelehnya (Othmer, 2005). Gliserol juga mempunyai energi sebagai bahan makan yaitu 4,32 Kcal/g ataupun setiap satu sendok teh penuh setara dengan 27 kalori, adapun tingkat kemanisanya 60% dari sukrosa. Gliserol tidak memberikan efek menaikan kadar gula darah, gliserol sebagai bahan tambahan makanan diberi kode E422. Gliserol sendiri memiliki 126 konformer yang dimungkinkan berdasarkan pendekatan karakterisasi dengan metode teori fungsional densitas (*Density Fungsional Theory*). Gliserol memiliki 6 kerangka utama sebagai tulang punggungnya, berikut gambaranya :



Gambar 1. Konformer Molekul Gliserol (R. Chelli *et al*, 1999)

Gliserol terdapat di alam dalam bentuk kombinasi gliserida dalam semua lemak hewani ataupun minyak nabati dan didapatkan sebagai produk samping saat minyak tersebut disaponifikasi pada pabrik sabun atau pemisahan langsung dari minyak dalam produksi asam minyak. Gliserol di alam jarang ditemukan dalam bentuk bebas dalam lemak, tetapi biasanya sebagai trigliserida yang berkombinasi dengan asam minyak seperti stearat, oleat, palmitat dan laurat, dan merupakan campuran atau kombinasi gliserida dari berbagai asam minyak.

Beberapa minyak nabati seperti minyak kelapa, inti sawit, kapas, kedelai, dan zaitun mampu menghasilkan gliserol dalam jumlah yang lebih besar dibandingkan dengan lemak hewani seperti lemak babi. Gliserol terdapat di alam sebagai trigliserida dalam sel-sel tumbuhan dan hewan berupa lipida seperti lechitin dan cephalin. Komplek lemak ini berbeda dari lemak biasa, dimana kandungannya cukup variatif seperti asam phosphat dalam residu asam lemak (Othmer, 2005).

1. Stabilitas dan Reaktivitas

Tabel 2. Stabilitas dan Reaktivitas Gliserol

Stabilitas dan Reaktivitas	Kondisi
Reaktivitas	Stabil pada tekanan dan suhu normal
Kondisi yang harus dihindarkan	Panas, nyala, percikan, dan sumber nyala lain. Hindarkan kontak dengan bahan tancampurkan
Tercampurkan	Asam, basa, bahan pengoksidasi, oksida logam, peroksida, agen pereduksi
Asetat anhidrat	Reaksi berbahaya yang dikatalisasi oleh fosfor
Asam (kuat)	oksiklorida
Basa (kuat)	Tercampurkan
Kalsium hipoklorit	Tercampurkan
Klorin (cairan)	Dapat menyala secara spontan jika dicampurkan
Kromium (III) oksida	Terjadi reaksi eksplosif
Asam hidroflorat + asam nitrat	Terjadi reaksi eksplosif
Hydrogen peroksida	Campuran yang tidak stabil
Timah oksida + asam perklorat	Terjadi ledakan berbahaya
Asam nitrat + asam sulfida	Terjadi ledakan berbahaya
Pengoksidasi (kuat)	Terjadi ledakan berbahaya
Kalium klorat	Terjadi reaksi eksplosif
Kalium permanganat	Terjadi reaksi eksplosif
Kalium peroksida	Terjadi reaksi eksplosif jika ada kontak
	Terbakar dan menimbulkan ledakan berbahaya
Natrium hidrida	Reaksi eksotermik kuat

2. Manfaat Gliserol

Gliserol dalam kesehariannya menjadi komponen dasar bagi Industri-industri kimia antara lain :

a. Kosmetik

Digunakan sebagai *body agent, emollient, humectants, lubricant, solven*. Biasanya dipakai untuk *skin cream and lotion, shampoo and hair conditioners*, sabun dan *detergen*.

b. Peledak

Digunakan untuk membuat nitrogliserin sebagai bahan dasar peledak.

c. Industri Makanan dan Minuman

Digunakan sebagai solven, emulsifier, *conditioner, freeze, preventer and coating* serta dalam industri minuman anggur.

d. Industri Logam

Digunakan untuk *pickling, quenching, stripping, electroplating, galvanizing* dan *solfering*.

e. Industri Kertas

Digunakan sebagai *humectant, plasticizer*, dan *softening agent*.

f. Industri Farmasi

Digunakan untuk tambahan stabilisasi antibiotik dan kapsul.

g. Fotografi

Digunakan sebagai *plasticizing*.

h. Resin

Digunakan untuk *polyurethanes, epoxies, pthalic acid* dan *maleic acid resin*

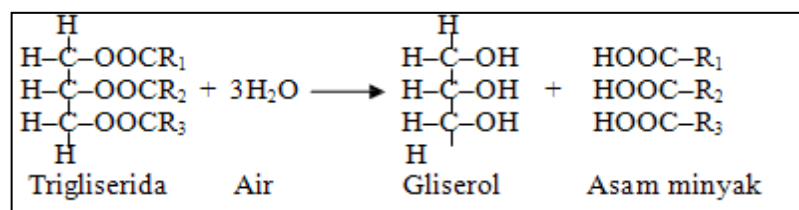
i. Industri Tekstil

Digunakan untuk *lubricating, antishrink, waterproofing* dan *flameproofing* (Othmer, 1966).

