

BAB 2

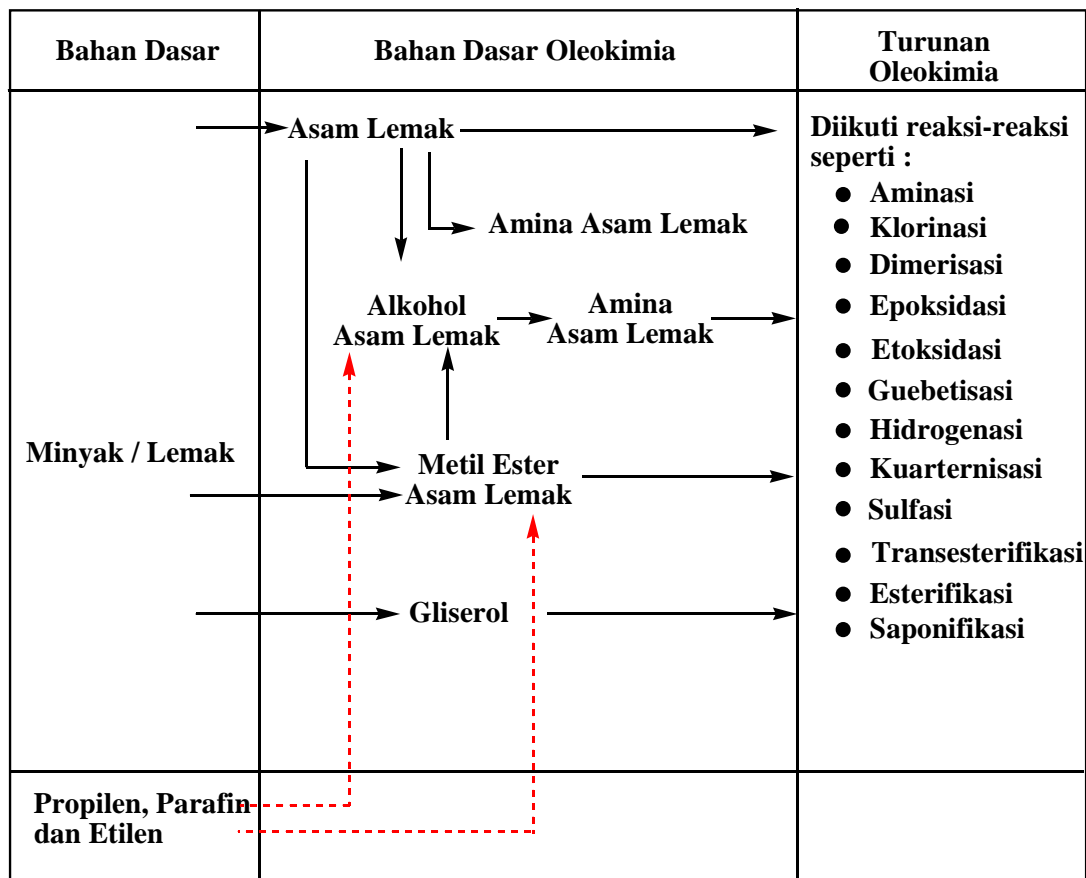
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Oleokimia

Oleokimia merupakan bahan kimia yang berasal dari minyak/lemak alami, baik tumbuhan maupun hewani. Bidang keahlian teknologi oleokimia merupakan salah satu bidang keahlian yang mempunyai prospek yang baik dan penting dalam teknik kimia. Pada saat ini dan pada waktu yang akan datang, produk oleokimia diperkirakan akan semakin banyak berperan menggantikan produk-produk turunan minyak bumi (petrokimia). Pada saat ini, permintaan akan produk oleokimia semakin meningkat. Hal ini dapat dimaklumi karena produk oleokimia mempunyai beberapa keunggulan dibandingkan produk petrokimia, seperti harga, sumber yang dapat diperbaharui dan produk yang ramah lingkungan (Spitz, 2004).

Oleokimia merupakan turunan gliserol dengan asam lemak yang berubah dalam bentuk turunannya yang digunakan baik sebagai surfaktan, detergen, polimer, aditif bahan bakar dan sebagainya. Bahan dasar oleokimia seperti gliserol, asam lemak, amina asam lemak dan alkohol dapat diperoleh dengan mengubah lipida baik yang berasal dari hewan maupun tumbuhan menjadi gliserol dan turunan asam lemak. Penggunaan terbesar dari asam lemak adalah dengan mengubahnya menjadi alkohol asam lemak, plastik dan nilon (hampir mencapai 40% dari total penggunaannya). Penggunaan terbesar berikutnya sebesar 30% untuk dijadikan sabun, detergen, kosmetik. Asam lemak juga digunakan sebagai bahan dasar pembuatan resin dan cat sekitar 15% sisanya digunakan dalam industri pembuatan ban, tekstil, kulit kertas, pelumas dan lilin (Richtler and Knaut, 1984).

Tabel 2.1. Diagram Alur Proses Oleokimia dari Bahan Dasar Minyak atau Lemak menjadi Oleokimia dan Turunan Oleokimia



