

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Industri Oleokimia

Oleokimia saat ini mewakili satu dari kemungkinan-kemungkinan utama terhadap tantangan besar ilmu kimia pada produk-produk yang diperbarukan. Semua teknologi yang diperlukan untuk pemurnian minyak, transformasi dan fraksionasi bahan kimia telah tersedia dan diketahui. Berbicara secara umum mengenai sistem industri, maka terdapat empat unit proses (penghancuran, pemurnian, fraksionasi, dan transformasi bahan kimia) yang dilakukan dengan berbagai aktor tumbuhan yang berbeda (Bondioli, 2003).

Industri oleokimia yang salah satu contohnya yaitu pengolahan kelapa sawit merupakan industri yang berkembang pesat di Indonesia. Kelapa sawit merupakan sumber material diperbaharui yang sangat potensial untuk dikembangkan. Kandungan asam lemak jenuh seperti miristat, palmitat, dan stearat serta asam lemak tidak jenuh yaitu asam oleat dan linoleat menjadi bahan baku yang diproses menjadi senyawa baru seperti metil ester asam lemak dan alkohol asam lemak (Roesyadi, dkk, 2012). Secara sederhana, kegunaan non makanan dari minyak kelapa sawit dan minyak inti kelapa sawit serta produknya dibagi menjadi dua kategori, yaitu produk yang dibuat secara langsung dari bahan minyak dan produk yang diperoleh melalui rute oleokimia, yaitu senyawa-senyawa kimia yang diturunkan dari minyak atau lemak (Fereidoon, 2004).

Salah satu produk oleokimia yang dapat diperoleh dari minyak sawit adalah asam lemak. Bagi Indonesia, kebutuhan akan asam lemak ini akan semakin

meningkat pada tahun-tahun mendatang, karena asam lemak ini banyak dipakai pada berbagai industri seperti industri ban, kosmetik, plastik, cat, farmasi, detergen dan sabun, serta alternatif bahan bakar biodiesel (Tambun, 2002).

2.2. Kimia Hijau

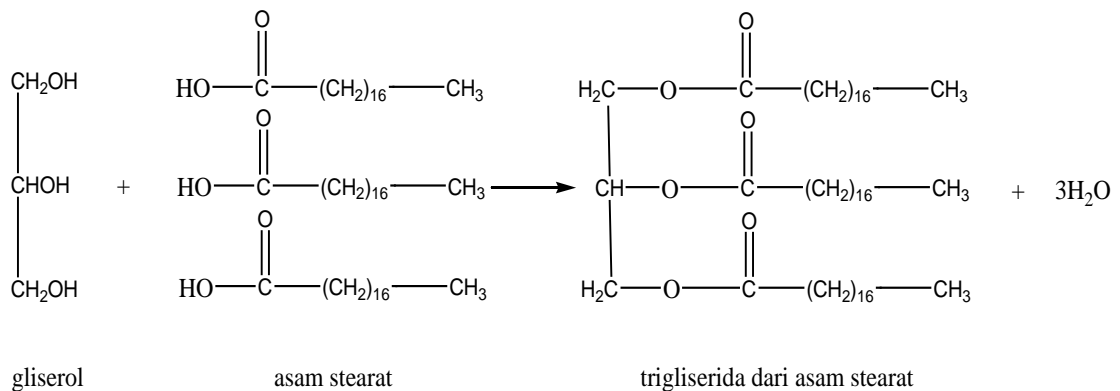
Secara luas telah diakui bahwa terdapat peningkatan kebutuhan akan proses-proses yang lebih ramah lingkungan dalam industri kimia. Tren ini selanjutnya dikenal sebagai 'Kimia Hijau' atau 'Teknologi Berkelanjutan' yang mengharuskan terjadinya pergeseran pandangan dari konsep tradisional mengenai efisiensi proses ke nilai ekonomi untuk menghilangkan limbah dan menghindari pemakaian zat-zat beracun dan/atau berbahaya (Sheldon, dkk, 2007).

