

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1. Senyawa Amina**

Amina adalah turunan organik dari ammonia dimana satu atau lebih atom hidrogen pada nitrogen telah tergantikan oleh gugus alkil atau aril. Karena itu amina memiliki sifat mirip dengan ammonia seperti alkohol dan eter terhadap air.

Seperti alkohol, amina bisa diklasifikasikan sebagai primer, sekunder dan tersier. Meski demikian dasar dari pengkategorianya berbeda dari alkohol. Alkohol diklasifikasikan dengan jumlah gugus non hidrogen yang terikat pada karbon yang mengandung hidroksil., namun amina diklasifikasikan dengan jumlah gugus nonhidrogen yang terikat langsung pada atom nitrogen (Stoker, 1991)

##### **2.1.1 Sifat dan Keberadaan Amina**

Alkilamina berbobot molekul rendah adalah gas atau cair pada suhu kamar. Di- dan trietilamin serta amina primer yang memiliki tiga sampai sepuluh atom karbon adalah cairan, amina yang lebih kecil jumlah atom karbonnya adalah gas.

Amina dengan jumlah atom karbon dibawah enam biasanya larut dalam air akibat adanya interaksi ikatan hidrogen. Meskipun nitrogen tidak seelektronegatif oksigen namun mampu mempolarisasi ikatan N-H sehingga terbentuk gaya dipol-dipol yang kuat antara molekulnya. Amine tersier tidak memiliki atom hidrogen karena itu tidak terjadi ikatan hidrogen antara air dengannya atau dengan amin tersier lainnya. konsekuensinya titik didihnya lebih rendah disbanding amina primer atau sekunder.

Salah satu sifat yang paling dikenal dari amina berbobot molekul rendah adalah aromanya yang tidak menyenangkan. Amine volatile ini menguap secara cepat dan terciup seperti campuran ammonia dan ikan busuk. Kebanyakan bahan yang membusuk terutama organ yang mengandung protein tinggi menghasilkan amina. Bagian dari aroma tumbuhan yang mati, rumah penyimpanan daging, dan bagian pengolahan limbah semuanya adalah amina (Stoker, 1991).

Titik lebur, titik didih dan densitas dari beberapa senyawa amina sederhana meningkat bersama dengan bertambahnya berat molekul sebagai konsekuensi dari interaksi intermolekular yang lebih besar. Sama seperti alkohol, senyawa amina yang lebih sederhana menunjukkan pengaruh ikatan hydrogen. Nitrogen kurang elektonegatif dibandingkan dengan oksigen, ikatan hydrogen pada  $N - H \cdots N$  kurang kuat dibanding dengan ikatan  $O - H \cdots O$ . Oleh karena itu, amina primer memiliki titik didih yang berbeda antara senyawa alkana dan alkohol berdasarkan berat molekul, sama seperti ammoniak, dengan b.p.  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , yang merupakan intermediet antara methane, dengan b.p.  $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dan air, dengan b.p.  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Streitwieser, 1985)

**Tabel 2.1 Daftar titik lebur dari amina Primer Jenuh (  $R-NH_2$  ).**

R=	m.p. $^{\circ}\text{C}$	R=	m.p. $^{\circ}\text{C}$
$CH_3$	-92.5	$C_{11}H_{23}$	16.5
$C_2H_5$	-80.6	$C_{12}H_{26}$	28.0
$C_3H_7$	-83.0	$C_{13}H_{27}$	27.0
$C_4H_9$	-50.5	$C_{14}H_{29}$	37.9
$C_5H_{11}$	-55.0	$C_{15}H_{31}$	37.3
$C_6H_{12}$	-19.0	$C_{16}H_{33}$	46.2
$C_7H_{15}$	-23.0	$C_{17}H_{35}$	49
$C_8H_{17}$	- 0.4	$C_{18}H_{37}$	51.8
$C_9H_{19}$	-. 1.0	$C_{19}H_{41}$	57.8
$C_{10}H_{21}$	15.0	$C_{20}H_{45}$	62.7