Sumber : Richtler and Knaut, 1984

———— : Alami

----- : Sintesis

2.2. Lemak

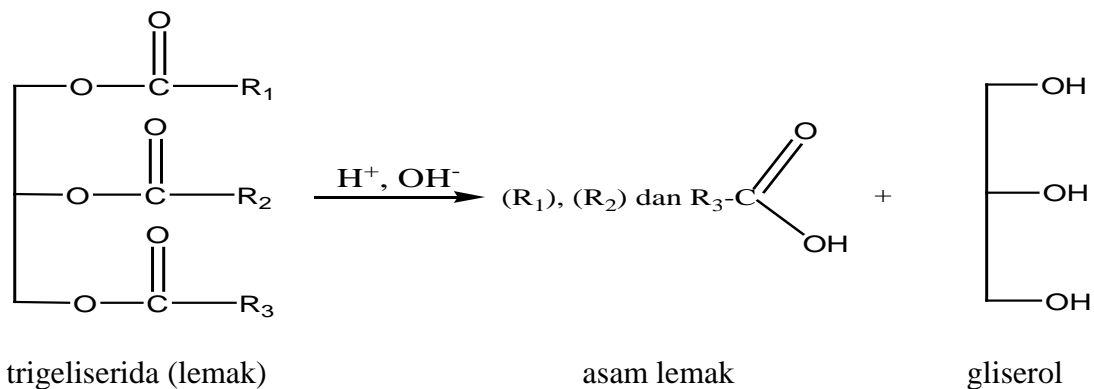
Lemak adalah suatu ester asam lemak dengan gliserol. Gliserol adalah suatu trihidroksi alkohol yang terdiri atas tiga atom karbon. Jadi tiap atom karbon mempunyai gugus -OH. Satu molekul gliserol dapat mengikat satu, dua atau tiga molekul asam lemak dalam bentuk ester, yang disebut monogliserida, digliserida atau trigliserida. Pada lemak, satu molekul gliserol mengikat tiga molekul asam lemak, oleh karena itu lemak adalah suatu trigliserida. $R_1\text{-COOH}$, $R_2\text{-COOH}$ dan

R_3 -COOH ialah molekul asam lemak yang terikat pada gliserol. Ketiga molekul asam lemak tersebut boleh sama dan boleh berbeda (Poedjiadi, 2006).

Perbedaan antara suatu lemak dan minyak bersifat sembarang: pada temperatur kamar lemak berwujud padat dan minyak berwujud cair. Sebagian besar gliserida pada hewan adalah berupa lemak, sedangkan gliserida dalam tumbuhan cenderung berupa minyak. Karena itu biasa terdengar ungkapan lemak hewani dan minyak nabati. (Fessenden dan Fessenden, 1992).

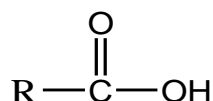
2.2.1. Asam Lemak

Asam lemak merupakan asam karboksilat yang diperoleh dari hidrolisis suatu minyak ataupun lemak, umumnya mempunyai rantai hidrokarbon panjang dan tak bercabang (Fessenden dan Fessenden, 1992).



Gambar 2.1. Hasil Hidrolisis Trigliserida menjadi Asam Lemak dan Gliserol (Bahl, 2004)

Asam lemak adalah asam organik yang terdapat sebagai ester trigliserida atau lemak dimana rumus umum dari asam lemak adalah sebagai berikut:



Gambar 2.2. Rumus Umum Asam Lemak

Dimana R adalah rantai karbon yang jenuh atau yang tidak jenuh dan terdiri atas 4 sampai 24 buah atom karbon. Rantai karbon yang jenuh ialah rantai

karbon yang tidak mengandung ikatan rangkap, sedangkan yang mengandung ikatan rangkap disebut rantai karbon tidak jenuh. Pada umumnya asam lemak memiliki jumlah atom karbon yang genap (Poedjiadi, 2006).

Tabel 2.2. Asam Lemak Jenuh yang Terdapat dalam Lemak dan Minyak

Asam lemak jenuh	Rumus kimia	Sumber (Asal)	Titik cair (oC)
n- Butirat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	lemak susu sapi, mentega	-7,6
n-Kaproat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	mentega, minyak kelapa, minyak kelapa sawit	-1,5
n-Kaprilat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Domba	1,6
Kaprat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	susu sapi dan kambing, minyak kelapa, minyak kelapa sawit	31,5
Laurat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	susu, minyak inti sawit, spermaseti, minyak laural, minyak kelapa	44
Miristat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	minyak pala, susu ternak, dan lemak nabati; minyak babi dan minyak ikan hiu	58
Palmitat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	sebagian besar terdapat dalam lemak hewani dan minyak nabati	64
Stearat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Domba	69,4

Tabel 2.3. Asam Lemak Tidak Jenuh yang Terdapat dalam Lemak dan Minyak

Asam lemak tak jenuh	Rumus kimia	Sumber (asal)	Titik cair (°C)
Palmitoleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{-CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	minyak kacang dan jagung	33
Oleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	disebagian besar minyak dan lemak	14
Linoleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Minyak biji kapas, biji lin, biji poppy	-11
Linolenat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Minyak perilla, biji lin	-

(Ketaren, 2008).

2.2.2. Asam palmitat

Asam palmitat adalah asam lemak jenuh yang terdiri dari 16 atom karbon dengan rumus $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (Poedjadi dan Supriyanti, 2006). Merupakan komposisi asam lemak yang paling besar pada minyak kelapa sawit (40-60%). Asam palmitat disebut juga asam heksadekanoat, asam *heksadecylik*, ataupun asam *cetylic* yang dapat diperoleh dari minyak kelapa sawit, lilin Jepang dan minyak sayuran China.

Adapun sifat-sifat dari asam palmitat adalah :

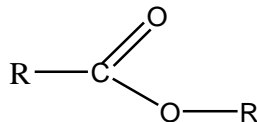
- Berat molekul : 256,42
- Wujud : Kristal putih
- Densitas : 0,853
- Titik lebur : 63-64°C
- Titik didih : 215°C

Asam palmitat tidak larut dalam air tetapi larut dalam alkohol dingin ataupun petroleum eter dan larut cepat dalam dalam alkohol panas, eter, propil alkohol, dan kloroform (Anonimous, 1967).

2.3. Ester

Ester adalah turunan asam karboksilat yang gugus OH dari karboksilnya diganti gugus OR dari alkohol ester mengandung gugus karbonil dan satu ikatan eter dengan karbon karbonil.

