

ESTER ASAM LEMAK

JULIATI Br. TARIGAN, S.Si, M.Si

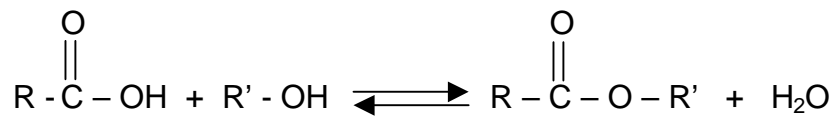
Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jurusan Kimia
Universitas Sumatera Utara

1. PENDAHULUAN

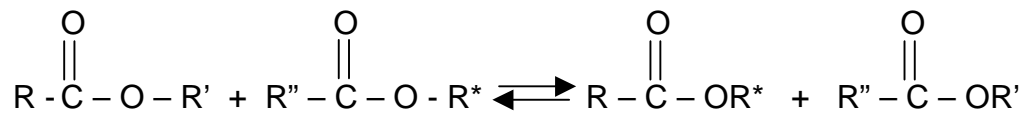
Ester asam lemak dialam terdapat dalam bentuk ester antara gliserol dengan asam lemak ataupun terkadang ada gugus hidroksilnya yang teresterkan tidak dengan asam lemak tetapi dengan phospat seperti pada phosfolipid. Disamping itu ada juga ester antara asam lemak dengan alkoholnya yang membentuk monoester seperti terdapat pada minyak jojoba.

Ester asam lemak sering dimodifikasi baik untuk bahan makan maupun untuk bahan surfaktan, aditif, detergen dan lain sebagainya [Endo, dkk, 1997]. Modifikasi ester asam lemak dapat dilakukan dengan beberapa cara.

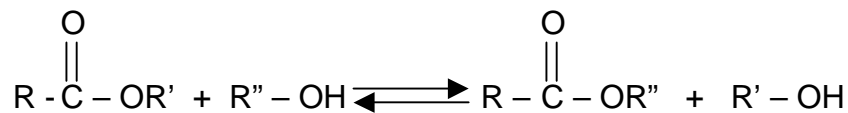
a. Esterifikasi



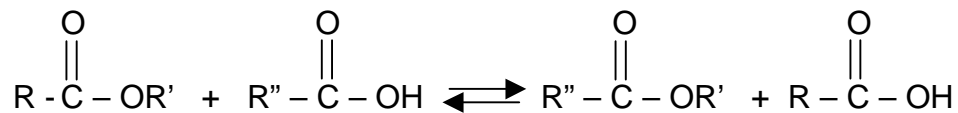
b. Interesterifikasi



c. Alkoholisis



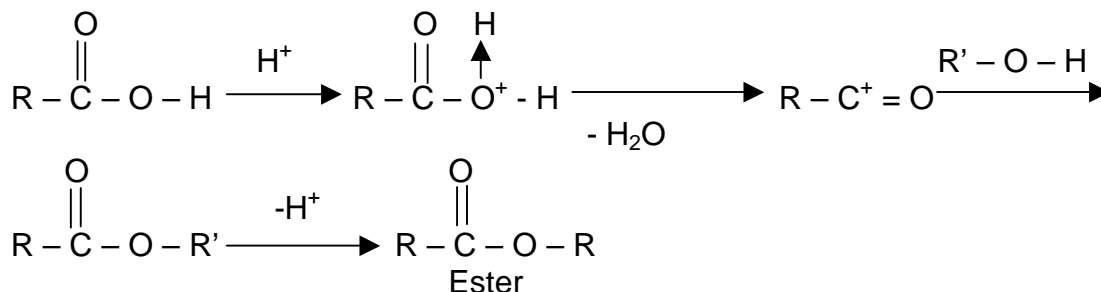
d. Asidolisis



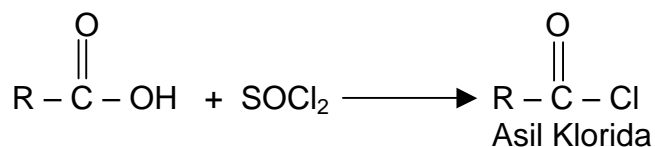
Ketiga reaksi yang terakhir diatas dikelompokkan menjadi reaksi transesterifikasi [Gandhi, 1997].

2. Esterifikasi

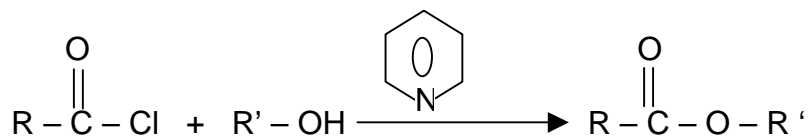
Esterifikasi adalah suatu reaksi ionik, yang mana gabungan dari reaksi adisi dan reaksi penataan ulang eliminasi [Davidek, 1990].



Reaksi lain sering juga dilakukan untuk membentuk ester yang mana asam lemaknya diubah terlebih dahulu dalam bentuk asil klorida dengan melakukan reaksi klorinasi dengan menggunakan SOCl₂ ataupun PCl₃.



