

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Lemak

Lemak dan minyak termasuk golongan lipida dan merupakan ester dari asam lemak dengan gliserol. Lipida adalah suatu zat organik yang tidak larut dalam air dan dapat diekstrak dari sel hidup dengan pelarut organik seperti kloroform, eter, dan benzena. Lemak dibedakan dengan minyak berdasarkan kandungan asam lemak yang menentukan wujud fisik lipida tersebut. Lemak yang tersusun oleh asam lemak jenuh umumnya berwujud padat pada suhu kamar dan disebut lemak sedangkan yang tersusun oleh asam lemak tak jenuh umumnya cair dan disebut minyak (Ketaren, 1998).

Minyak dan lemak mempunyai komponen fungsional karakteristik yang menentukan sifat fisiko-kimia minyak atau lemak tersebut (Khan *et al.*, 2002). Secara umum komponen fungsional tersebut ditentukan oleh komposisi dan konfigurasi molekul asam lemak serta posisi asam lemak dalam trigliseridanya (Suwarso dkk, 2002).

Asam lemak adalah rantai hidrokarbon panjang yang membawa gugus karboksil dan berasal dari hidrolisis lemak (Morrison *et al.*, 1992). Misalnya asam oleat dan linoleat yang tidak dapat disintesis oleh mamalia dan hanya dapat disintesis oleh tumbuhan. Asam lemak ini disebut asam lemak esensial. Jika setiap atom karbon dalam rantai asam lemak itu mengikat dua atom hidrogen dikatakan jenuh.

Hilangnya satu molekul hidrogen dari atom karbon jenuh dalam rantai asam lemak menghasilkan asam lemak tak jenuh (Lengenheim *et al.*, 1982).

2.2. Minyak Biji Kapuk

Tumbuhan kapuk dikenal dengan nama ilmiah *Ceiba pentandra*. L, Gaertn yang termasuk divisio Magnoliophyta, klas Magnoliopsida, subklas Dilleniidae, ordo Malvales dan familia Bombaceae. Tumbuhan kapuk dapat tumbuh dengan baik di daerah dengan curah hujan 1500-3000 mm/tahun misalnya asia tenggara, amerika selatan dan afrika. Buah kapuk berbentuk tabung elips dengan panjang 8-16 cm dan diameter 5-10 cm. Setiap buah tersebut berisi 120-175 biji yang dikelilingi oleh serat kapuk berwarna putih dan elastis (Suharti, 2000).

Biji kapuk tersusun oleh 40 % sel eksokrap dan 60 % kernal (endoterm) yang mirip dengan minyak katun. Biji kering mengandung 26 % protein, 7 % minyak, 23 % karbohidrat, 19 % albuminoid, 6 % serbuk, dan 4 % air (Woodward, 2003). Biji kapuk mengandung minyak nabati yang secara fisik mirip dengan minyak biji kapas (Lengenheim *et al.*, 1982). Sifat fisik minyak biji kapuk tersebut disajikan dalam Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Sifat fisik minyak biji kapuk (Anonim, 1999)

Berat jenis pada 15 °C (kg/L)	0,910-0,912
Bilangan iod	85-110
Titik beku	-2°C
Bilangan saponifikasi	189-225
Indek refraktif pada 25°C	1,466-1,472

Minyak tersebut disusun oleh campuran 70 % asam lemak jenuh dan 30 % asam lemak tak jenuh. Komposisi minyak biji kapuk telah dikemukakan oleh Jamieson *et al.* (2003) yang tersaji dalam Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Komposisi minyak biji kapuk

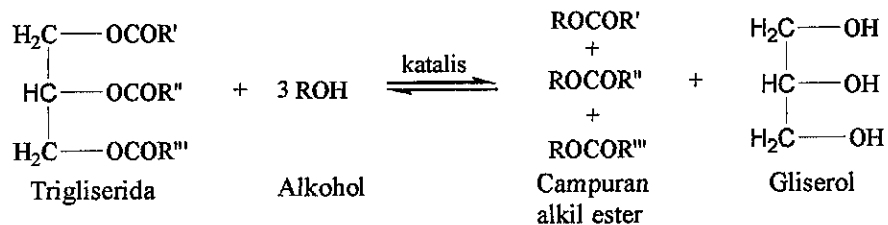
Konstituen	Minyak biji kapuk Filipina	Minyak biji kapuk Amerika
Oleat	49,8 %	35,2 %
Stearat	2,3 %	2,0 %
Palmitat	15,9 %	20,0 %
Miristat	0,5 %	0,3 %
Linoleat	29,3 %	41,7 %
Arakhidat	0,8 %	0,6 %
Tak tersabunkan	0,8 %	-
TOTAL	94,4 %	99,8 %

Minyak biji kapuk bersifat tidak tahan lama dan akan segera tengik bila dibiarkan dalam udara bebas. Penyimpanan dalam wadah dari plastik yang kedap udara dengan kelembaban udara 10-12 % pada temperatur 15 °C dapat membuat minyak biji kapuk bertahan selama 5-6 bulan (Joker *et al.*, 2000).