Rumus Umum



Gambar 2.3. Rumus Umum Ester
(Wilbraham dan Matta, 1992)

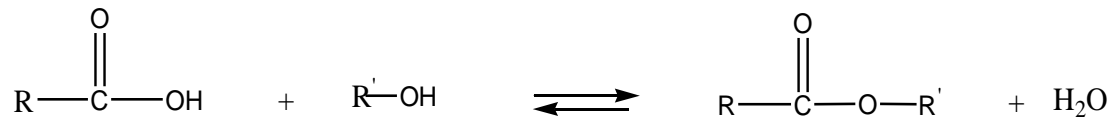
Ester dapat diperoleh dari asam organik yang di reaksikan dengan alkohol. Pembentukan air pada reaksi esterifikasi, selalu OH nya berasal dari asam, sebab reaksi senyawa organik bersifat molekular, meskipun asam karboksilat terionisasi sedikit, tetapi alkohol tidak terionisasi.

Ester dari asam organik memiliki sifat:

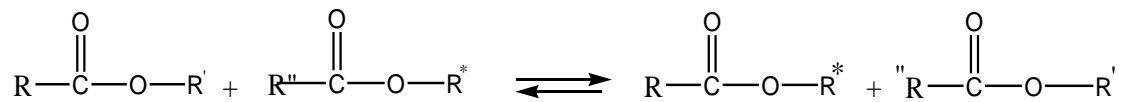
- Berupa larutan bila massa rumusnya tidak terlalu besar
- Larutan yang netral, tidak berwarna, lebih mengkilat dibandingkan air dan berbau harum
- Senyawa yang massa rumusnya rendah dapat larut dalam air tapi sangat sedikit, lebih banyak larut dalam alkohol dan eter
- Titik didih relatif rendah, dibandingkan titik didih asam atau alkohol yang menyusunnya (Besari dkk, 1982).

Senyawa ester dapat dibentuk dengan cara :

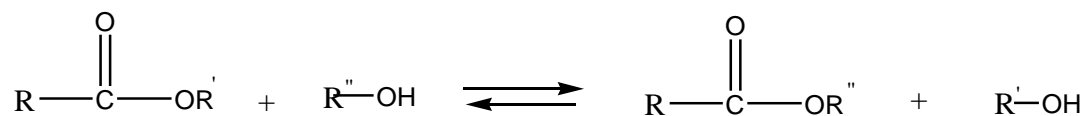
1. Esterifikasi yaitu reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol menghasilkan ester dengan hasil samping air.



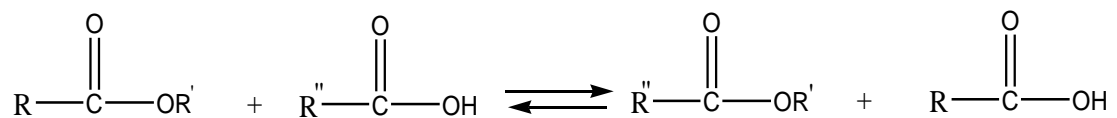
2. Interesterifikasi yaitu reaksi antara ester yang satu dengan ester yang lain menghasilkan ester yang baru.



3. Alkoholisis yaitu reaksi antara ester dengan alkohol menghasilkan suatu ester baru.



4. Asidolisis yaitu reaksi pembentukan suatu ester baru antara asam karboksilat dengan ester yang lain .

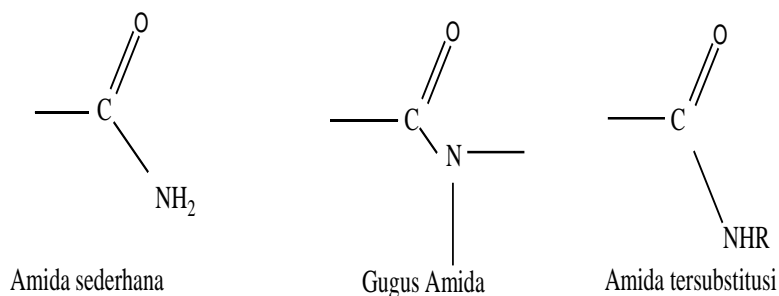


Ketiga reaksi yang terakhir diatas dikelompokkan menjadi reaksi transesterifikasi (Gandhi, 1997).

2.4. Amida

Amida adalah turunan amonia atau amina dari asam organik, senyawanya mungkin sederhana, bersubstituen satu atau dua. Amida dinamai dengan membuang akhiran *-at* ataupun *-oat* dari asam induknya, di ganti dengan amida. Salah satu metode pembuatan amida adalah reaksi amonia atau amina dengan turunan asam karboksilat. Ester, terutama metil ester adalah turunan asam karboksilat yang paling sering di gunakan (Wilbraham dan Matta,1992).

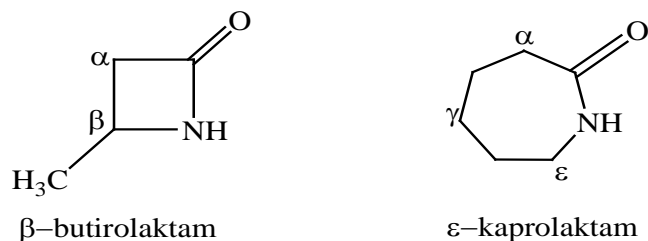
Bentuk sederhana dari amida adalah sebagai berikut:



Gambar 2.4. Bentuk-Bentuk Amida

(Fessenden dan Fessenden, 1992)

Amida siklik mempunyai nama khusus, yaitu diberi akhiran *-laktam* sebagai pengganti dari gugus lakton yang di dalam cincinnya mengandung atom nitrogen.