Dalam prakteknya, kimia hijau melingkupi persoalan-persoalan yang lebih luas dari definisi yang diberikan. Meski begitu, dengan ditingkatkannya perhatian terhadap proteksi lingkungan, pencegahan polusi, dan teknologi produksi yang bersih dan ramah lingkungan, maka akan terdapat ketertarikan tinggi dan tantangan yang besar bagi ahli kimia untuk mengembangkan produk baru serta prosesnya (Sharma & Mudhoo, 2011).

Bahan-bahan kimia organik yang banyak digunakan saat ini diturunkan dari minyak bumi dan gas alam yang tidak diperbarukan, dan juga beberapa bahkan masih dibuat dari batu bara. Setelah digunakan, sisa-sisa bahan tersebut berakhir sebagai karbon dioksida yang merupakan gas rumah kaca penyebab pemanasan global. Untuk masa depan yang lebih baik, penelitian mesti didasarkan pada sumber-sumber diperbarukan yang berasal dari pertanian dan hasil hutan (Matlack, 2001).

2.3. Minyak dan Lemak

Minyak dan lemak merupakan senyawa yang sangat melimpah di alam dalam bentuk lipida. Minyak dan lemak berbentuk triester dari reaksi kondensasi antara tiga molekul asam lemak dengan sebuah molekul gliserol. Triester tersebut umumnya dikenal dengan trigliserida. Reaksi antara gliserol dan tiga molekul asam stearat menghasilkan suatu trigliserida dengan struktur sebagai berikut :



Gambar 2.1. Reaksi antara gliserol dengan asam stearat

Perlu diingat bahwa setiap terbentuk ikatan ester, maka sebuah molekul air juga dihasilkan. Produk triester dari gliserol dengan asam stearat merupakan contoh sebuah trigliserida yang sederhana (Stoker, 1991).

Lemak dan minyak yang dijumpai di alam terdiri dari trigliserida campuran yang merupakan ester dari asam lemak rantai panjang. Trigliserida dapat berwujud padat atau cair. Pada umumnya minyak berwujud cair pada suhu kamar karena mengandung sejumlah besar asam lemak tak jenuh seperti oleat, linoleat, dan linolenat. Sedangkan lemak umumnya berwujud padat pada suhu kamar karena mengandung sejumlah besar asam lemak jenuh seperti stearat, palmitat, dan laurat. Minyak dapat diperoleh dari tumbuh-tumbuhan dan lemak dapat diperoleh dari hewan. Ada beberapa reaksi penting pada minyak dan lemak

yaitu hidrolisa, oksidasi, hidrogenasi, dan esterifikasi / transesterifikasi (Ketaren, 1986).

Minyak dan lemak yang diperdagangkan merupakan campuran-campuran dari lipid, mayoritas tersusun atas triasilgliserol (umumnya >95%) bersama dengan diasilgliserol, monoasilgliserol dan asam lemak bebas. Namun, minyak dan lemak juga mengandung fosfolipida, sterol bebas dan ester-ester sterol, tokols (tokoferol dan tokotrienol), triterpen alkohol, hidrokarbon dan vitamin-vitamin yang terlarut dalam minyak.

Kebanyakan minyak dan lemak biasanya dinamai berdasarkan sumber biologisnya (seperti minyak kedelai) tetapi masing-masing minyak dan lemak memiliki rentang parameter fisika, kimia, dan komposisinya sehingga dapat dikenali (Gunstone, 2004).

2.4. Asam Stearat

Asam lemak terdiri atas unsur-unsur seperti karbon, hidrogen dan oksigen yang tersusun sebagai rangka rantai karbon linier dengan beragam panjang rantai dan mempunyai sebuah gugus karboksil pada salah satu ujung rantainya. Asam-asam lemak dapat berupa *saturated* (tidak memiliki ikatan rangkap), *monounsaturated* (memiliki sebuah ikatan rangkap), atau *polyunsaturated* (memiliki dua atau lebih ikatan rangkap) (Chow, 2007).