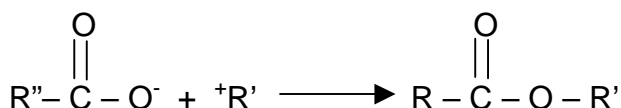
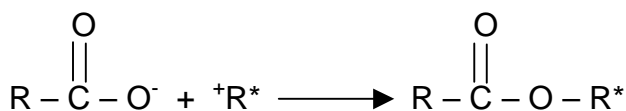
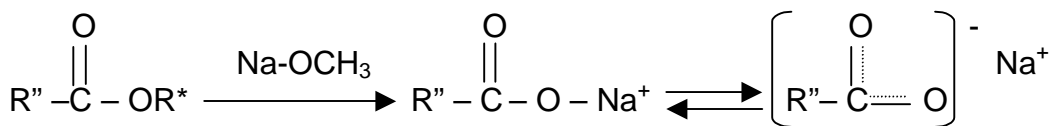
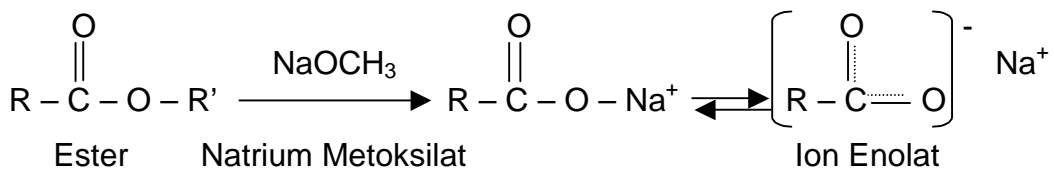
Ini dilakukan untuk menambah kesensitifan gugus fungsi yang ada dalam molekul, kemudian asil klorida yang terbentuk direaksikan dengan asamnya atau garamnya.



Asil klorida adalah zat pengasilasi yang sangat reaktif dan bereaksi sangat cepat dengan amin. Untuk alkohol, biasanya digunakan piridin sebagai katalis. Katalis piridin pada awalnya melibatkan pembentukan ion asil piridinium, yang kemudian bereaksi dengan alkohol. Piridin merupakan nukleofil yang lebih baik dibanding alkohol netral, tetapi ion asil piridinium bereaksi lebih cepat dengan alkohol daripada dengan klorida asam. Adakalanya piridin diganti dengan tridodekil amin untuk mengurangi sifat karsinogenik, namun pada dasarnya prinsipnya adalah sama [Carey dan Sundberg, 1990; Brahmanna, 1998].

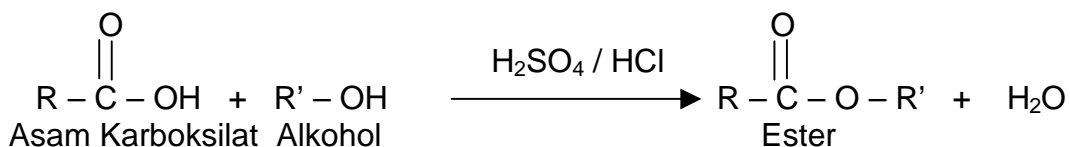
3. Interesterifikasi

Interesterifikasi dapat digambarkan sebagai pertukaran gugusan antara dua buah ester dimana hal ini hanya dapat terjadi apabila terdapat katalis. Katalis yang sering digunakan untuk reaksi ini adalah logam natrium atau kalium dalam bentuk metoksilat atau etoksilat. Dalam reaksi ini ion logam natrium atau kalium akan menyebabkan terbentuknya ion enolat yang selanjutnya diikuti dengan pertukaran gugus alkil.

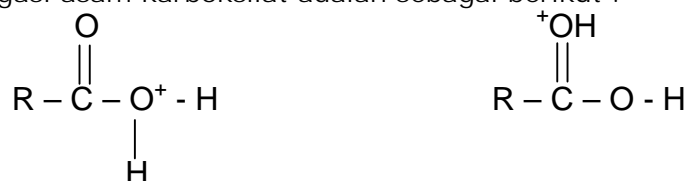


4. Alkoholisis

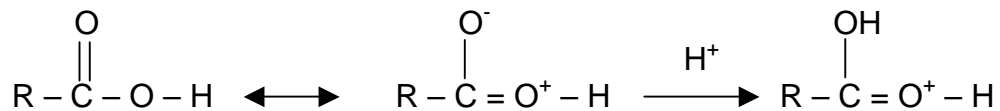
Alkoholisis adalah reaksi suatu asam karboksilat dengan alkohol untuk membentuk suatu ester, dimana reaksinya biasanya lambat namun dapat dipercepat dengan bantuan suatu katalis yang biasa dipergunakan adalah suatu asam anorganik seperti HCl dan H₂SO₄.



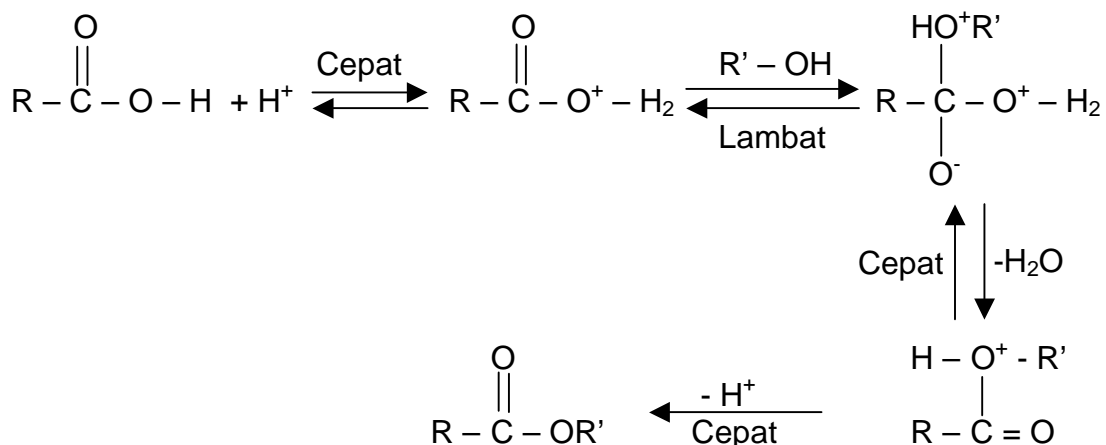
Cara yang lainnya adalah dengan melewati HCl kedalam campuran reaksi tersebut dan direfluks. Cara ini dikenal dengan nama metode Fischer-Speier. Alkoholisis tanpa menggunakan katalis dapat juga dilakukan dengan menggunakan satu molekul asam karboksilat dan satu molekul alkohol akan memberikan hasil kira-kira sebesar • molekul ester. Hasil dari ester ini dapat bertambah dengan cara menggunakan salah satu pereaksi secara berlebih. Pertambahan hasil juga dipengaruhi oleh dehidrasi yang artinya menarik air yang terbentuk sebagai hasil samping reaksi. Air dapat dipisahkan dengan cara menambahkan pelarut yang bersifat non polar seperti misalnya benzen dan kloroform sehingga ester yang terbentuk akan segera terikat pada pelarut yang digunakan. Asam anorganik yang digunakan sebagai katalis akan menyebabkan asam karboksilat mengalami konyugasi sehingga asam konyugat dari asam karboksilat tersebutlah yang akan berperan sebagai substrat. Struktur konyugasi asam karboksilat adalah sebagai berikut :