**Tabel 2.2 Daftar Titik Lebur dari amina sekunder simetrik**

Amina	Titik didih (°C)
diheksil	1.2
dioktil	26.7
didekil	41.5
didodekil	47.0
ditetradekil	60.62
diheksadekil	67.03
dioktadekil	72.3

### 2.1.2 Kebasaan Amina

Larutan ammonia dalam air adalah basa, mereka dikenal dengan ammonia berair atau ammonia hidroksida. Sebagai tambahan pengikatan terhadap hidrogen, nitrogen pada ammonia juga memiliki pasangan electron tak berikatan yang dapat digunakan untuk ikatan tambahan. Dalam larutan berair, molekul air mendonasi sebuah proton terhadap molekul ammonia yang menghasilkan pembentukan ion ammonium dan ion hidroksida.

### Gambar 2.1 Reaksi Ammonia Dengan Air

Sama halnya seperti ammonia, amina juga merupakan sebuah basa, dan mereka berinteraksi dengan air secara analog dengan ammonia. Hasilnya merupakan sebuah larutan basa yang mengandung ion ammonium tersubstitusi (ion ammonium dengan satu atau lebih atom hidrogennya telah tergantikan dengan gugus alkil atau aril) dan ion hidroksida. Ilustrasi berikut menggambarkan prosesnya.

## **Gambar 2.2 Reaksi Amina dengan Air**

(Stoker, 1991)

### **2.1.3 Kegunaan Senyawa Amina dan Turunannya**

Senyawa amina memiliki kegunaan yang luas dalam kehidupan yaitu dapat berguna sebagai pencegah korosif, bakterisida, fungisida, bahan pemflotasi dan pengemulsi (Billenstein, 1984).

Empat amina yang relative sederhana sangat penting dalam fungsi tubuh manusia. Mereka adalah sekresi kelenjar adrenal epinefrin (adrenalin) dan norepinefrin (non adrenalin), dopamine dan serotonin.

### **Gambar 2.3 Contoh Senyawa Amina**

Senyawa-senyawa tersebut berfungsi sebagai neurotransmitter ( pembawa pesan kimiawi) antara sel-sel saraf. Epinefrin juga berfungsi sebagai hormone yang menstimulasi pemecahan glikogen menjadi glukosa dalam otot ketika kadar cadangan glukosa menurun.

Epinefrin, norepinefrin dan dopamine juga dikenal sebagai katekolamin yang merupakan turunan dari katekol (o-dihidroksibenzen) yang strukturnya sebagai berikut

### **Gambar 2.4 Dopamine**

Defisiensi dari dopamine mengakibatkan penyakit Parkinson. Sel otak penderita Parkinson hanya mengandung 5 hingga 15 persen dari konsentrasi normal dopamine. Pemberian dopamine tidak menghentikan gejala penyakit ini karena dopamine dalam darah tidak bisa melewati dinding darah dan otak. Sedangkan kekurangan serotonin dapat mengakibatkan depresi mental (Stroker, 1991)

Reagen yang mengandung nitrogen terkhususnya amin dan turunannya merupakan ekstraktan yang efisien untuk beberapa logam golongan platinum dan digunakan secara meluas untuk teknologi dan analisa. Walaupun reagent tersebut sangat direkomendasikan aplikasinya dibatasi oleh beberapa factor termasuk kelarutan ekstraktan dalam larutan berair dan ekstraksi zat yang tak dapat dipisahkan dalam larutan asam dengan keasaman rendah. Pemilihan pelarut dan lainnya. Teknik modern untuk ekstraksi logam platinum menghadirkan pendekatan rasional untuk memilih ekstraktan dari sisi ketersediaannya dan selektivitas dan proses pengembangan untuk ekstraksi satu tingkat untuk logam tertentu dan pemisahannya dari logam yang berhubungan (Khisamutdinov, 2006).