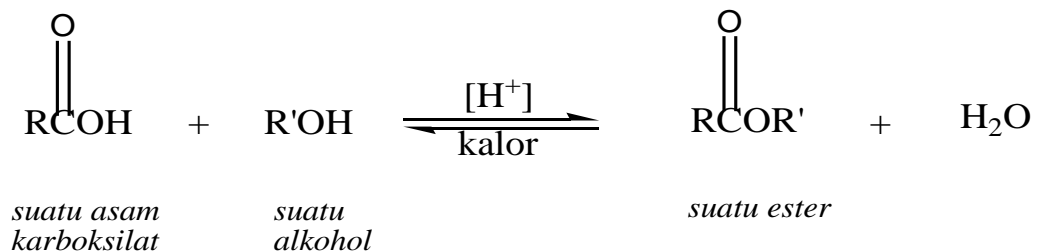
Asam stearat(nama sistematis, asam oktadekanoat, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) merupakan asam lemak berantai panjang dengan 18 atom karbon tanpa adanya ikatan rangkap. Meskipun asam stearat diklasifikasikan sebagai asam lemak jenuh, baik dari segi biokimia maupun kegunaan nutrisi serta rekomendasi diet, data yang telah dikumpulkan selama 50 tahun terakhir menunjukkan bahwa asam stearat sangat unik diantara asam-asam lemak jenuh dalam makanan. Tidak seperti asam lemak jenuh rantai panjang lainnya (palmitat, miristat, dan laurat), yang

mana dapat meningkatkan level kolesterol dalam darah, namun asam stearat menunjukkan efek netral pada total darah serta mempunyai level kolesterol LDL yang rendah (Beef Facts, 2007).

2.5. Esterifikasi

Esterifikasi dapat diartikan sebagai transformasi asam karboksilat atau turunannya menjadi ester. Reaksi langsung antara alkohol dan asam karboksilat secara umum dibantu dengan katalis asam. Reaksi ini dapat berlangsung dengan baik jika dilakukan pada suhu tinggi (Otera, 2003).

Suatu ester asam karboksilat ialah suatu senyawa yang mengandung gugus $-CO_2R$ dengan R dapat berbentuk alkil ataupun aril. Laju reaksi esterifikasi suatu asam karboksilat bergantung terutama pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilatnya (Fessenden, 1986).



Gambar 2.2. Reaksi umum pembentukan ester

Reaksi antara asam lemak dengan alkohol merupakan reaksi *reversible* sehingga alkohol harus ditambahkan dalam jumlah berlebih. Penggunaan alkohol berlebih bertujuan untuk menggeser reaksi ke arah kanan dan memastikan reaksi berjalan sempurna (Fangrui & Hanna, 1999).

Romero (2011) telah menginvestigasi pengaruh posisi gugus $-OH$ dari heksanol yang dipakai pada reaksi esterifikasi asam butirat. Dari data yang

diperoleh, diketahui bahwa 1-heksanol memberikan yield lebih tinggi dibandingkan dengan 2-heksanol diikuti oleh 3-heksanol. Hal ini disebabkan oleh efek halangan ruang dari alkohol tersebut. Alkohol primer memiliki halangan sterik yang lebih kecil dibandingkan alkohol sekunder dan alkohol tersier.

2.6. Katalis

Katalis merupakan suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju reaksi tetapi tidak ikut dikonsumsi oleh reaksi. Katalis digunakan secara luas baik di alam, laboratorium dan industri (Shriver & Atkins, 1999).

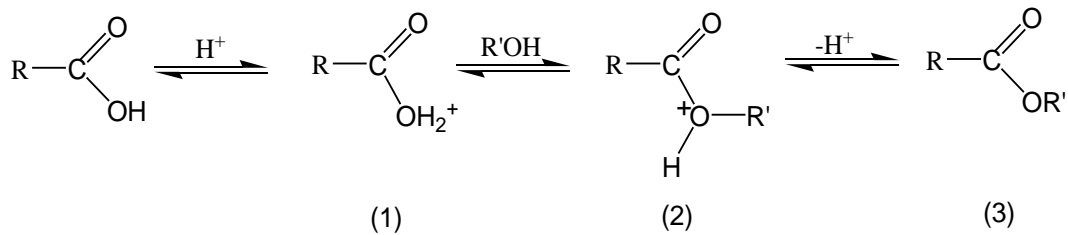
Suatu katalis biasanya bekerja dengan membentuk ikatan kimia ke satu atau lebih pereaksi yang kemudian dapat memfasilitasi konversi dari pereaksi menjadi produk. Katalis tidak mempengaruhi kesetimbangan reaksi. Penjelasan kimia dari proses katalisis secara kualitatif mengambil bentuk berupa mekanisme reaksi (Gates, 1991).