2.3. Reaksi Transesterifikasi

Minyak tumbuhan dan lemak hewan merupakan senyawa ester yang paling besar jumlahnya di alam (Ketaren, 1998). Salah satu cara untuk mengubah molekul trigliserida adalah melalui transesterifikasi dengan alkohol membentuk suatu ester

mono-alkil dari asam lemak rantai panjang yang dikenal dengan nama biodiesel (Vanichseni *et al.*, 2002).



Gambar 2.1. Transesterifikasi trigliserida

Dalam reaksi transesterifikasi atau alkoholisis, alkohol bereaksi dengan suatu ester menghasilkan ester yang lain. Proses transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain:

a. Suhu reaksi

Berdasarkan persamaan Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, semakin tinggi suhu reaksi maka tetapan laju reaksi semakin besar (Groggins, 1958). Parameter Arrhenius [faktor praeksponensial (A) dan energi pengaktifan (E_a)] disebut sebagai parameter empiris murni yang menentukan variasi konstanta laju (k) terhadap temperatur. Tetapan laju reaksi sebanding dengan laju reaksi maka laju reaksi akan bertambah dengan naiknya temperatur (Atkins, 1997).

b. Perbandingan mol pereaksi

Secara stoikiometri, perbandingan mol alkohol untuk mengkonversi minyak biji kapuk dalam reaksi transesterifikasi adalah 3 : 1. Transesterifikasi adalah reaksi reversibel sehingga penambahan konsentrasi pereaksi akan menggeser kesetimbangan ke arah produk. Jadi, semakin tinggi perbandingan

mol alkohol terhadap minyak biji kapuk maka hasil reaksi akan bertambah besar pada temperatur dan kondisi reaksi yang sama (Othmar *et al.*, 1990).

c. Jenis dan konsentrasi katalis

Reaksi-reaksi pada fasa cair sangat dipengaruhi oleh konsentrasi katalis. Pada suhu kamar tanpa adanya katalis, kesetimbangan reaksi transesterifikasi tercapai sangat lambat. Katalis berfungsi untuk menurunkan energi aktivasi. Katalis yang biasa digunakan adalah sodium alkoksida. Sodium alkoksida harus digunakan dalam sistem anhidrat karena mudah mengalami hidrolisis menghasilkan hidroksida (Groggins, 1958).

Sodium etoksida sebagai katalis kurang lebih seribu kali lebih efektif mempercepat transesterifikasi daripada asam klorida (Schuchardt *et al.*, 1998). Hal ini disebabkan ia dapat memprotonasi atom hidrogen pada gugus hidroksil dari alkohol dan mengubah alkohol menjadi alkoksida. Dengan demikian kekuatan nukleofilik alkohol meningkat sehingga lebih mudah untuk menyerang karbon karbonil yang positif parsial.

Disamping sodium etoksida, asam kuat juga dapat dipergunakan sebagai katalis dalam transesterifikasi. Selain itu katalis yang sering digunakan adalah amonia, tetra metil amonium hidroksida, natrium karbonat, natrium hidroksida, alumunium oksida dan piridin (Groggins, 1958).

d. Kecepatan pengadukan

Pengadukan bertujuan untuk memperbanyak frekuensi tumbukan molekul-molekul pereaksi. Berdasarkan teori tumbukan, laju perubahan jumlah molekul reaktan ($-\frac{dN_A}{dt}$) adalah hasil kali rapatan tumbukan (Z_{AB}) dengan peluang terjadinya tumbukan yang cukup berenergi (f):