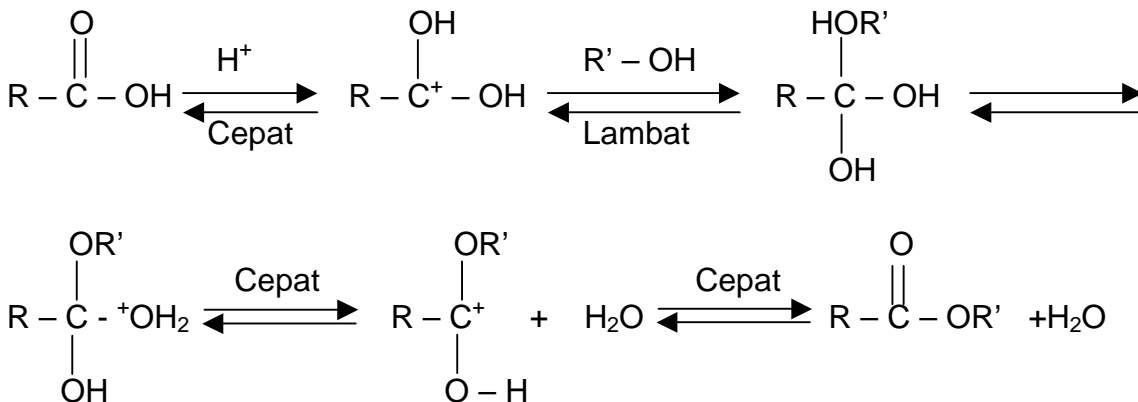
Asam karboksilat akan beresonansi hibrid :



Dengan demikian mekanisme reaksi esterifikasi antara asam karboksilat dengan alkohol adalah sebagai berikut :

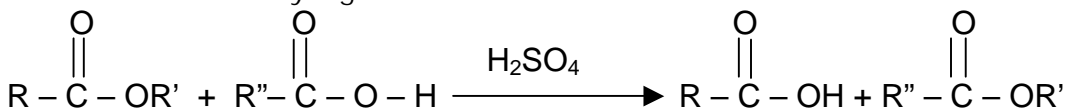


Jika dianggap oksigen dari karbonil yang diprotonasi maka mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut :



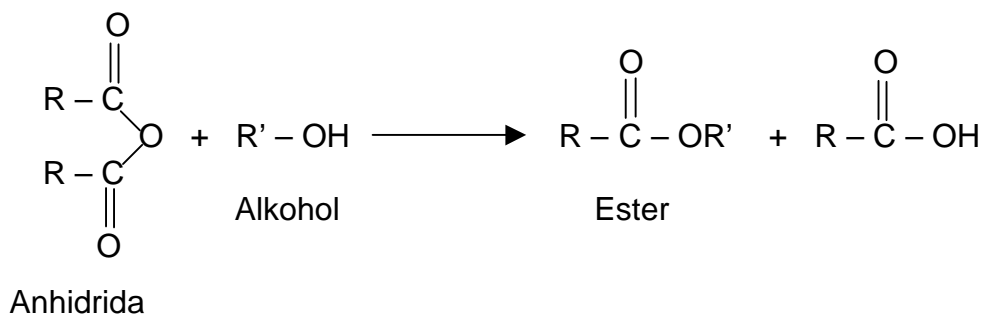
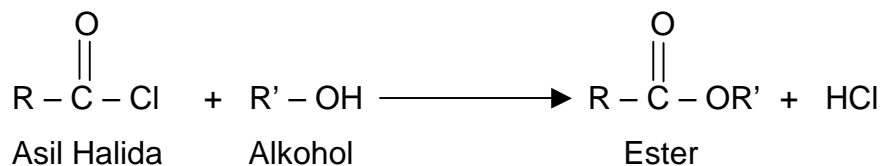
5. Asidolisis

Asidolisis adalah reaksi pembentukan suatu ester antara asam lemak dengan ester yang lain. Disini terjadi pertukaran gugus alkil pada ester dengan atom hidrogen dari asam yang digunakan. Katalis yang digunakan akan menyebabkan terjadinya *proton abstraction* yang kemudian diikuti dengan perenggutan alkil dari ester oleh ion enolat yang terbentuk.