#### **2.1.3.1 Amina Sebagai Pelembut Pakaian**

Turunan amina rantai panjang dalam hal ini garam kuraterner ammonium yang mengandung setidaknya satu gugus amina rantai panjang bersifat larut dalam air dan aktif secara biologis. Penambahan gugus amina rantai panjang membuatnya sulit larut dalam air namun tetap dapat didispersikan dalam air. Penggunaan senyawa tersebut

paling umum pada industri pelembut pakaian dimana garam tersebut melekat pada permukaan pakaian dan memberi kesan lembut terhadap tangan (Reck, 1962).

### **2.1.3.2 Amina Sebagai Anti Iritasi Pada Shampo**

Turunan amina rantai panjang yaitu Stearil Dimetil Amin Oksida telah dilaporkan digunakan sebagai anti iritasi pada shampo yang menggunakan bahan dasar natrium lauril sulfat dan zink pyridinethion. Stearil dimetil amin oksida juga telah dilaporkan bertindak sebagai anti iritasi terhadap shampo yang menggunakan garam lauril sulfat lain beserta turunannya seperti kalium lauril sulfat atau natrium lauril eter sulfat dan juga garam alkil sulfat lainnya seperti gliseril alkil sulfat dan alkil aril sulfat (Gerstein, 1977).

### **2.1.3.3 Amina Sebagai Pelumas**

Pelumas digunakan pada kendaraan untuk memperkecil gesekan antara bagian yang bergerak pada mesin mobil seperti keramik dan logam. Aditif yang digunakan pada umumnya adalah zink dialkil ditiofosfat (ZDDP) namun senyawa tersebut memberikan kontribusi besar terhadap emisi partikulat sulfur dan fosfor ke udara serta menjadi racun katalis pada *catalytic converter* sehingga perlu ditemukan penggantinya. Sebagai pengganti telah dilaporkan turunan senyawa oleilamina dan stearilamina yang direaksikan dengan asam sitrat dan asam suksinat telah menunjukkan sifat pelumas yang baik (Kocsis, 2010).

### **2.1.3.4 Amina sebagai Obat Parasit Leishmania**

Formulasi lemak sebagai obat anti *Leishmania* telah dilaporkan sebagai terapi yang efektif serta mengurangi efek racun dalam tubuh. Dalam hal ini, Liposom yang

dicampurkan dengan *phosphatidylcoline* (PC) dan stearilamina (SA) telah terbukti memiliki aktivitas anti protozoa secara in vitro terhadap parasit *Trypanosoma cruzi*, *Trypanosoma Brucei* *Gambiense* dan secara in vivo terhadap parasit *Toxoplasma Gandii* dan *L Donovanii* (Banerjee, 2007).

#### **2.1.4 Pembuatan Senyawa Amina**

Sejumlah proses kimia telah hadir untuk menghasilkan amina. Salah satunya ialah substitusi alkil halide.

Sebuah reaksi substitusi dimana gugus amino (-NH<sub>2</sub>) dari ammonia menggantikan atom halide (-X) dari alkil halide bisa digunakan untuk menghasilkan amina primer. Kehadiran basa kuat seperti NaOH diperlukan agar reaksi berjalan. Sebuah contoh spesifik untuk jenis reaksi ini adalah pembuatan etilamin dari etil bromide.

#### **Gambar 2.5 Reaksi Alkil Halida Dengan Ammonia**

Amina primer yang terbentuk tidak langsung dapat dipisahkan dari campuran reaksi. Atom nitrogen dari amina akan bereaksi dengan alkil halide menghasilkan amina sekunder dan tersier.

#### **Gambar 2.6 Reaksi pembentukan Amina dari Ammonia dengan Alkil Halida**

(Stroker, 1991).