Katalis ada yang homogen dan heterogen. Contoh dari katalis asam, dimana intermediet terprotonasi berperan, dimungkinkan dengan adanya pengaruh katalis asam berproton seperti pada dekomposisi asam formiat. Pada contoh diatas, katalisnya homogen. Asam kuat ditambahkan pada larutan asam formiat dan keseluruhan proses berlangsung dalam satu fase cairan. Di lain pihak, khususnya dalam reaksi-reaksi industri yang penting, katalisnya berupa padatan, dan pereaksi baik sebagai gas maupun dalam larutan, mengalir pada permukaan padatan.

Hidrogenasi olefin merupakan contoh dimana kedua katalis homogen dan heterogen dapat dipergunakan secara efektif. Reaksi sederhana tanpa katalis berjalan lambat kecuali dengan suhu yang sangat tinggi, yang menyebabkan timbulnya kesulitan lain, seperti kesulitan mengatur suhu yang tinggi dan terjadinya reaksi lain yang tidak dikehendaki (Cotton, 2009).

2.6.1. Katalis Homogen

Katalis konvensional untuk reaksi esterifikasi adalah katalis asam homogen (seperti H_2SO_4). Katalis asam homogen sangat sulit untuk diperoleh kembali dari reaksi dan harus dioperasikan pada suhu yang tinggi, serta dapat meningkatkan masalah lingkungan yang serius. (Basumatary, 2013)



Gambar 2.3. Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam

Langkah mula-mula dari proses diatas yaitu protonasi asam karboksilat untuk menghasilkan ion oksonium (1), yang mana mengalami reaksi pertukaran dengan suatu alkohol menghasilkan intermediet (2), dan selanjutnya akan melepaskan proton untuk membentuk ester (3). Masing-masing langkah dalam proses tersebut bersifat *reversible* tetapi dengan berlebihnya jumlah alkohol yang dipakai maka akan membuat kesetimbangan reaksi berjalan kearah produk. Namun, jika terdapat air yang merupakan donor elektron yang lebih kuat dari alkohol alifatik akan membuat pembentukan intermediet (2) menjadi tidak disukai sehingga proses esterifikasi tidak berjalan sempurna (Christie, 1993).

Rachmaniah (1999) telah meneliti studi kinetika transesterifikasi minyak mentah dedak dengan katalis HCl menghasilkan yield 25-50%. Guan juga telah melakukan transesterifikasi minyak jarak dengan katalis H₂SO₄, asam benzen sulfonat, dan asam p-toluene sulfonat dimana diperoleh kesimpulan bahwa katalis p-toluene sulfonat memberikan yield yang lebih tinggi (Guan, dkk, 2009)

Penggunaan katalis asam homogen seperti asam sulfat dan asam sulfonat umumnya memerlukan waktu reaksi yang lebih lama karena dilakukan pada suhu rendah. Katalis ini juga cenderung sangat sulit untuk dipisahkan. Dalam

pengembangan kearah kimia hijau telah membawa kemajuan terhadap perkembangan katalis asam fase padat, dimana material ini dapat menggantikan cairan asam yang bersifat korosif yang banyak digunakan dalam industri.

2.6.2. Katalis Heterogen

Katalis asam berfase padat memberikan manfaat yang lebih signifikan dibanding katalis asam homogen. Penggunaan katalis tersebut dapat menyelesaikan permasalahan lingkungan, korosi, toksisitas, serta mudah dipisahkan dari campuran produk. Pengembangan katalis padat memberikan peluang inovasi kimia hijau di masa depan (Clark, 2002). Katalis asam berfase padat telah menjadi katalis heterogen yang umum digunakan pada industri petrokimia terutama untuk reaksi-reaksi organik seperti reaksi Friedel-Crafts. Katalis asam berfase padat dideskripsikan berdasarkan keasaman Bronsted atau Lewis, kekuatan dan jumlah situsnya, serta morfologi penyangga. Aktivitas dan selektivitas katalis akan bergantung dari sifat-sifat yang telah disebutkan sebelumnya.