3. Pembuatan Gliserol

Gliserol dapat diproduksi melalui beberapa metode proses. Beberapa jenis proses untuk menghasilkan gliserin dengan kemurnian tinggi yang umum digunakan dalam dunia industri adalah :

- a. Saponifikasi minyak dengan soda kaustik, proses ini menghasilkan *spent soap lyes* (SSL) yang mengandung 10-25% gliserol. Saponifikasi dengan istilah umumnya penyabunan merupakan suatu reaksi ireversibel. Karena reaksi berlangsung dalam suasana basa, hasil penyabunan adalah garam karboksilat dengan diikuti basa OH- disini merupakan suatu reaktan, bukan merupakan katalis dalam reaksi tersebut (Fessenden and Fessenden, 1984).
- b. Proses hidrolisa atau *fat splitting*, ada 3 metode pemisahan (*splitting*) minyak yang diketahui yaitu proses *Twitchell*, proses *Batch Autoclave*, dan proses Kontinyu (Swern, 2005). Secara umum reaksi hidrolisa tersebut adalah sebagai berikut :



Gambar 2. Reaksi Hidrolisis Trigliserida

- c. Trans esterifikasi minyak dengan metanol ataupun etanol, reaksi trans esterifikasi merupakan reaksi yang menggantikan alkohol dari ester dengan gugus alkohol lainnya, seperti proses hidrolisis, hanya saja pada proses ini digunakan alkohol sebagai pengganti fungsi air.

(Swern, 2005) Reaksi trans esterifikasi antara minyak dengan alkohol monohidrat dalam hal ini dapat berupa metanol ataupun etanol akan menghasilkan bentuk ester lain yaitu biodiesel dan gliserol. Pertukaran gugus OH- dari bentuk ester minyak ataupun lemak dapat dicapai dalam larutan asam maupun basa oleh suatu reaksi yang bersifat *reversible* antara ester dengan alkohol. Reaksi trans esterifikasi ini beranalogi secara langsung dengan reaksi hidrolisis dalam suasana asam maupun basa. Dikarenakan reaksi ini bersifat *reversible* umumnya akan digunakan pelarut alkohol secara berlebihan (Fessenden and Fessenden, 1984).

E. TRANS ESTERIFIKASI *IN SITU*

Dalam pembuatan ester etil serta gliserol dengan trans esterifikasi *in situ* dilakukan tanpa terlebih dahulu mengekstrak minyak yang terkandung dalam bahan sumber tetapi langsung menyeduh bahan- bahan sumber dengan pelarut yang sesuai umumnya alkohol ataupun metanol yang sebelumnya pelarut telah dicampur dengan katalis. Trans esterifikasi *in situ* pertama kali dilakukan oleh para ahli kimia analitik dalam upaya menyingkat waktu yang diperlukan untuk menentukan komposisi asam-asam lemak yang dikandung biji-bijian penghasil minyak. Karena tujuannya untuk analisis komposisi, maka perhatian mereka lebih terfokus pada keasaman komposisi ester alkil asam-asam lemak yang diperoleh dari reaksi trans esterifikasi *in situ* minyak-lemak hasil ekstraksi dengan heksan (Pasang, 2007).

Trans esterifikasi *in situ* yang dilakukan pada biji utuh memiliki keunggulan yaitu minyak yang terkandung di dalam kulit biji (jika ada) akan meningkatkan perolehan keseluruhan ester dari biji dan kehilangan minyak-lemak akibat tak sempurnanya pemisahan daging dan kulit biji (seperti biasa dilakukan dalam ekstraksi konvensional minyak-lemak) dapat dihindari. Namun, dalam kasus trans esterifikasi *in situ* biji utuh, nilai nutrisi biji-bijian dapat menjadi lebih rendah karena tercampuri kulit ampas biji (Pasang, 2007).