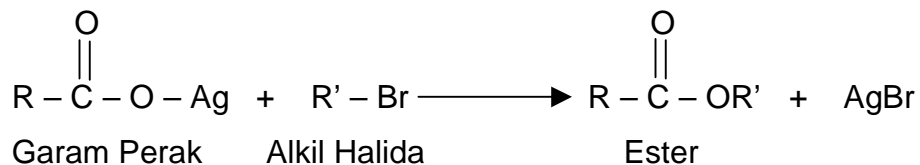


6. Metode Esterifikasi Lainnya

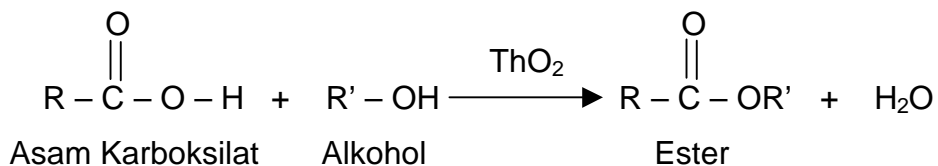
Reaksi esterifikasi dapat juga terjadi antara suatu alkohol dengan asil halida ataupun dengan suatu anhidrida. Reaksi dengan alkohol tersier sangat lambat, namun dengan penggunaan kondisi yang tepat ester dapat dihasilkan. Ester dari alkohol tersier dapat juga dihasilkan dengan baik dengan menggunakan reagen Grignard.



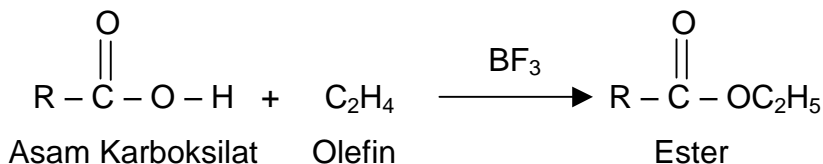
Ester juga dapat dibuat dengan mereaksikan suatu garam perak dengan alkil halida dalam larutan etanolik, namun demikian metode esterifikasi ini sangat sulit dilakukan.



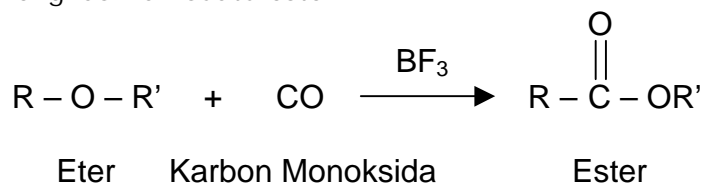
Esterifikasi dapat juga dihasilkan dengan cara melewatkan campuran uap asam kedalam alkohol dengan katalis oksida logam pada temperatur 300°C.



Reaksi antara suatu asam karboksilat dengan olefin dengan adanya katalis boron trifluorida akan menghasilkan suatu ester.

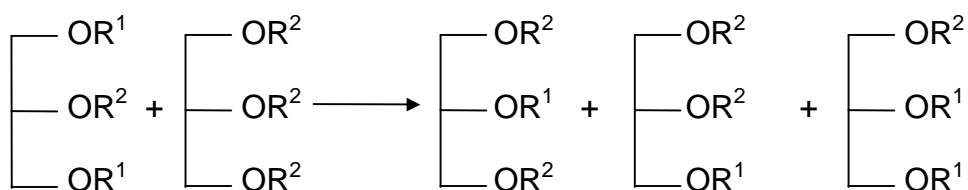


Reaksi antara suatu eter dengan karbon monoksida pada temperatur 125 – 180°C dengan tekanan 500 Atm dan adanya katalis BF₃ yang ditambahkan sedikit air juga akan menghasilkan suatu ester.



7. Ester Asam Lemak

Ester asam lemak dalam terdapat dalam bentuk ester antara gliserol dengan asam lemak ataupun terkadang ada gugus hidroksilnya yang teresterkan tidak dengan asam lemak tetapi dengan fosfat seperti pada fosfolipid. Disamping itu ada juga ester antara asam lemak dengan alkoholnya yang membentuk monoester seperti terdapat pada minyak jojoba Ester asam lemak sering dimodifikasi baik untuk bahan makan maupun untuk bahan surfaktan, aditif, detergen dan lain sebagainya. Ester asam lemak dalam bentuk trigliserida sering dilakukan reaksi interesterifikasi antara 2 lemak yang padat dengan minyak yang cair untuk mengubah posisi asam lemak tersebut yang teresterkan pada gugus hidroksil dari C_{1,2,3} gliserol, sehingga dengan demikian kandungan padatan minyak / lemak tersebut yang terukur secara pulsa NMR akan menurun. Hal ini dapat terjadi karena asam lemak tidak jenuh yang tadinya berada pada posisi C₂ serta diapit oleh asam lemak jenuh pada posisi C_{1,3} dan berbentuk padat akan menjadi lebih cair apabila pada posisi C₁ atau C₃ berupa asam lemak tidak jenuh. Hal ini telah dibuktikan untuk mempertukarkan posisi Eikosapentanoat dari posisi C₁ atau C₃ ke posisi C₂ atau sebaliknya.



R₁ = C₁₅H₃₁-CO (Asam Palmitat)

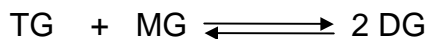
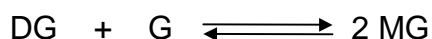
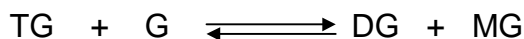
R₂ = C₁₉H₂₉ - CO (Asam Eikosapentanoat)

Perubahan letak posisi asam lemak secara reaksi interesterifikasi akhirnya digunakan untuk merekayasa lipida yang tersabunkan menjadi sumber bahan makan yang bermanfaat bagi kesehatan. Trigliserida di dalam tubuh manusia hanya terhidrolisa oleh enzim pankreas pada posisi C₁ dan C₃ sedangkan C₂ tetap dalam bentuk esternya. Ester yang masih terikat dengan gliserol pada posisi C₂ biar bagaimanapun panjang rantainya tetap dapat diserap oleh tubuh sebagai sumber energi, sedangkan asam lemak bebas hasil hidrolisa pada posisi C₁ dan C₃ apabila berantai panjang sulit terabsorpsi oleh tubuh.