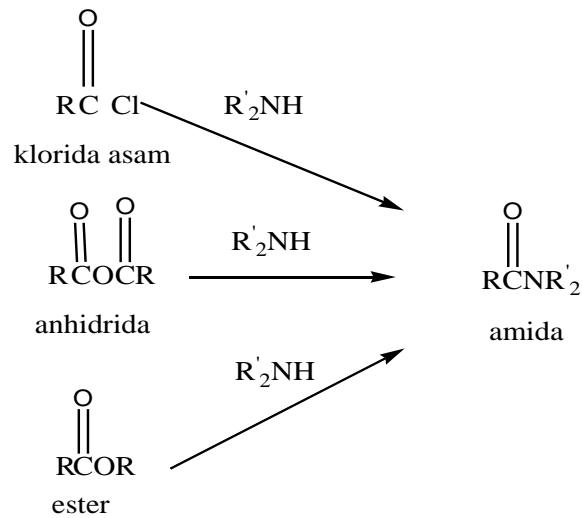


Gambar 2.5. Contoh Amida Siklik

(Riswiyanto, 2009).

2.4.1. Reaksi Amidasi

Amida disintesis dari derivat asam karboksilat dan amonia atau amina yang sesuai. Reaksi pembuatan amida secara umum dapat digambarkan sebagai berikut:



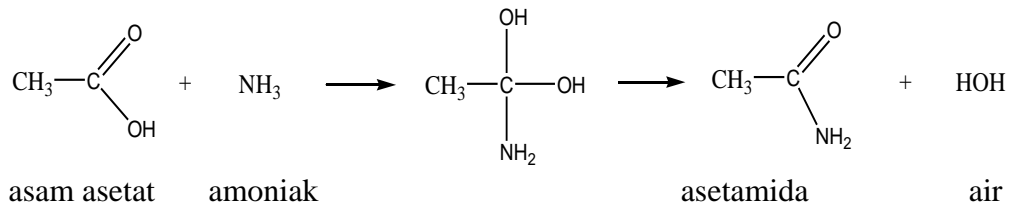
(Fessenden dan Fessenden, 1992)

Reaksi antara monoetanolamin dengan metil ester asam lemak untuk membentuk alkanolamida telah banyak dikembangkan untuk pembuatan steramida (amida asam lemak) yang banyak digunakan dalam kosmetik dan sabun kecantikan (Urata and Takaishi, 1998).

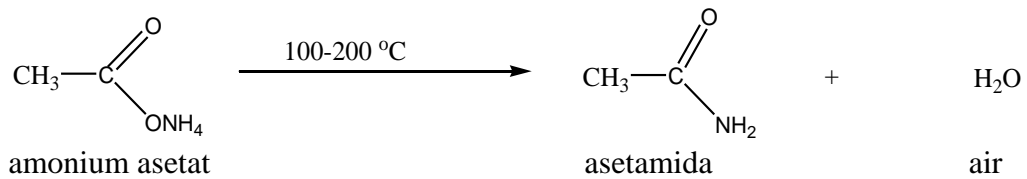
Apabila senyawa amina direaksikan dengan ester, reaksi akan terjadi pada suhu tinggi, tetapi sangat lambat sekali apabila dilakukan pada suhu rendah dan tanpa bantuan katalis basa Lewis seperti NaOCH_3 yang lebih kuat dari trietilamin. Reaksi amidasi antara amina dan ester dengan bantuan katalis NaOCH_3 dapat berlangsung pada suhu $100^\circ - 120^\circ \text{C}$, sedangkan apabila tidak menggunakan katalis maka reaksi dapat berlangsung pada suhu $150^\circ - 250^\circ \text{C}$ (Gabriel, 1984).

Pembuatan amida antara lain :

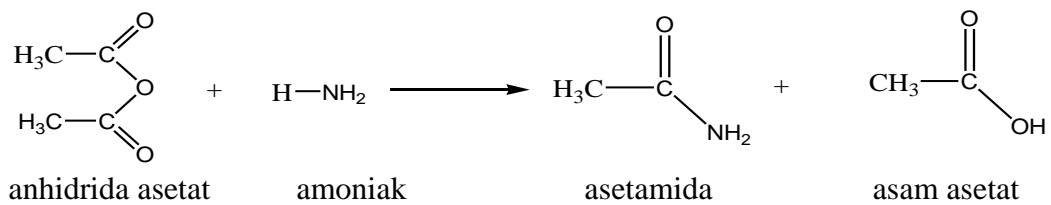
1. Reaksi asam karboksilat dengan amoniak



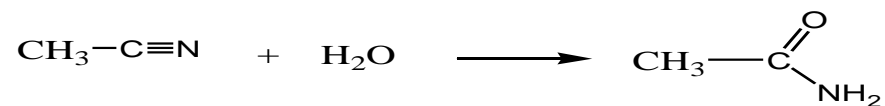
2. Dalam perdagangan didapat dari garam amoniumnya dipanaskan pada temperatur 100 -200 °C



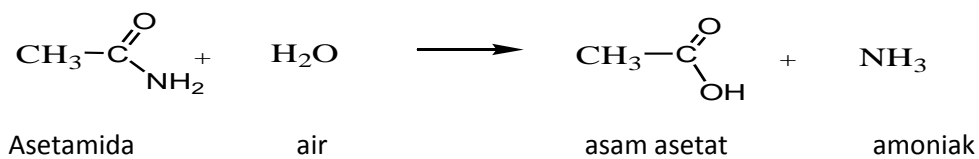
3. Dengan mereaksikan anhidrida asam dengan amoniak



4. Dengan menghidrolisa senyawa nitril, yakni pada reaksi sebelum terbentuknya asam karboksilat, terbentuk dahulu amida sebagai salah satu hasil antara.