$$-\frac{dN_A}{dt} = Z_{AB} \times f$$

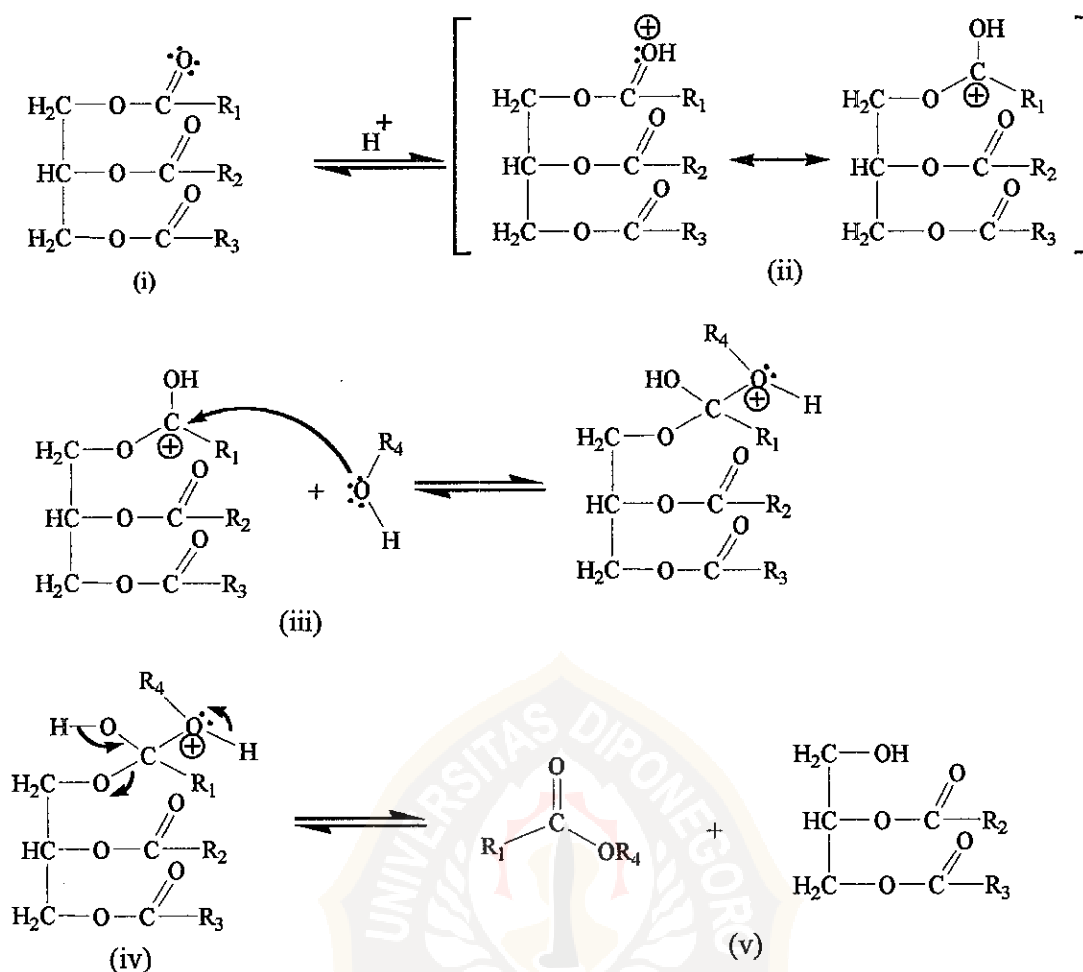
f dinyatakan dengan distribusi Boltzmann (Atkins, 1997):

$$f = e^{-E_a/RT}$$

Jadi, f merupakan fraksi tumbukan yang terjadi dengan energi kinetik melebihi suatu nilai ambang energi pengaktifan (E_a).

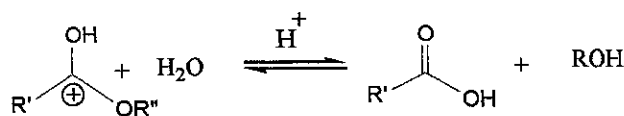
Reaksi transesterifikasi suatu minyak nabati dapat berlangsung dengan katalis asam ataupun basa menghasilkan suatu campuran alkil ester asam lemak dan gliserol (Schuchardt *et al.*, 1998). Mekanisme transesterifikasi yang dikatalis oleh asam untuk trigliserida minyak nabati dapat diungkapkan seperti pada Gambar 2.2.

Protonasi pada gugus karbonil menghasilkan kation yang selanjutnya mengalami penataan ulang membentuk karbokation (ii). Kemudian nukleofil (iii) menyerang karbokation (ii) tersebut menghasilkan zat antara tetrahedral (iv) yang selanjutnya mengeliminasi digliserida membentuk alkil ester baru (v). Digliserida dan monogliserida akan mengalami proses reaksi yang sama sehingga menghasilkan alkil ester baru dan molekul gliserol.