Trans esterifikasi *in situ* juga memiliki beberapa keunggulan diantaranya (a) ester alkil asam-asam lemak, karena memiliki viskositas dan karakter kelarutan yang berbeda dari trigliserida asalnya, dapat lebih mudah terjumput (*recovered*) dari bahan sumber minyak dan bahkan mungkin dengan menggunakan pelarut alkohol yang harga dan marabahayaanya lebih rendah daripada heksan (pelarut konvensional minyak-lemak). (b) perbaikan kemudahan dicerna mungkin bisa terjadi pada biji ekstraksi, akibat pengaruh asam atau basa katalis trans esterifikasi (Harrington dan D' Arcy- Evans 1985).

1. Kelarutan

Beberapa hal yang sangat berperan terhadap kelarutan zat padat dalam pelarut sebagai berikut :

a. Temperatur

Temperatur dapat meningkatkan suatu kelarutan zat padat, yang utamanya garam dalam air. Sedangkan untuk zat yang non polar hanya sedikit dipengaruhi oleh temperatur.

b. Penambahan Zat Terlarut Lain

Misalnya saja dalam hal ini suatu pelarut ditambahkan zat lain yang bertujuan menaikkan suatu kelarutan zat dalam pelarut ialah penambahan ion sejenis dan surfaktan. Kedua zat tersebut bekerja dengan cara sebagai berikut:

- 1) Ion sejenis : Apabila elektrolit sukar larut dilarutkan untuk membentuk suatu larutan yang jenuh, dalam hal ini kelarutan ditulis K_{sp} . K_{sp} akan menurun dengan adanya ion sejenis, meningkat dengan penambahan ion yang tidak sejenis.
- 2) Surfaktan : Molekul amfifilik yang tersusun atas bagian polar yang larut air dan non polar yang sukar larut dalam air. Pada konsentrasi yang rendah dalam larutan maka surfaktan tersebut berada diatas (permukaan atau antar muka) sehingga akan memberikan efek penurunan tegangan permukaan. Pada konsentrasi diatas Misel kritis (KMK) akan membentuk misel yang berperan dalam proses solubilitas miselar. Perlu diketahui Solubilisasi miselar adalah suatu pelarutan yang terjadi spontan pada molekul zat yang sukar larut dalam air melalui interaksi yang bersifat ireversibel dengan misel dari surfaktan dalam larutan sehingga terbentuk suatu larutan yang stabil secara termodinamika. Syarat yang harus dipenuhi dalam hal ini adalah konsentrasi surfaktan lebih dari atau sama dengan nilai KMK.

c. Polaritas Pelarut

Seperti umumnya untuk zat yang larut air akan larut dalam pelarut yang polar, sedangkan untuk zat yang sukar larut dalam air akan relatif mudah larut dalam pelarut yang non polar atau semi polar.

d. Konstanta Dielektrik Pelarut

Misalnya saja untuk senyawa yang non polar akan naik kelarutannya dalam air dengan ditambahkan pelarut lain (*cosolvent*) yang dalam hal ini tetapan dielektrik suatu pelarut berubah, dikarenakan berubahnya nilai jumlah tetapan dielektrik larutan dengan cara terjadinya hasil kali fraksi pelarut dengan konstanta dielektrik masing-masing pelarut dalam sistem pelarut campuran.

e. pH Larutan

Kelarutan suatu senyawa yang terionisasi dalam air sangat dipengaruhi oleh pH, sedangkan kelarutan senyawa non elektrolit yang tidak terionisasi dalam air hanya akan sedikit dipengaruhi terhadap pH.

f. Ukuran Partikel

Ukuran suatu partikel sangat mempengaruhi kelarutan karena semakin kecil partikel, rasio antara luas permukaan dan volume meningkat. Meningkatnya luas permukaan memungkinkan interaksi antara zat terlarut dan pelarut menjadi lebih besar.

g. Ukuran Molekul

Jika suatu molekul semakin besar maka nilai kelarutannya menjadi semakin rendah, hal ini dapat terjadi dikarenakan sulitnya molekul

pelarut untuk mengelilingi molekul besar tersebut. Dalam hal senyawa organik, “percabangan” akan meningkatkan kelarutan, karena semakin banyak percabangan akan memperkecil ukuran molekul tersebut, sehingga mempermudah proses kelarutan antara molekul zat dengan molekul pelarut.