Metil sianida Air asetamida



(Besari dkk, 1982)

2.4.2. Dietanolamina

Dietanolamina dinamakan juga dengan 2,2 iminobisetanol; 2,2 iminodietanol; dietilolamina; bis (hidroksietil) amina; 2,2 dihidroksidietilamina. Rumus molekul $C_4H_{11}NO_2$ dengan berat molekul 105,14. Dihasilkan bersama-sama dengan mono dan trietanolamine dengan cara ammonolisis dari etilen oksida. Dietanolamina dapat digunakan sebagai emulsifier, dalam pembuatan surfaktan, agen pendispersi, dalam bidang kosmetik dan juga dalam bidang farmasi. Dietanolamine melebur pada suhu $28^{\circ}C$, biasanya terdapat sebagai suatu cairan viskos yang berbau amonia ringan (Anonymous, 1967).

2.4.3. Alkanolamida

Alkanolamida merupakan salah satu senyawa yang dapat diturunkan dari asam lemak dan merupakan produk reaksi kondensasi alkanolamina primer atau sekunder dengan asam lemak, metil ester, atau trigliserida (Gervajio, 2005).

Alkanolamida adalah surfaktan bukan ionik dimana gugus hidroksil yang dimilikinya tidak cukup hidrofilik untuk membuat alkanolamida larut dalam air dengan sendirinya. Alkanolamida digunakan sebagai bahan pembusa (*foam boosting*) dalam pembuatan shampoo.

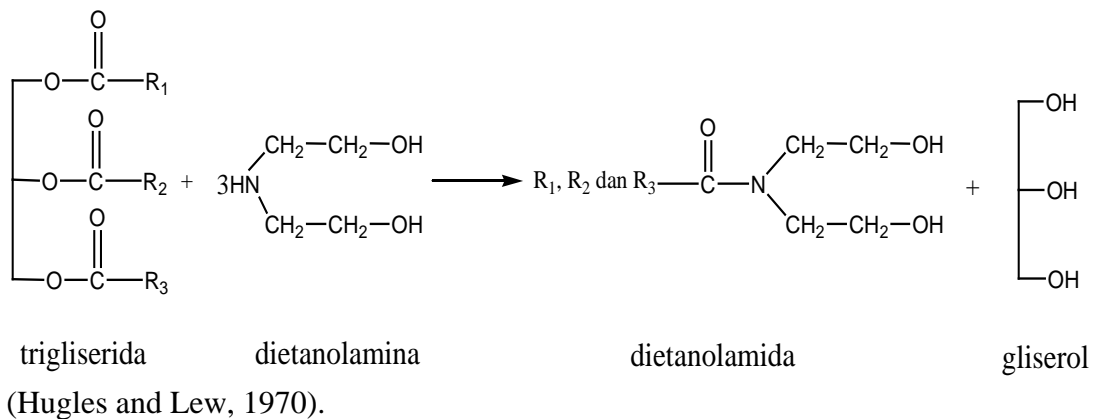
Jenis alkanolamida yang paling penting adalah dietanolamida. Senyawa N-etanol alkil amida adalah senyawa yang termasuk dalam golongan asam lemak yang dapat dimanfaatkan sebagai surfaktan dalam produk detergen, kosmetik dan tekstil. Senyawa ini dapat dibuat dengan mereaksikan asam lemak sawit destilat dengan senyawa yang mengandung gugus atom Nitrogen seperti alkanolamina (Nuyanto, dkk, 2002). Sifat kimia dari suatu senyawa alkanolamida sangat bervariasi, tergantung dari panjang cincin hidrokarbon dan sifat substituen pada atom nitrogen (Bilyk *et al*, 1992).

2.4.4. Dietanolamida

Dietanolamida pertama kali diperoleh dengan mereaksikan dua mol dietanolamina dengan satu mol asam lemak. Senyawa ini diberi nama *kritchevsky* sesuai dengan nama penemunya. Bahan baku yang digunakan dalam produksi dietanolamida dapat berupa asam lemak, trigliserida atau metil ester. Dietanolamida biasanya diproduksi secara kimia konvensional pada temperature 150°C selama 6-12 jam (Herawan, 1999).

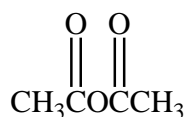
Dietanolamida merupakan senyawa amida yang tergolong pada kelompok alkanolamida. Dietanolamida termasuk dalam kelompok surfaktan nonionik (Stauffer, 1996).

Berikut merupakan reaksi pembuatan dietanolamida:



2.5. Anhidrida Asam

Anhidrida asam berasal dari dua asam karboksilat yang melepaskan satu molekul air. Anhidrida berarti tanpa air. Anhidrida dinamai dengan menambahkan kata anhidrida di depan nama asamnya. Anhidrida dari asam monokarboksilat berwujud cair, sedangkan asam dikarboksilat dan asam karboksilat aromatik berwujud padat (Wilbraham dan Matta, 1992).