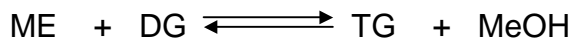
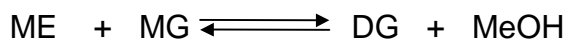
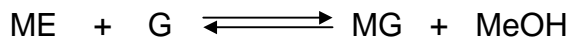
Dalam hubungan ini telah disintesis trigliserida yang pada posisi C₁ dan C₃ berupa asam lemak rantai pendek seperti C₈ dan C₁₀ yang banyak terdapat pada minyak kelapa. Lipida seperti ini disebut sebagai *Medium Chain Triglycerides* (MCT), yang mana dapat digunakan untuk mengobati pasien pengidap penyakit HIV, gagal pencernaan, liver ataupun bagi seseorang yang dalam proses penyembuhan dari

pembedahan serta dapat juga digunakan untuk orang yang memiliki permasalahan alergi terhadap bahan makan tertentu.

Trigliserida juga banyak diubah menjadi monogliserida dan digliserida, karena baik monogliserida dan digliserida luas penggunaannya sebagai bahan pengemulsi. Oleh karena itu trigliserida melalui reaksi transesterifikasi dengan gliserol diubah menjadi monogliserida dan digliserida dengan bantuan katalis seperti natrium metoksida dan basa Lewis lainnya. Hanya saja proses ini menghasilkan campuran yang terdiri atas 40 - 80% monogliserida, 30 - 40% digliserida, 5 - 10% trigliserida, 0,2 - 9% asam lemak bebas dan 4 - 8% gliserol. Untuk mendapatkan monogliserida yang murni yang akan digunakan dalam bahan makan, farmasi dan kosmetika maka harus dilakukan destilasi molekuler. Dalam hubungan untuk meningkatkan perolehan hasil monogliserida maka dilakukan reaksi bertingkat secara transesterifikasi dengan gliserol yang kemudian diikuti dengan reaksi interesterifikasi dengan metil ester asam lemak, sehingga monogliserida yang diperoleh dapat mencapai 60 - 70%. Tahapan pertama trigliserida yang ditransesterifikasikan dengan gliserol mengikuti reaksi berikut :

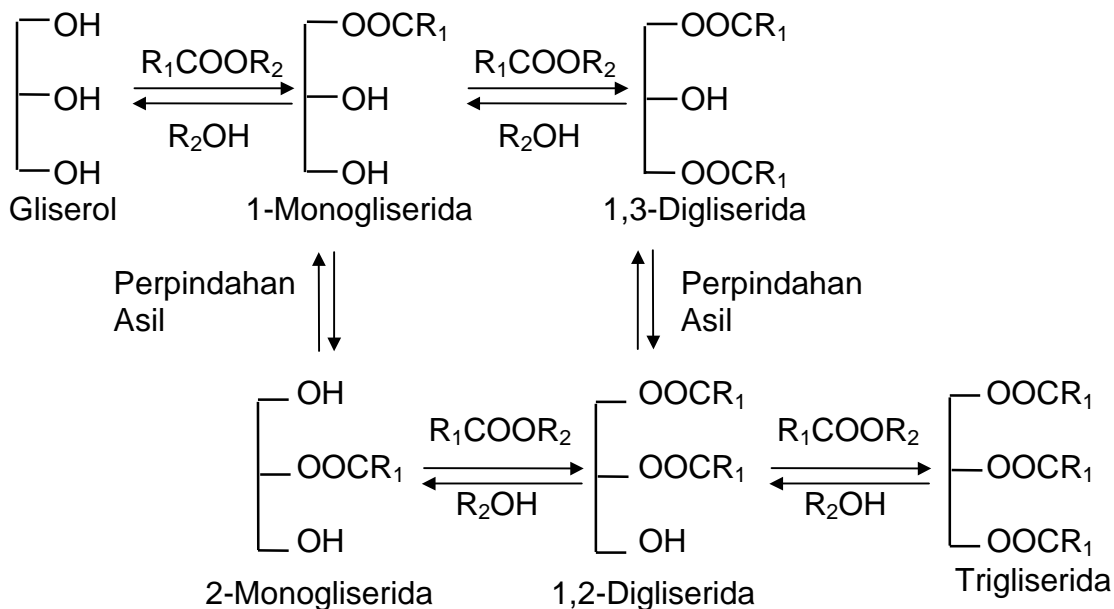


Sedangkan reaksi berikutnya adalah reaksi transesterifikasi antara metil ester dengan gliserol yang diikuti reaksi interesterifikasi. Reaksinya sebagai berikut



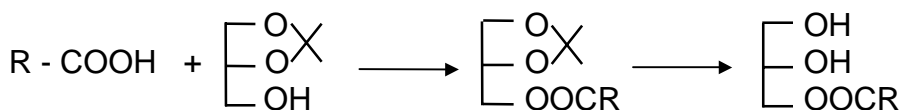
Keterangan : TG = Trigliserida ME = Metil ester
MG = Monogliserida G = Gliserol
DG = Digliserida MeOH = Metanol

Transesterifikasi dapat berlangsung dengan menggunakan lipase yang terjebak secara enzimatik tanpa menggunakan pelarut untuk menghasilkan monogliserida, digliserida dan trigliserida.