Zeolit merupakan katalis yang sangat luas digunakan dalam industri karena harganya tidak mahal, prosesnya ramah lingkungan dan memiliki luas permukaan yang besar. Zeolit terdiri dari tetrahedral AlO_4^{-5} dan SiO_4^{-4} yang berikatan melalui atom oksigen. Namun diketahui kebanyakan zeolit asam menunjukkan laju reaksi yang lambat sehingga memerlukan waktu reaksi yang cukup lama pada proses esterifikasi (Kiros, dkk, 2001).

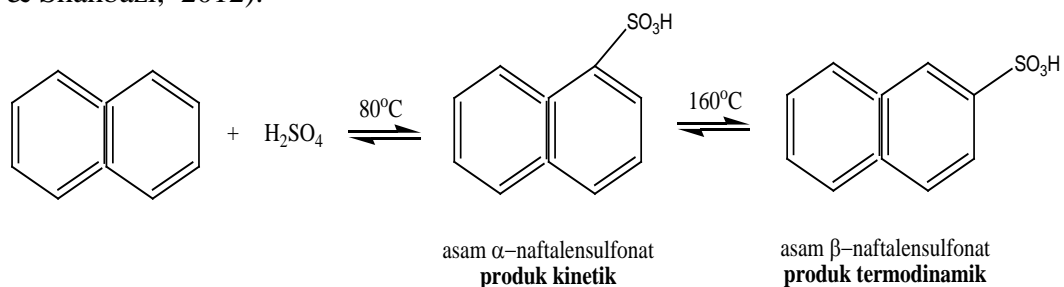
2.6.3. Katalis Padat Tersulfonasi

Penggunaan katalis padat yang memiliki gugus fungsi sulfonat telah banyak dikembangkan saat ini. Kiss, dkk (2006) telah meneliti penggunaan resin penukar ion sebagai katalis reaksi esterifikasi. Katalis yang digunakan yaitu Amberlyst-15 dan Nafion-NR50. Dari hasil yang diperoleh, diketahui bahwa kedua katalis ini

meskipun memiliki banyak gugus sulfonat, namun kedua resin tersebut menunjukkan ketidakstabilan selama proses reaksi.

Kedua katalis ini menunjukkan aktivitas awal yang cukup tinggi, tapi katalis Amberlyst-15 setelah 2 jam reaksi menjadi tidak aktif, sedangkan katalis Nafion-NR50 setelah 4,5 jam reaksi. Hal ini membuat kedua katalis resin tersebut tidak dapat digunakan secara terus-menerus dalam proses industri. Disamping itu, harga kedua katalis tersebut sangat mahal.

Katalis sulfonat berbasis karbon baru-baru ini juga telah dibuat. Pembuatan katalis berbasis karbon seperti naftalen yang diikuti dengan proses sulfonasi dilakukan dengan menggunakan asam sulfat berasap yang menghasilkan padatan hitam. Asam sulfat berlebih dapat dihilangkan dengan destilasi vakum. Senyawa aromatik tersulfonasi yang sederhana seperti pada Gambar 2.4 memiliki aktivitas katalitik yang bagus namun tidak bersifat stabil sebagai katalis (Emrani & Shahbazi, 2012).