Gambar 2.6. Anhidrida Asam

IUPAC : anhidrida asam etanoat

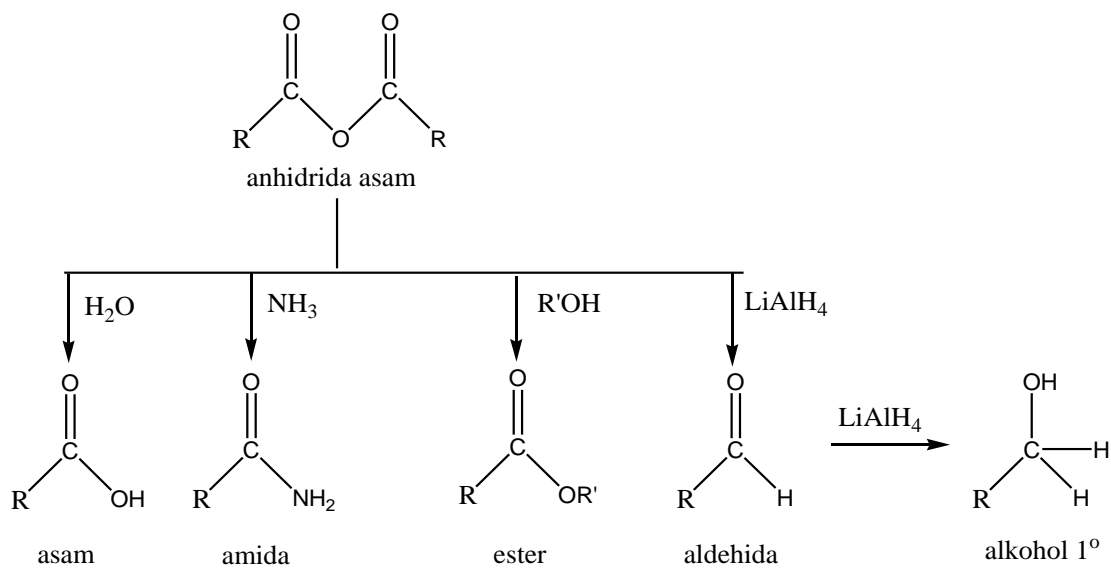
Trivial : anhidrida asam asetat (Fessenden dan Fessenden, 1992).

Asam anhidrida lebih reaktif dibandingkan dengan ester, tetapi reaksinya dengan nukleofil kurang reaktif dibandingkan dengan asil halida. Air menghidrolisis anhidrida kembali menjadi asam. Reaksinya dengan alkohol menghasilkan ester, sedangkan dengan amonia menghasilkan asam (Hart, 1990).

Salah satu contoh pembuatan anhidrida asam ialah pembuatan anhidrida maleat dari asam maleat dimana 100 gram asam maleat dicampurkan dengan 1,1,2,2,-tetrakloroetan sebanyak 100 ml dalam sebuah labu destilat, termometer dan kondensor dirangkai membentuk rangkaian alat destilasi. Campuran dipanaskan dalam suhu kamar ketika suhu mencapai 150°C, sebanyak 75 ml 1,1,2,2,-tetrakloroetan dan antara 15-15,5 ml air dihasilkan pada labu destilat. Destilasi dilanjutkan dengan menggunakan kondensor udara dan labu destilat sebelumnya diganti dengan labu destilat lain ketika suhu mencapai 150°C. Anhidrida maleat dihasilkan pada suhu 195-197°C. Kemudian anhidrida maleat yang dihasilkan, direkristalisasi dengan kloroform. Anhidrida maleat murni yang dihasilkan memiliki titik lebur sebesar 54°C sebanyak 70 gram (83%) (Furniss *et al*, 1989).

Reaksi pembuatan anhidrida asam umumnya berlangsung antara asil klorida dengan garam dari asam karboksilat. Sifat kimia anhidrida asam sama dengan klorida asam, namun anhidrida bereaksi sedikit lebih lambat dibandingkan klorida asam.

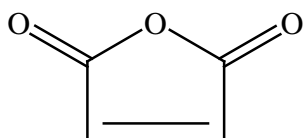
Berikut ini merupakan reaksi-reaksi yang dapat dihasilkan dari anhidrida asam:



Gambar 2.7. Reaksi-Reaksi dari Anhidrida Asam
(Riswiyanto, 2002)

2.5.1. Anhidrida Maleat

Anhidrida maleat disebut juga *2,5-furandione*; cis butenedioat anhidrida. Dengan rumus molekul $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, berat molekul 98,06 dan titik lebur $52,8^\circ\text{C}$. Larut dalam air membentuk asam maleat.



Gambar 2.8. Anhidrida Maleat
(Anonymous, 1967)

Maleat anhidrida adalah senyawa vinil tidak jenuh yang merupakan bahan mentah dalam sintesa resin poliester, pelapisan permukaan karet, detergen, bahan aditif dan minyak pelumas (Retno, 1995).

Kehadiran gugus maleat dapat meningkatkan berat molekul dan sifat ketidakjenuhannya sehingga lebih mudah dalam membentuk suatu film dengan daya lekat yang lebih baik (koheren). Gugus maleat juga dapat meningkatkan sifat

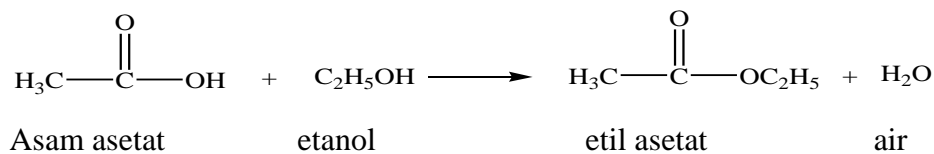
tahan benturan, fleksibilitas dan kekerasan goresan yang lebih baik. Umumnya, anhidrida maleat dikenal untuk memperkuat adhesi, yaitu gaya tarik menarik antara molekul yang tidak sejenis (Akintayo *et al*, 2012).

2.6. Reaksi Esterifikasi

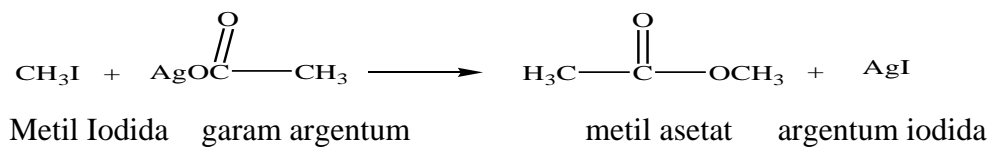
Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester. Turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat. Ester asam karboksilat ialah suatu senyawa yang mengandung gugus $-\text{CO}_2\text{R}$ dengan R dapat berupa alkil maupun aril. Esterifikasi dikatalisis asam dan bersifat dapat balik (Fessenden dan Fessenden 1992).