Reaksi aminasi dapat dilakukan terhadap heksadekanol dengan menggunakan katalis nikel dengan autoclave pada suhu 180° C. dan menghasilkan senyawa heksadakilamina. Senyawa ini dipisahkan menggunakan HCl 10% sehingga amina tersebut berubah menjadi garamnya dan diekstraksi dengan aquabidest dan dinetralkan dengan NaOH 2

N dan diekstraksi dengan n-heksana dan diuapkan pelarutnya diperoleh produk sebesar 4,8 % (Joanivia, 2007).

## 2.2 Alkohol Rantai Panjang

Alkohol rantai panjang diproduksi dari berbagai jenis lemak; panjang rantainya bervariasi dari 8 hingga 22 atom karbon. Alkohol pada detergen biasanya memiliki 12-18 atom karbon dengan dominasi 12-14 atom karbon. Alkohol rantai panjang bersaing dengan sejumlah besar produk alkohol turunan minyak bumi dengan panjang rantai yang serupa. Penggunaannya bergantung pada faktor ekonomi. Kegunaan alkohol rantai panjang terutama untuk pasar surfaktan dengan dominasi 65% alkilbenzen dan 35% sisanya alkohol rantai panjang dengan rincian 21% sintetis dan 14% alami.

Alkohol rantai panjang alami diperoleh dari tiga sumber utama : minyak kelapa, minyak inti sawit dan lemak. Alkohol alami dengan panjang rantai  $C_{16-18}$  dihasilkan terutama dari lemak. Kebanyakan alkohol alami diproduksi dari reduksi metil ester namun asam lemak juga dapat direduksi menjadi alkohol. Saat ini dilaporkan sekitar 500 juta MT alkohol alami diproduksi di seluruh dunia dengan produser detergen sebagai produser utama (Reck, 1985).

## 2.3 Aerosil

Aerosil merupakan silikon dioksida murni yang diketahui dalam jumlah kecil dapat menyerap air yang cukup besar. Aerosil diperoleh melalui penguapan silikon tetraklorida yang dioksidasi dengan nyala suhu tinggi menggunakan  $H_2$  dan  $O_2$ .

Aerosil berupa serbuk dan memberikan efek mengentalkan dan thixotropy dengan mendispersikannya ke dalam bahan yang bersifat cair. Produk hidrofilik standar dibuat dari partikel utama dengan ukuran 7 nm hingga 40 nm. Adapun kegunaan aerosil adalah sebagai bahan pengalir untuk toner, makanan dan bidang farmasi sebagai pengontrol



reologi, cat, mantel, lem, sealant, plastik, film, serat, keramik dan pendukung katalisator (Wikipedia, 2011). Luas permukaan aerosil bervariasi yaitu dari 50 hingga 400 m<sup>2</sup>/g. Permukaan aerosil bersifat hidrofilik dan terus menyerap air (Pevzner, 1973).

Aerosil juga telah digunakan pada reaksi karbonilasi sebanyak 3% dari jumlah metil oleat dan dilaporkan dapat meningkatkan hasil reaksi karbonilasi metil oleat dari < 20% menjadi 52,1% (Saragih, 2009).

## **2.4 Katalis**

Katalis adalah suatu zat yang mengakibatkan reaksi lebih cepat mencapai kesetimbangan. Katalis tidak akan mengubah nilai ketetapan kesetimbangan dan tidak mengalami perubahan apapun. Menurut teori kecepatan reaksi absolut, peranan katalis adalah menurunkan energi bebas pengaktifan. Beberapa katalis melakukannya dengan membentuk pereaksi untuk mencapai kompleks teraktifkan yang sama dengan bila tanpa adanya katalis, namun kebanyakan katalis tampaknya memberikan suatu mekanisme yang berbeda, yang mengikatnya secara sementara dan berenergi bebas rendah. (Cotton, 1989).