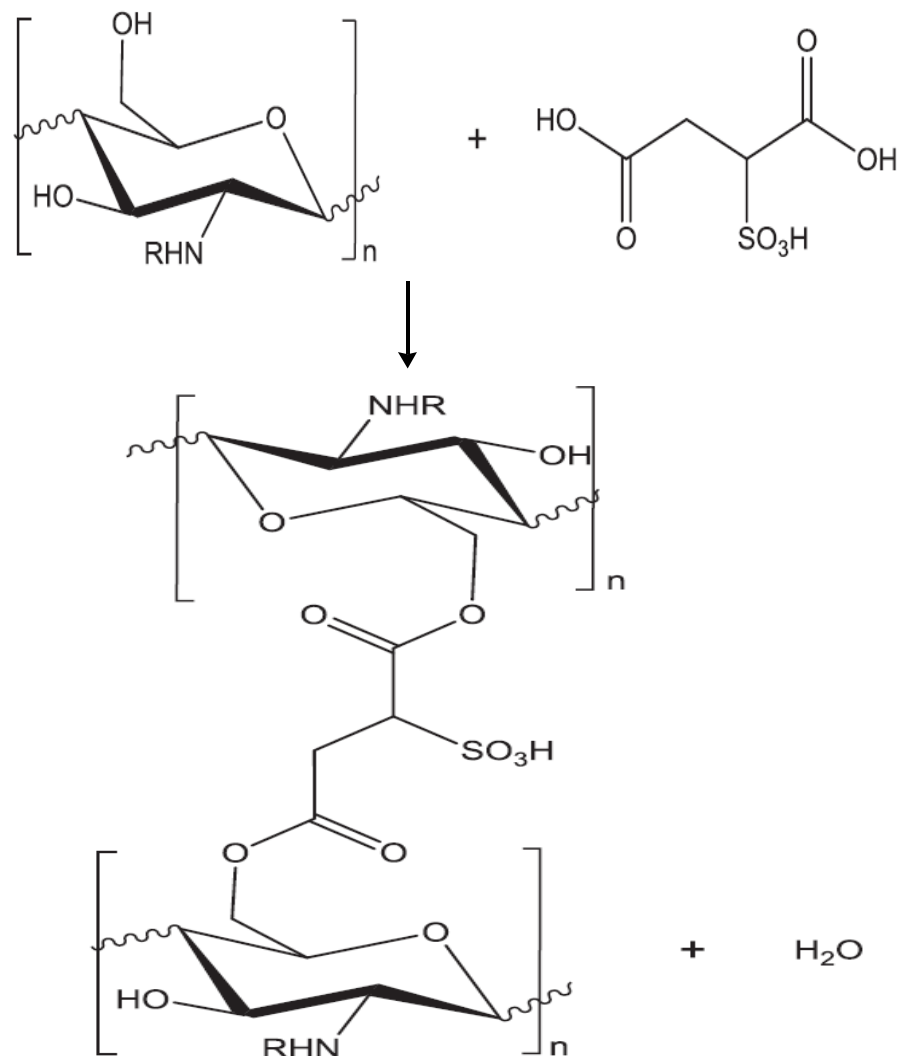


Gambar 2.4. Sintesis asam naftalensulfonat dengan proses sulfonasi naftalen

Wang (2012) telah membuat katalis polimer yaitu polietersulfon. Katalis ini dibuat melalui jalur sintesis langsung dengan polimerisasi monomer sulfonatnya. Dengan begitu, derajat gugus sulfonat dapat dikontrol. Katalis polietersulfon diketahui memiliki aktivitas katalitik yang baik dan stabil dalam reaksi. Disamping itu katalis ini dapat digunakan kembali lebih dari empat kali dan tidak menunjukkan penurunan aktivitas yang berarti meskipun katalis ini memiliki konsentrasi asam yang relatif sedikit.

Castanheiro, dkk (2013) telah membuat katalis sulfonat berbasis biopolimer kitosan dengan mensulfonasi kitosan dengan asam sulfosuksinat. Katalis kitosan sulfonat tersebut digunakan untuk mengesterifikasi asam palmitat, asam stearat dan asam oleat dengan metanol pada suhu 60°C.

Aktivitas katalitik dari katalis tersebut meningkat seiring bertambahnya jumlah gugus sulfonat yang terikat hingga batas tertentu. Diketahui bahwa jika terlalu banyak gugus sulfonat yang terikat, membuat aktivitas katalitik menjadi menurun. Hal ini diakibatkan oleh terhambatnya proses difusi asam lemak kedalam matriks kitosan.