Apabila monogliserida dan digliserida diatas masih tercampur satu sama lain termasuk dengan trigliserida maka secara enzimatik telah dapat dilakukan pembentukan monogliserida melalui reaksi transesterifikasi antara gliserol dengan minyak zaitun pada fasa padat yang menggunakan bahan penopang CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dan cellite dengan menggunakan enzim lipase terjebak yang berasal dari *Pseudomonas* sp. Dimana hasil yang diperoleh sebesar 60 % monogliserida tanpa terbentuk digliserida.

Monogliserida tunggal dapat dibuat dengan terlebih dahulu melindungi gliserol dengan gugus ketal diikuti dengan reaksi esterifikasi terhadap gugus hidroksil yang bebas untuk membentuk ester solketal yang selanjutnya dihidrolisis untuk menghasilkan monogliserida.



Ester asam lemak dengan gliserol telah berkembang menjadi ester asam lemak dengan poliol lainnya seperti glikol, sorbitol dan sukrosa. Ester glikol terutama baik monoglikolat dan diglikolatnya digunakan secara luas dalam kosmetika karena kecerahan dan memberi tampilan berkilau seperti mutiara. Ester glikol ini terutama digunakan pada pembuatan emulsi shampo, foam bath, ointment dan pengental pada bahan kosmetika. Pada umumnya yang digunakan adalah glikol stearat.

Disamping itu dikenal juga ester asam lemak dengan sorbitol yang biasanya memiliki HLB (hidrofil lipofil balance) berkisar antara 1,8 - 16,7 setelah ester sorbitol tersebut dietoksilasi. Ester sorbitol asam lemak digunakan sebagai pengemulsi pada bahan kosmetika seperti pada lotion pencegah sengatan matahari, deodoran, krim kulit, krim rambut dan shampo. Ester sorbitol asam lemak baik monoester ataupun diesternya dapat disintesis dengan 2 cara, yakni : reaksi esterifikasi antara kloro sorbitol dengan garam asam lemak dengan bantuan katalis

perpindahan dua fasa trietilamin hidroklorida ataupun tridodekilamin hidroklorida dan reaksi interesterifikasi antara asetil sorbitol ataupun diasetil sorbitol dengan metil ester asam lemak. HLB dari pada monoester sorbitol dan diester sorbitol yang dihasilkan dengan menggunakan asam lemak C₈ - C₁₈ termasuk asam oleat adalah berkisar 0,8 - 12,6.

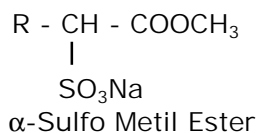
Ester sukrosa asam lemak merupakan ester non ionik yang memiliki gugus yang bersifat lipofilik dan hidrofilik yang digunakan luas pada bahan makan karena mudah dicerna dan diabsorpsi dalam tubuh. Ester sukrosa asam lemak digunakan sebagai surfaktan dalam sistim minyak dalam air (o/w) dan air dalam minyak (w/o). Ester sukrosa asam lemak ini dapat disintesis dengan 3 cara, yakni : 1) reaksi esterifikasi antara asil klorida asam lemak ataupun anhidrid asam lemak dengan sukrosa, 2) interesterifikasi antara metil ester asam lemak dengan sukrosa pada pemanasan suhu tinggi, dan 3) reaksi enzimatis antara sukrosa dengan asam lemak menggunakan lipase.

Disamping ester antara poliol dengan asam lemak maka dikenal juga ester antara asam lemak dengan monoalkohol. Alkohol yang digunakan mulai dari metanol, etanol, propanol dan butanol sampai pada alkil alkohol seperti stearil alkohol. Dekil oleat yang merupakan ester antara dekanol dengan asam oleat memiliki sifat yang baik seperti lemak tetapi tidak terasa berminyak dikulit bila digunakan, sehingga luas penggunaannya sebagai bahan pengemulsi dalam kosmetika. Oleil oleat digunakan secara luas sebagai bahan ointment untuk keperluan pengobatan, minyak urut, minyak untuk balita dan sebagainya. Butil stearat yang juga merupakan ester asam lemak monoalkohol digunakan sebagai pelumas pada pembuatan tekstil, baik untuk pembuatan filamen dan minyak conning. Minyak conning berguna pada proses pemintalan dan perajutan. Dalam hubungan pembuatan tekstil disamping menggunakan butil stearat sebagai pelumas, juga digunakan palmitil stearat. Palmitil stearat ini paling luas penggunaannya dalam membuat benang-benang ban kendaraan yang terbuat dari serat poliester.

Ester monoalkohol juga luas penggunaannya dalam industri plastik. Metil ester asam lemak yang merupakan bagian dari pada ester asam lemak monoalkohol merupakan zat antara dalam industri oleokimia disamping dapat digunakan sebagai bahan bakar diesel. Metil ester asam lemak ini dapat dibuat dengan cara transesterifikasi lipida dengan metanol yang menggunakan katalis asam sulfat dalam pelarut benzena.

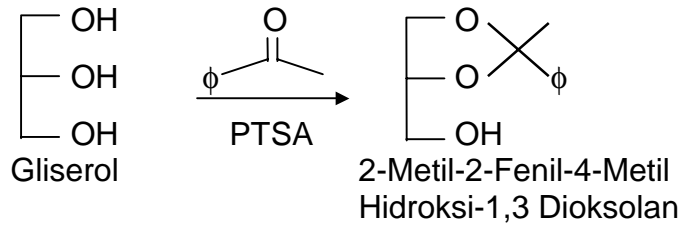
Metil ester asam lemak secara transesterifikasi diatas dapat dilakukan pada suhu kamar dengan kecepatan pengadukkan 3000 rpm selama 20 - 30 menit menggunakan katalis KOH atau NaOH, dimana dengan cara ini memberikan hasil sebesar 97 - 98%.

Metil ester asam lemak ini apabila disulfonasi dapat menghasilkan α -sulfo metil ester yang merupakan bahan detergen yang baik.