### **2.4.1 Katalis homogen**

Dalam katalisis homogen reaktan, produk dan katalis secara molekuler berada dalam satu fase, biasanya berupa cairan. Contohnya adalah hidrogenasi dari 1-heksena dalam pelarut hidrokarbon yang dikatalisis oleh [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>3</sub>RhH (reaksi 1) dan hidrolisis ester dengan menggunakan katalis asam (reaksi 2) (Parker, 1984).

### **Gambar 2.7 Contoh Reaksi yang Dikatalisis Katalis Homogen**

Keuntungan dari katalis homogenya adalah spesifik untuk reaksi tertentu dan tidak membutuhkan suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi, katalis yang larut lebih mudah dikarakterisasi, misalnya spektroskopi. Kerugian dari katalis homogen adalah katalis sulit dipisahkan dari produknya dan katalis dapat terdegradasi serta harganya relative tinggi (Leach, 1983).

#### **2.4.2 Katalis heterogen**

Dalam katalis heterogen, katalis berada pada fase yang berbeda, reaktan dan produk biasanya berupa gas atau cairan dan katalis adalah padatan. Reaksi katalitik terjadi di atas permukaan padatan. Contohnya adalah dehidrasi dan dehidrogenasi isopropyl alkohol (reaksi 1 dan 2) (Parker, 1984).

#### **Gambar 2.8 Contoh Reaksi yang Dikatalisis Katalis Heterogen**

Keuntungan dari katalis heterogen adalah katalis mudah dipisahkan dari produknya, katalis dapat diaktifkan kembali dan dapat diadaptasikan dengan berbagai macam reactor. Kerugian dari katalis heterogen adalah dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi selama reaksi berlangsung (Leach, 1983).

#### **2.4.3 Logam Transisi Sebagai Katalis**

Unsur – unsur transisi adalah unsur logam yang memiliki kulit elektron  $d$  dan  $f$  yang tidak penuh dalam keadaan netral atau kation. Unsur transisi terdiri atas 56 dari 103 unsur. Logam – logam transisi diklasifikasikan dalam blok  $d$ , yang terdiri dari unsur  $3d$  dari Sc sampai Cu,  $4d$  dari Y ke Ag, dan  $5d$  dari Hf sampai Au, dan blok  $f$ , yang terdiri

dari unsur lantanoid dari La sampai Lu dan aktinoid dari Ac sampai Lr. Kimia unsur blok *d* dan blok *f* sangat berbeda.

Logam transisi yang mengkatalisis reaksi kimia merupakan dasar yang sangat penting dalam proses industri, seperti reaksi hidrogenasi, reaksi karbonilasi dan reaksi polimerisasi bertekanan rendah untuk etilen dan propena. Semua proses – proses ini berjalan secara heterogen, dimana suatu bahan material yang padat digunakan sebagai katalis (Cotton, 2004 ).

Unsur – unsur transisi mempunyai sifat – sifat tertentu, yaitu:

- Semuanya adalah logam
- Hampir keseluruhan dari unsur transisi ini bersifat keras, kuat, titik lelehnya tinggi, titik didihnya tinggi serta menghantarkan panas dan listrik yang baik
- Unsur – unsur ini dapat membentuk campuran satu dengan yang lain dan dengan unsur – unsur yang mirip logam
- Banyak diantaranya cukup elektropositif sehingga dapat larut dalam asam mineral, walaupun hanya beberapa diantaranya bersifat mulia, yaitu mempunyai potensial elektroda yang rendah sehingga tidak terpengaruh oleh asam yang sederhana
- Ada beberapa pengecualian yaitu unsur – unsur ini mempunyai valensi yang beragam dan ion – ion serta senyawanya berwarna pada satu tingkat oksidasi.
- Karena kulit yang terisi sebagian, unsur – unsur ini membentuk paling sedikit beberapa senyawaan paramagnetik ( Cotton, Wilkinson, 1989 ).

