WARTA PPKS 1997, Vol. 5(3): 119-124

PEMANFAATAN ASAM LEMAK SAWIT DISTILAT UNTUK PEMBUATAN SENYAWA TURUNAN OKSIGEN

Eka Nuryanto

ABSTRAK

Asam lemak sawit distilat merupakan produk samping proses fraksinasi minyak sawit mentah. Asam lemak sawit distilat terdiri dari sekitar 40 - 50 % asam lemak tidak jenuh. Pemanfaatan asam lemak sawit distilat ini belum optimal, hanya digunakan sebagai bahan untuk pembuatan sabun dengan mutu rendah. Salah satu alternatif untuk memanfaatkan asam lemak sawit distilat ini adalah dengan diversifikasi produk. Senyawa yang mungkin dapat disintesis dari asam lemak tidak jenuh adalah senyawa turunan oksigen. Reaksi sintesis yang mungkin dilakukan adalah dengan mengoksidasi asam lemak tidak jenuh yang terdapat di dalam asam lemak sawit distilat dengan suatu oksidator tertentu dan dilanjutkan dengan reaksi substitusi gugus aktif. Senyawa turunan oksigen yang mungkin dapat disintesis antara lain adalah senyawa oksazol, tiazol, ditiolan, dioksolan, morfolinon yang mempunyai kegunaan seperti anti bakteri, anti jamur, desinfektan, anti serangga, parfum, penyedap, stabiliser, plastisiser, dan antimikrobial.

Kata kunci : Minyak sawit mentah, asam lemak sawit distilat, oksazol, tiazol, ditiolan, dioksolan, morfolinon.

PENDAHULUAN

Proses pembuatan minyak goreng dari minyak sawit mentah (MSM) umumnya menghasilkan asam lemak sawit distilat (ALSD) sekitar 2,5 - 3,5 % dari MSM yang diolah. Asam lemak sawit distilat terdiri dari sekitar 50 % asam lemak jenuh dan 50 % asam lemak tidak jenuh. Ada beberapa cara untuk memisahkan asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh ini seperti cara panci dan pengempaan, distilasi bertingkat dan kristalisasi pelarut (11). Prinsip dasar yang digunakan dalam pemisahan ini adalah adanya perbedaan titik beku, titik didih dan kelarutan antara asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh.

Di dalam asam lemak tidak jenuh terdapat ikatan rangkap yang merupakan gugus aktif dan dapat dioksidasi oleh berbagai jenis oksidator. Senyawa hasil oksidasi asam lemak tidak jenuh sangat bergantung kepada keaktifan daya oksidasi dari oksidator yang digunakan. Apabila dilanjutkan dengan reaksi substitusi gugus aktif ke dalam senyawa hasil oksidasi, maka akan diperoleh senyawa turunan oksigen. Senyawa turunan oksigen ini antara lain adalah senyawa oksazol, tiazol, ditiolan, dioksolan, morfolinon yang mempunyai kegunaan seperti anti bakteri, anti jamur, desinfektan, anti serangga, parfum, penyedap, stabiliser, plastisiser, dan antimikrobial.

Sampai saat ini pemanfaatan ALSD masih belum optimal yaitu untuk bahan pembuatan sabun dengan mutu rendah. Salah satu alternatif untuk meningkatkan nilai tambah dari ALSD ini adalah dengan memanfaatkannya untuk pembuatan senyawa turunan oksigen. Pada tulisan ini akan diuraikan kemungkinan pembuatan senyawa turunan oksigen dari asam lemak tidak jenuh yang berasal dari ALSD sebagai pro-

duk samping dari proses pembuatan minyak goreng.

PEMISAHAN ASAM LEMAK SAWIT

Asam lemak sawit distilat terdiri dari asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Ada beberapa metoda untuk memisahkan kedua jenis asam lemak ini, antara lain adalah : metoda panci dan pengempaan, metoda distilasi bertingkat dan metoda kristalisasi pelarut (11). Prinsip pemisahan dari ke tiga metoda ini adalah adanya perbedaan titik didih, titik leleh, kelarutan, kereaktifan dan tekanan uap air antara asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh.

Metoda pemisahan yang pertama kali digunakan untuk memisahkan asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh adalah metoda panci dan pengempaan. Metoda ini disebut metoda panci dan pengempaan karena pada pengerjaannya menggunakan panci dan dikempa. Prinsip dari metode pemisahan ini adalah adanya perbedaan titik beku dari asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Titik beku dari asam lemak jenuh lebih tinggi dari titik beku asam lemak tidak jenuh.