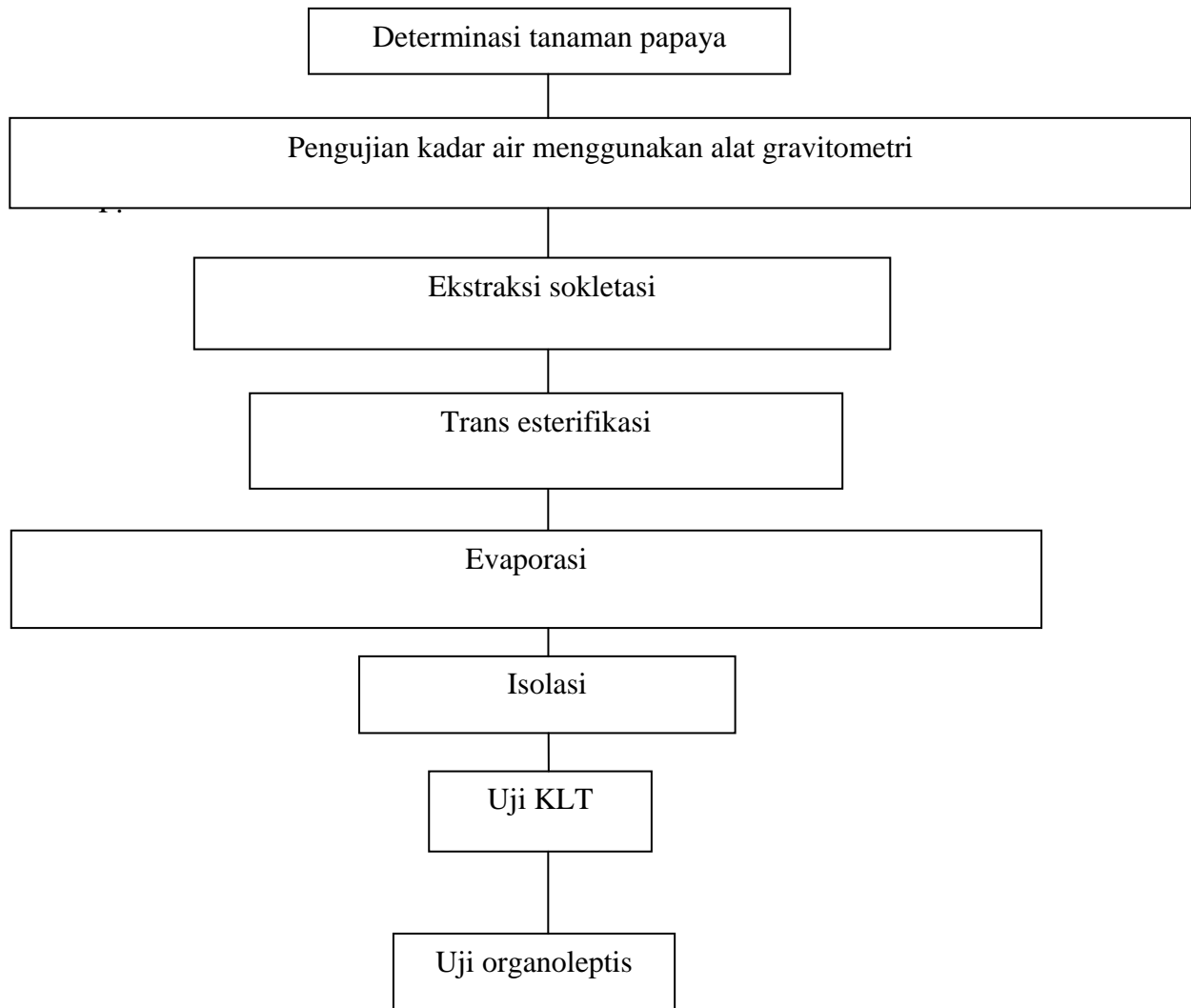
h. Polimorfisme

Polimorfisme atau yang umum dikenal dengan kapasitas suatu senyawa untuk terkristalisasi menjadi lebih dari satu jenis bentuk Kristal. Perubahan dari satu bentuk Kristal menjadi bentuk lainnya disebut sebagai enantiotropik yang bersifat reversibel. Bentuk polimer inilah yang akan mempengaruhi karakteristik sifat fisika-kimiawi suatu zat meliputi : warna, kekerasan, kelarutan, titik leleh, dan sifat-sifat lainnya.

F. Katalis

Katalisator merupakan bahan kimia yang berfungsi mempercepat suatu reaksi kimia dengan cara menurunkan energi aktivasi suatu reaksi dengan cara yang unik, yaitu menjembatani permukaan molekul pereaksi dan reaktan tanpa mengubah energi pereaksi maupun produk. Pada proses esterifikasi, asam bertindak dengan cara mendonorkan elektron ke group alkoksida sehingga menjadi lebih reaktif. Sebaliknya, basa pada proses trans esterifikasi bertindak sebagai katalis dengan cara menarik elektron untuk menjadi lebih reaktif (Prihandana, *et al.*, 2006).

G. Kerangka Konsep



Gambar 3. Skema Kerangka Konsep

H. Hipotesis

1. Terdapatnya gliserol dalam biji pepaya dibuktikan dengan KLT
2. Gliserol dalam ekstrak biji pepaya sesuai dengan pemerian gliserol murni