Pada beberapa kasus, logam – logam transisi yang memiliki berbagai valensi dapat membentuk suatu senyawa intermediet yang tidak stabil. Pada kasus lain, logam – logam transisi memberikan reaksi permukaan yang sesuai. Banyak logam – logam unsur transisi dan senyawanya memiliki sifat katalitik.

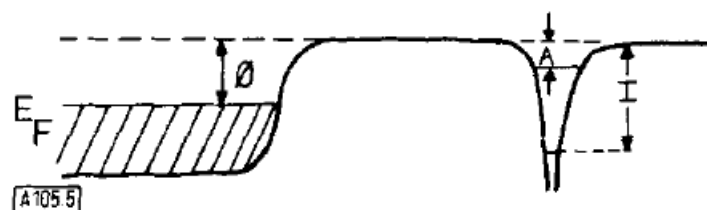
Beberapa dari banyak kegunaannya tersebut di bawah ini:

Ni	Raney nikel, pada proses reduksi, seperti pembuatan heksametilendiamin, pembuatan H <sub>2</sub> dari NH <sub>3</sub> , mereduksi antraquinon menjadi antraquinol pada H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
Kompleks Ni	pada sintesis Reppe ( polimerisasi, alkena, seperti menghasilkan benzen atau siklooktatetraena )

Pd	digunakan untuk reaksi hidrogenasi
PdCl <sub>2</sub>	pada proses Wacker untuk mengubah etilena menjadi metanol
Cu	digunakan pada proses langsung untuk pembuatan (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>
CuCl <sub>2</sub>	pada proses Deacon untuk membuat Cl <sub>2</sub> dari HCl ( Lee, 1994 ).

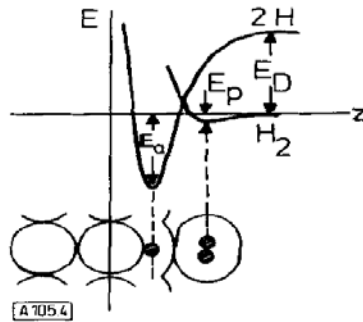
Salah satu kegunaan yang penting dari unsur – unsur transisi dalam reaksi katalitik adalah untuk mengatomisasi molekul – molekul diatomik dan menyalurkan atom – atom tersebut pada reaktan yang lain dan reaksi intermediet. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> dan CO adalah molekul diatomik yang penting. Kekuatan ikatan H, O, N dan C pada permukaan logam – logam transisi memberikan gaya dorong termodinamik untuk atomisasi dan juga untuk pelepasan atom dalam reaksi dengan molekul – molekul yang lain. Permukaan logam juga memiliki sifat – sifat yang unik lainnya yang dapat mengkatalisis serangkaian reaksi – reaksi kompleks yang dimulai dengan disosiasi adsorpsi yang diikuti dengan penataan ulang kompleks melalui formasi dan pemutusan ikatan, yang terakhir proses adsorpsi dari produk ( Hegedus, 1987 ).

Akurasi penyerapan kimia antara suatu atom H dengan permukaan logam diilustrasikan seperti berikut ini.



**Gambar 2.9 Diagram Energi Penyerapan Atom H pada Permukaan Logam**

Diagram energi berdasarkan data spektroskopi fotoelektron dari interaksi suatu atom H ( kanan ) dengan suatu permukaan logam (kiri). Dimana E<sub>F</sub> merupakan Fermi level. Energi dari ikatan Ni–H hanya 63 kkal/mol



**Gambar 2.10 Diagram Energi Potensial penyerapan Hidrogen pada Permukaan Logam**

Dari diagram energi potensial di atas menurut Lennard-Jones untuk adsorpsi hidrogen pada logam dapat dijelaskan.  $E_D$ , menyatakan energi disosiasi dari  $H_2$  ( 104 kkal/mol);  $E_p$ , menyatakan energi adsorpsi pada adsorpsi fisika ( molekular ); dan  $E_a$  merupakan energi penyerapan untuk adsorpsi kimia ( Ertl, 1976 ).