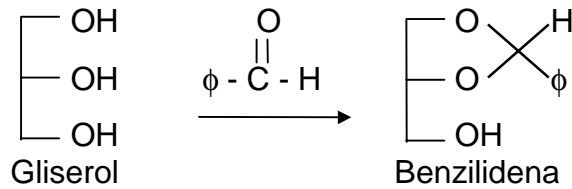
Esterifikasi asam lemak dengan monoalkohol primer memberikan hasil reaksi yang sangat tinggi, dengan monoalkohol sekunder hasilnya terbatas dan hasil reaksi yang sangat sedikit bila dengan monoalkohol tersier. Asilasi alkohol oleh asam asetat

2. Reaksi antara gliserol dengan aseton untuk membentuk senyawa 2-Metil-2-Fenil-4-Metil Hidroksi-1,3-Dioksolan.

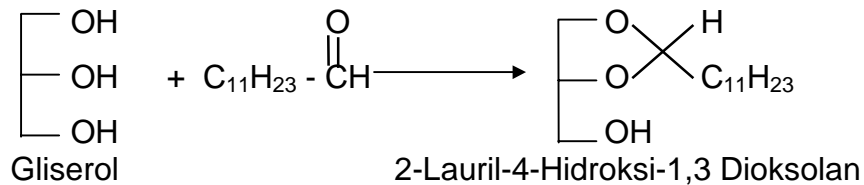


Sedangkan contoh reaksi asetalisasi adalah :

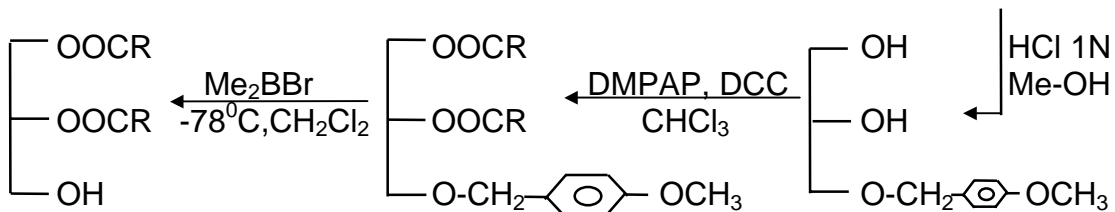
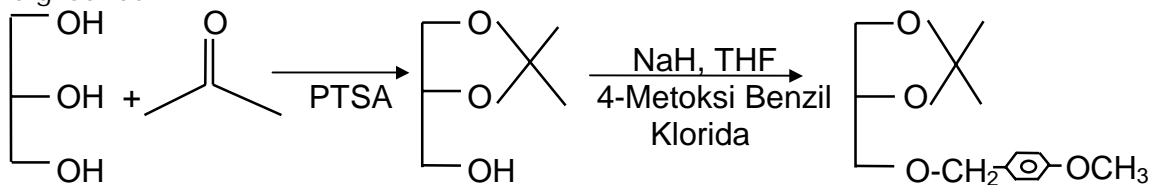
1. Reaksi perlindungan gliserol dengan benzaldehida untuk membentuk benzilidena.



2. Perlindungan gliserol dengan lauraldehida untuk membentuk senyawa 2-lauril-4-hidroksi-1,3 dioksolan.



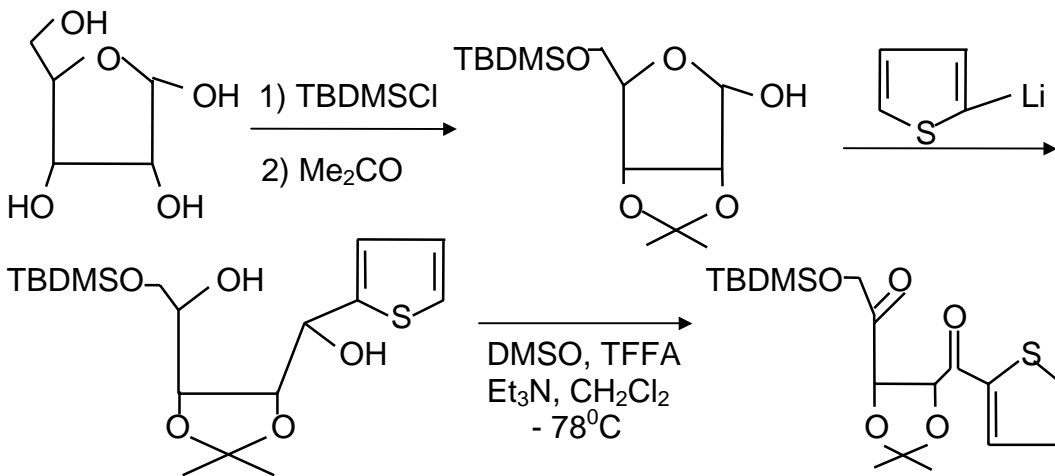
Gugus hidroksil yang bebas tersebut diatas baik asetal maupun ketal dapat diesterifikasi yang selanjutnya dideketalisasi ataupun deasetalisasi sehingga terbentuk monogliserida. Apabila diinginkan terbentuknya digliserida maka gugus OH yang bebas terlebih dahulu dilindungi kemudian secara selektif hanya terjadi reaksi deketalisasi. Kedua gugus OH yang telah bebas tersebut kemudian diesterifikasikan diikuti dengan hidrolisa terhadap gugus pelindung sehingga akan terbentuk digliserida.