Menurut Besari dkk (1982), reaksi esterifikasi dapat dilakukan dengan reaksi-reaksi berikut ini:

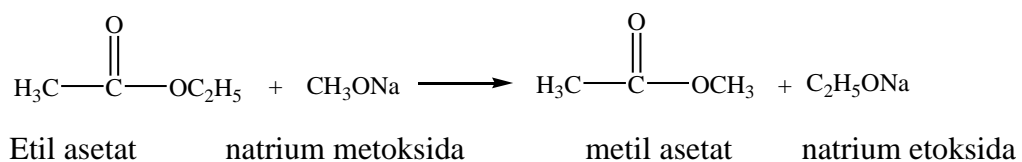
1. Asam karboksilat ditambah dengan alkohol



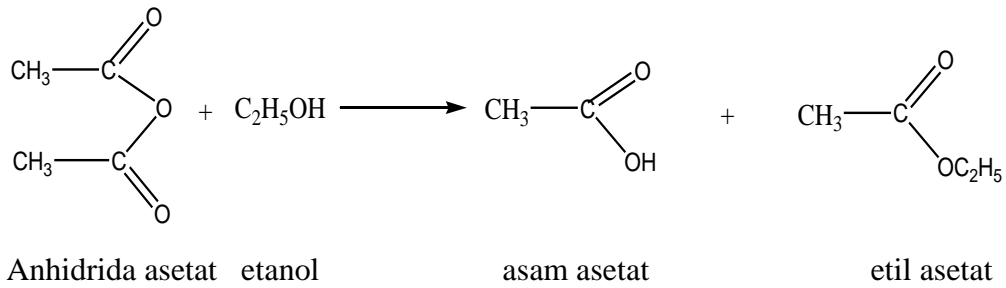
2. Alkil halida ditambah garam dari suatu asam karboksilat



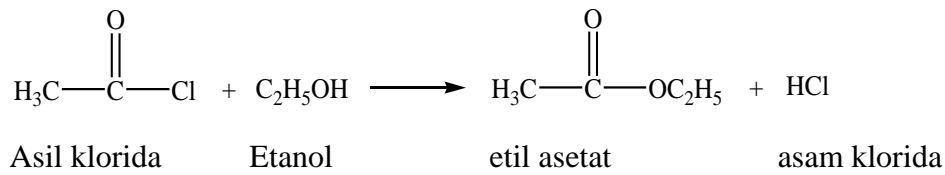
3. Ester ditambah dengan natrium metoksida



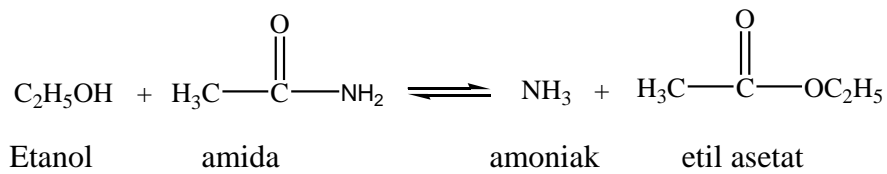
4. Anhidrida asam ditambah dengan alkohol