Cara kerja dari metoda ini adalah asam lemak yang akan dipisahkan dimasukan ke dalam panci aluminium dan didinginkan pada suhu 5 - 8 °C selama 6 - 8 jam, kemudian dikempa. Setelah dikempa tiga kali akan diperoleh asam lemak jenuh yang mengandung 2 - 4 % asam lemak tidak jenuh (11). Metoda ini digunakan pada awalnya untuk memisahkan asam lemak jenuh yang terdapat di dalam lemak hewan. Pemisahan asam lemak sawit menggunakan metoda ini akan memerlukan waktu yang lama sehingga tidak efisien.

Prinsip pemisahan asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh dengan metoda distilasi bertingkat adalah dengan adanya perbedaan titik didih dari ke dua jenis asam lemak tersebut. Titik didih asam lemak tidak jenuh (asam linoleat 229 °C dan asam oleat 286 °C), sedangkan titik didih asam lemak jenuh (asam stearat 360 °C dan asam palmitat 350 °C) dengan adanya perbedaan ini maka asam lemak tidak jenuh dapat dipisahkan dari asam lemak jenuh dengan distilasi bertingkat (11).

Kendala yang dihadapi apabila melakukan pemisahan ALSD menggunakan metoda ini adalah dari segi peralatan. Karena untuk memisahkan ke dua asam lemak ini alat distilasi bertingkat yang digunakan harus dikombinasikan dengan alat vakum, sehingga suhu distilasi yang digunakan tidak terlalu tinggi (< 150 °C) dengan tekanan vakum saat proses distilasi. Apabila suhu distilasi tinggi maka ikatan rangkap yang terdapat di dalam asam lemak tidak jenuh (asam oleat dan asam linoleat) akan teroksidasi.

Cara pemisahan ALSD yang lain adalah dengan metoda kristalisasi pelarut. Metoda ini didasarkan kepada adanya perbedaan kelarutan dari asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh di dalam pelarut organik dan pada suhu tertentu. Cara kerja dari metoda ini adalah dengan melarutkan ALSD yang akan dipisahkan di dalam metanol dan didinginkan pada suhu 0 - 5 °C selama 40 menit, kemudian disaring. Padatan yang diperoleh akan banyak mengandung asam lemak jenuh, sedangkan filtratnya setelah pelarutnya diuapkan akan diperoleh asam lemak tidak jenuh (5,7).

Metoda pemisahan asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh yang terdapat di dalam ALSD dengan kristalisasi pelarut

Tabel.1 Keaktifan daya oksidasi dari beberapa oksidator

Oksidator	Reaksi	MOL O_2 / MOL OKS.
Kalium permanganat	$2KMnO_4 + H_2O$ ------> $2MnO_4 + 2KOH + 3/2\ O_2$	0,75
Kalium bikromat	$K_2CrO_4 + 4\ H_2SO_4$ ---> $K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3/2\ O_2$	1,5
Asam kromat	$2\ CrO_3$ ----> $Cr_2O_3 + 3/2\ O_2$	0,75
Hidrogen	H_2O_2 -----> $H_2O + 1/2\ O_2$	0,5
Ozon	O_3 ------> $3/2\ O_2$	1,5
Natrium hipoklorit	NaOCl -----> NaCl + $1/2\ O_2$	0,5

Sumber : Zaidman, *et. al.* (17)

lebih menguntungkan dibandingkan dengan cara panci dan pengempaan serta cara distilasi bertingkat. Karena dengan metode kristalisasi pelarut di samping hanya membutuhkan waktu yang singkat, juga pelarut yang digunakan dapat dipakai berulang-ulang.

OKSIDASI ASAM LEMAK TIDAK JENUH

Ikatan rangkap yang terdapat di dalam asam lemak tidak jenuh merupakan gugus aktif yang dapat dioksidasi oleh beberapa jenis oksidator. Produk hasil oksidasi akan sangat bergantung kepada kekuatan daya oksidasi dari oksidator yang digunakan. Keaktifan daya oksidasi dari beberapa oksidator disajikan pada Tabel 1.