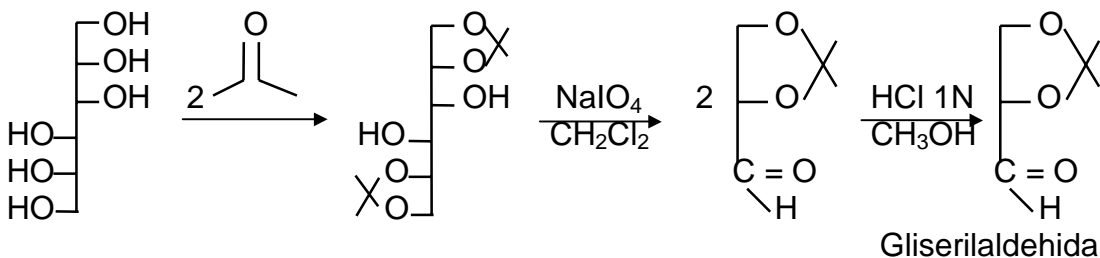
Digliserida

R = C₁₇H₃₁

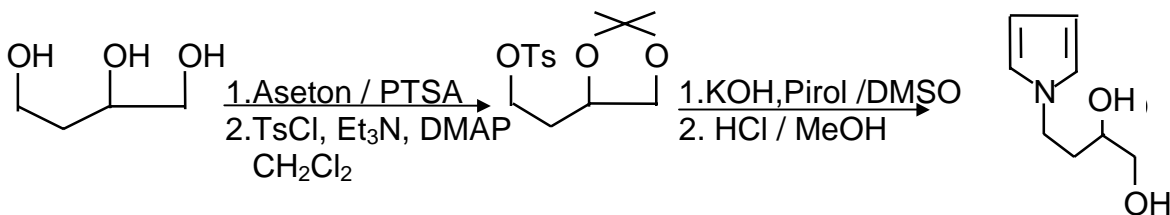
Perlindungan terhadap gugus OH dengan ketal juga telah dilakukan oleh grup peneliti Jepang dalam upaya untuk menghasilkan senyawa diketon dari piranosa. Alkohol primer dari piranosa tersebut terlebih dahulu dilindungi dengan tert-butil kloro dimetilsilan (TBDMSCI), yang diikuti pembentukan isopropiliden pada gugus hidroksil dari C₂ dan C₃ dan selanjutnya dilakukan reaksi terhadap gugus alkohol yang bebas dengan Tienil litium. Setelah itu baru direaksikan dengan DMSO dan trifluoro asetat anhidrat sehingga terbentuk senyawa diketon yang diinginkan.



Pembuatan gliseraldehida dari manitol juga telah dilakukan dengan cara katalisasi terhadap gugus hidroksil yang berada pada posisi C_{1,2} dan C_{5,6} yang kemudian diikuti oksidasi menggunakan natrium periodat dalam pelarut diklorometan.



Penggunaan gugus pelindung ketal juga telah dilakukan terhadap senyawa 1,2,4-butanatriol dalam hubungan untuk menghasilkan terjadinya reaksi yang selektif antara pirol dengan gugus hidroksi yang tidak dilindungi. Senyawa triol tersebut terlebih dahulu dilindungi dengan melakukan reaksi katalisasi menggunakan aseton yang diikuti pembentukan senyawa tosilat pada gugus hidroksil yang tidak dilindungi. Gugus tosilat ini kemudian direaksikan dengan pirol menggunakan katalis KOH dalam pelarut DMSO sehingga terbentuk senyawa yang diinginkan.



DAFTAR PUSTAKA

- Brahmana, H.R., R. Dalimunthe dan M. Ginting, 1998, *Pemanfaatan Asam Lemak Bebas Minyak Kelapa Sawit dan Inti Sawit Dalam Pembuatan Nilon 9,9 dan Ester Sorbitol Asam Lemak*, Laporan RUT III – Kantor Menteri Negara Riset dan Teknologi, Dewan Riset Nasional, Jakarta.
- Carey, F.A. dan R.J. Sundberg, 1993, *Advanced Organic Chemistry, Part. B : Reaction and Synthesis*, edisi ketiga, Plenum Press, London.
- de Caro, P.S., M. Zephirin dan G. Antoine, 1997, *Synthesis of Derivatives of Alkylamino Alkyoxy Propanol Structure by N-Alkylation, Acylation and Nitration. Application Fuel Additives*, J.Am.Oil Chem.Soc., 74, 3, 241 – 247.
- Endo, Y., H. Sanae dan F. Kenshiro, 1997, *Autooxidation of Synthetic Isomers of Triacylglycerol Containing Eicosapentaenoic Acid*, J.Am.Oil Chem.Soc., 74, 5, 543 – 548.
- Fessenden, R.J. dan J.S.Fessenden, 1990, *Organic Chemistry*, edisi keempat, Brooks Cole Publishing Company, Pacific Grove, California.
- Fureby, A.M., P.A., Creutz dan B.Mattiasson, 1996, *Glyceride Synthesis in a Solvent Free System*, J.Am.Oil Chem.Soc., 74, 11, 1489 – 1495.
- Gandhi, N.N., 1997, *Application of Lipase*, J.Am.Oil Chem.Soc., 74, 6, 621 – 634.
- Hamilton, R.J., 1989, *Esterification and Interesterification*, in Proc. of Palm Oil Development Conference Chemistry Technology and Marketing, PORIM, Kuala Lumpur, Malaysia.
- Meffert, A., 1984, *Technical Uses of Fatty Acids Esters*, J.Am.Oil Chem.Soc., 61, 2, 256 – 258.
- Piasecki, A., B. Bogdan, dan U. Kotlewska, 1997, *Synthesis and Surface Properties of Chemodegradable Anionic Surfactants : Sodium 2-n-Alkyl-1,3-Dioxane-5-yl Sulfates*, J.Am.Oil Chem.Soc., 74, 1, 33 – 37.