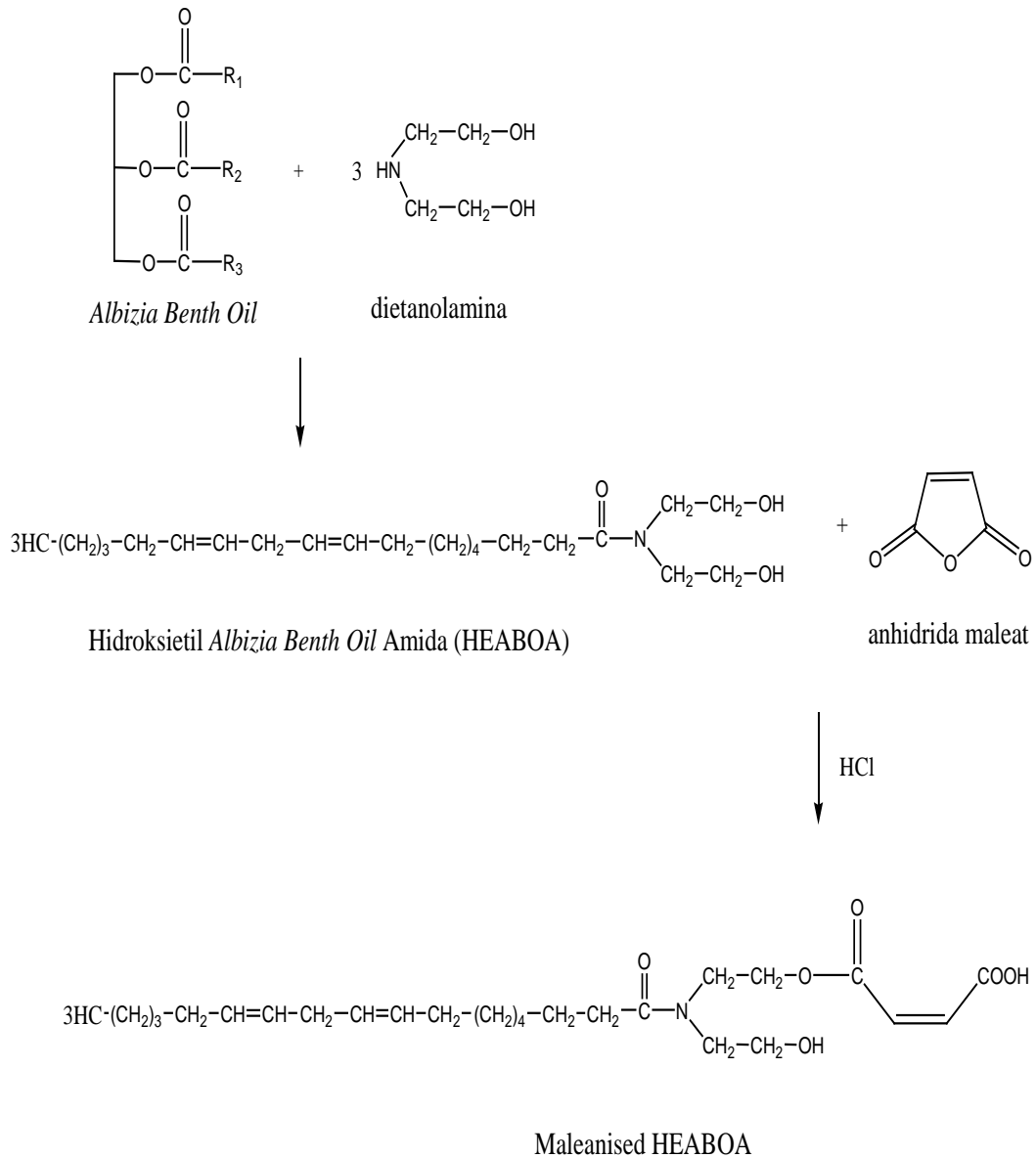
5. Asil halida ditambah dengan alkohol



6. Alkohol ditambah dengan amida



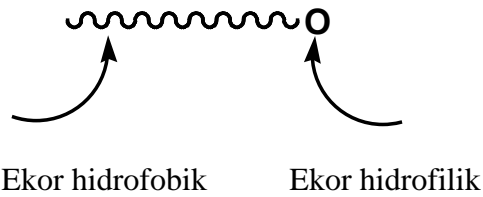
Reaksi esterifikasi antara *hidroxyethyl albizia benth oil* dengan anhidrida maleat dengan bantuan katalis HCl dapat dilakukan menghasilkan *maleanised hydroxyethyl albizia benth oil amide*. Dimana *hidroxyethyl albizia benth oil* merupakan hasil reaksi dari *albizia benth oil* dengan dietanolamina seperti reaksi berikut ini:



(Akintayo *et al*,2012)

2.7. Surfaktan

Surfaktan atau *surface active agent* merupakan senyawa yang dapat menurunkan tegangan permukaan air. Molekul surfaktan apa saja mengandung suatu ujung hidrofobik (satu rantai hidrokarbon atau lebih) dan suatu ujung hidrofilik (biasanya, namun tidak harus, ionik). Jumlah hidrokarbon dari suatu molekul surfaktan harus mengandung 12 atau lebih atom karbon agar efektif.



Gambar 2.9. Lambang Umum Surfaktan

Surfaktan dapat dikelompokkan sebagai surfaktan anionik, kationik, atau netral, bergantung pada sifat dasar gugus hidrofiliknya. Surfaktan menurunkan tegangan permukaan air dengan cara mematahkan ikatan-ikatan hidrogen pada permukaan. Mereka melakukan ini dengan menaruh kepala-kepala hidrofiliknya pada permukaan air dengan ekor-ekor hidrofobiknya terentang menjauhi permukaan air (Fessenden dan Fessenden, 1992).

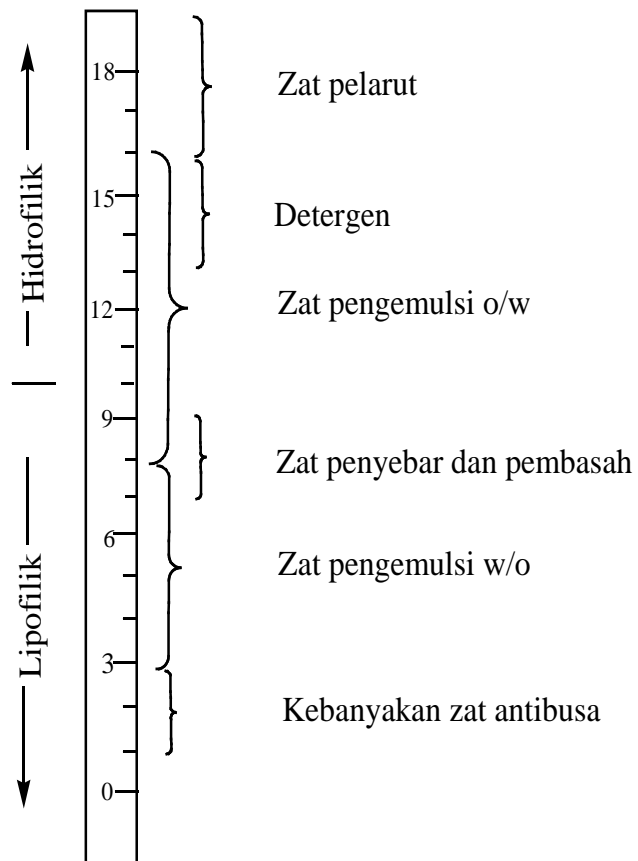
Senyawa yang mengandung bagian hidrofilik dan hidrofobik, umumnya disebut sebagai zat *amphiphilic*. Keseimbangan hidrofilik-lipofilik (HLB = *hydrophilic-lipophilic balance*) dari suatu zat *amphiphilic* cukup penting dalam fenomena kelarutan dan emulsifikasi (Winsor, 1956).

Nilai HLB dapat dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

Dimana S adalah bilangan penyabunan dan A adalah bilangan asam (Martin, 1960).

Suatu skala sembarang nilai sebagai ukuran keseimbangan hidrofilik-lipofilik dari zat aktif permukaan telah dirancang. Dengan sistem nomor ini, kemungkinan untuk membuat berbagai rentang HLB yang optimal untuk setiap kelas surfaktan dapat dilihat pada gambar berikut:



Skala HLB

Gambar 2.10. Skala Rentang Nilai HLB untuk Beberapa Zat Aktif Permukaan (Griffin, 1949)