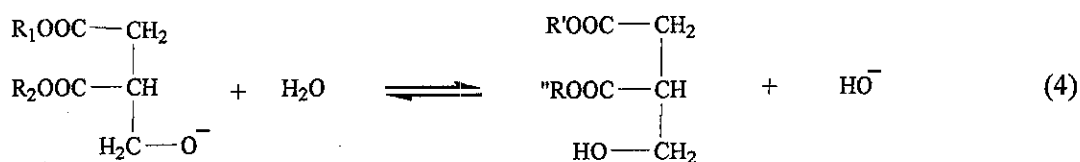
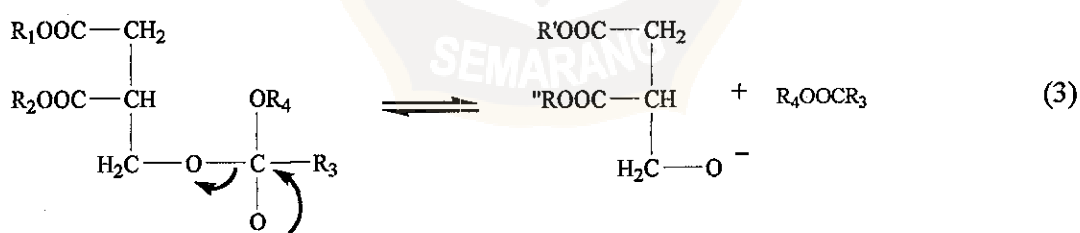
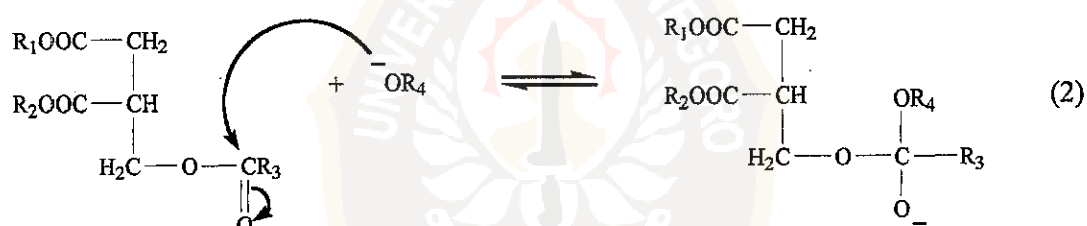
Gambar 2.2. Transesterifikasi trigliserida dengan katalis asam

Berdasarkan mekanisme tersebut, asam karboksilat dapat diperoleh melalui reaksi antara karbokation (ii) dengan air dalam campuran reaksi. Terbentuknya asam karboksilat sebagai produk kompetitif (Gambar 2.3) akan mengurangi produk ester yang diperoleh. Alasan ini mendasari bahwa transesterifikasi dengan katalis asam harus bebas air (Schuchardt *et al.*, 1998).



Gambar 2.3. Reaksi pembentukan asam karboksilat

Transesterifikasi dengan katalis basa umumnya lebih cepat daripada reaksi transesterifikasi dengan katalis asam. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa seperti yang dilukiskan pada Gambar 2.4 diawali oleh reaksi antara katalis dengan suatu alkohol menghasilkan alkoksida dan katalis terprotonasi (1). Penyerangan nukleofil alkoksida pada gugus karbonil dari trigliserida menghasilkan zat antara tetrahedral (2) yang kemudian membentuk alkil ester dan anion digliserida (3). Selanjutnya adalah tahap pembentukan kembali katalis aktif (4). Diglisierida dan monogliserida diubah dengan mekanisme yang sama menghasilkan campuran alkil ester dan gliserol (Schuchardt *et al.*, 1998).



Gambar 2.4. Transesterifikasi trigliserida dengan katalis basa

Keseluruhan proses reaksi merupakan sambungan dari tiga tahapan yang merupakan reaksi reversibel, dimana digliserida serta monogliserida terbentuk sebagai zat antara. Secara stoikiometri, reaksi transesterifikasi yang melibatkan satu mol trigliserida membutuhkan tiga mol alkohol. Meskipun demikian perlu digunakan alkohol yang berlebihan untuk menggeser kesetimbangan reaksi ke arah kanan dan mempermudah pemisahan alkil ester dari gliserol (Schuchardt *et al.*, 1998).

Apabila digunakan katalis basa, rasio molar kelebihan alkohol terhadap minyak untuk penggunaan metanol 100 % adalah 6 : 1 (Vanichseni, 2002) dan untuk etanol 100 % adalah 5,1 : 1 atau 165 % dari stoikiometri (Peterson, *et al.*, 1996). Alkali hidroksida (KOH dan NaOH) sering digunakan sebagai pengganti katalis alkoksida karena harganya yang relatif murah, walaupun bersifat kurang aktif.

Penggunaan katalis alkali hidroksida dapat menghasilkan jumlah produk yang sama dengan bila menggunakan katalis alkoksida dengan penambahan konsentrasi 1-2 mol %. Dalam penggunaan katalis alkali hidroksida, meskipun telah menggunakan reaktan yang bebas air, sejumlah air tetap ada dalam sistem sebagai hasil reaksi hidroksida dengan alkohol. Adanya air akan menghidrolisis ester produk dan menghasilkan sabun (Peterson *et al.*, 1996).