Gambar 2.5. Reaksi sulfonasi kitosan dengan menggunakan asam sulfosuksinat
(R = -H atau -COCH₃)

Baru-baru ini Manullang (2014) juga telah mengembangkan katalis padat yang disulfonasi berbasis silikon. Katalis berbasis silikon ini telah diketahui memiliki kestabilan termal yang sangat baik dalam reaksi transesterifikasi maupun esterifikasi, dimana katalis ini dapat digunakan pada suhu yang tinggi serta mudah untuk diperoleh kembali dari campuran produk reaksi. Katalis tersebut juga dapat digunakan kembali tanpa mengalami *leaching*.

Katalis padat disilan sulfonat diketahui efektif sebagai katalis pada acid-transesterifikasi minyak sawit *low-grade*. Konversi optimum yang dicapai untuk CPO dengan ALB 7,83% adalah 95,75% pada kondisi konsentrasi katalis 10%(wt, derajat sulfonasi 36,7%), suhu reaksi 120°C, rasio mol metanol:CPO (22:1) dan waktu reaksi 8 jam. Konversi optimum yang dicapai untuk PFAD dengan ALB 8,72% adalah 97,49% pada kondisi konsentrasi katalis 10%(wt, derajat sulfonasi 36,7%), suhu reaksi 80°C, rasio mol metanol:CPO (6:1) dan waktu reaksi 8 jam. Katalis padat disilan sulfonat ini relatif toleran terhadap kandungan air.

2.8. Metil Stearat

Metil ester merupakan salah satu senyawa turunan lemak/minyak yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi / esterifikasi. Metil ester merupakan bahan baku yang dibutuhkan dalam industri oleokimia. Metil stearat dibuat dengan mengesterifikasi asam stearat menggunakan metanol. Pembuatan metil stearat telah banyak dikembangkan dengan menggunakan katalis seperti titanat (Blandy, dkk, 1991) dan kitosan sulfonat (Castanheiro, dkk, 2013).

Penggunaan metil stearat cukup banyak. Ester stearat telah diteliti penggunaannya sebagai campuran *polyvinylchloride* (PVC), dimana campuran metil stearat-PVC memiliki tingkat kelarutan yang lebih baik (Pizzoli, dkk, 1982).

Feldman (1993) telah meneliti bahwa campuran metil stearat dengan metil palmitat dapat dipakai sebagai material pertukaran fasa (*Phase Change Materials*

/ PCM) untuk penyimpanan energi panas pada bangunan. Penggunaan campuran ini didasarkan pada karakteristik sifat termal dari ester rantai pendek stearat dan palmitat stabil dan tidak bersifat korosif jika dibandingkan dalam bentuk asam lemaknya. Disamping itu, penggunaan campuran stearat dan palmitat dipakai karena produksi senyawa ini sangat besar di industri kimia serta harganya yang cukup murah.

Eliasson, dkk (2001) juga telah menguji asam stearat serta metil stearat dalam pembuatan film monolayer. Baik asam stearat maupun metil stearat terjerap secara kimia pada permukaan oksida dari aluminium melalui ikatan koordinasi asimetrik dari gugus karboksilat yang dibuktikan dari data spektroskopi FT-IR.

2.9. Isopropil Stearat

Isopropil stearat dibuat melalui reaksi esterifikasi asam stearat dengan isopropil alkohol. Isopropil stearat termasuk salah satu dari ester stearat yang memiliki karakteristik yang unik dengan viskositas yang rendah dan sifatnya berminyak yang menghasilkan film hidrofobik sehingga umum digunakan terutama sebagai bahan kosmetik. Dari data yang diperoleh menunjukkan bahwa ester-ester stearat termasuk isopropil stearat mempunyai toksisitas yang sangat rendah dan tidak bersifat iritasi pada kulit.

Pada kosmetik, ester ini sering digunakan sebagai formula make-up mata, kulit, lipstik, dan produk-produk perawatan kulit. Ester ini bertindak sebagai pelumas pada permukaan kulit, yang membuat kulit menjadi terlihat lembut dan halus. Isopropil stearat saat mengering akan membentuk lapisan tipis pada permukaan kulit (International Journal of Toxicology, 1985).