Pada Tabel 1. terlihat bahwa oksidator kalium bikromat dan ozon merupakan oksidator yang paling kuat, karena memiliki (mol O_2 mol oks. $^{-1}$) paling besar yaitu 1,5. Sedangkan oksidator lainnya bevariasi antara 0,5 - 0,75. Ikatan rangkap dua karbon-karbon yang terdapat di dalam asam lemak tidak jenuh dapat dioksidasi oleh kalium permanganat dalam suasana netral atau sedikit basa dan dingin yang akan menghasilkan senyawa glikol. Senyawa glikol ini pada oksidasi lebih lanjut akan membentuk senyawa keton atau diketon sesuai dengan reaksi Bayer, sedangkan dalam suasana asam akan terjadi pemutusan ikatan rangkap tersebut dan menghasilkan dua asam karboksilat yaitu, asam pelargonat dan asam azelat (5, 13).

Hambatan yang muncul untuk mengoksidasi asam lemak tidak jenuh oleh kalium permanganat adalah terdapatnya dua fasa yaitu fasa organik dari asam lemak tidak jenuh dan fasa air dari larutan permanganat yang tidak dapat bercampur, sehingga reaksi oksidasi tidak berlangsung dengan sempurna. Untuk mengatasi hambatan ini dilakukan dengan menambahkan

bahan pengemulsi, sehingga fasa organik dan fasa air dapat bercampur dengan baik.

Asam lemak tidak jenuh dapat dioksidasi oleh asam format dengan katalis asam perklorat yang akan membentuk senyawa antara asam lemak formoksi. Oksidasi lebih lanjut terhadap asam lemak formoksi akan menghasilkan senyawa asam lemak keton. Senyawa asam lemak keton dengan reaksi substitusi gugus aktif dapat digunakan sebagai bahan untuk pembuatan senyawa ditiolan dan dioksolan (1, 9).

Reaksi hidrolisis dalam basa terhadap asam lemak formoksi akan menghasilkan asam lemak hidroksi (10). Senyawa asam lemak hidroksi ini dapat digunakan sebagai bahan emulsifier, plastisiser dan tinta. Penggunaan asam format sebagai oksidator akan sangat menguntungkan karena hanya memerlukan waktu reaksi dua jam dengan suhu reaksi 90°C (6). Di samping itu keuntungan yang diperoleh dengan menggunakan oksidator asam format adalah diperolehnya senyawa asam lemak keton dan asam lemak hidroksi yang dapat digunakan lebih lanjut.

Ikatan rangkap dua karbon-karbon yang terdapat di dalam asam lemak tidak jenuh dapat diadisi oleh air brom yang akan menghasilkan senyawa bromohidrin. Reaksi oksidasi terhadap senyawa bromohidrin akan diperoleh senyawa α-bromo keton (5, 13). Senyawa ini dapat pula disintesis dengan mereaksikan asam lemak tidak jenuh dengan N-bromo suksinimida (NBS) dalam air, kemudian dioksidasi (8). Senyawa α-bromo keton merupakan bahan untuk pembuatan senyawa oksazol dan tiazol. Sedangkan oksidasi terhadap ikatan rangkap dua karbon-karbon yang terdapat dalam asam lemak tidak jenuh oleh peroksiasetat akan menghasilkan senyawa epoksi, yang apabila dihidrolisa akan menjadi senyawa glikol. Senyawa epoksi ini dapat juga digunakan untuk bahan pembuatan plastisiser. Oksidasi lebih lanjut terhadap senyawa glikol akan menghasilkan senyawa diketon. Senyawa turunan oksigen yang dapat disintesis langsung dari senyawa epoksi, yaitu senyawa yang mengandung gugus oksazole dan morfolinon (6, 12, 15, 16).

Panas dapat juga menyebabkan teroksidasinya ikatan rangkap dua karbon-karbon yang terdapat di dalam asam lemak tidak jenuh, yang sebagian besar akan menjadi senyawa epoksi dan keton dengan rantai yang lebih pendek, yaitu apabila asam lemak sawit tidak jenuh dipanaskan di atas penangas hingga temperatur 130 °C selama 4 - 6 jam. Pemanasan ini dapat juga menyebabkan terjadinya polimerisasi (15, 16). Oksidasi oleh panas terhadap asam lemak tidak jenuh tidak dapat digunakan dalam pembuatan senyawa turunan oksigen, karena walaupun terbentuk senyawa keton tetapi dengan rantai yang lebih pendek dan terjadinya polimerisasi yang sesungguhnya harus dihindari.

PEMBUATAN SENYAWA TURUNAN OKSIGEN

Senyawa turunan oksigen umumnya disintesis dari asam lemak tidak jenuh murni baik itu asam oleat maupun asam linoleat. Gugus aktif yang terdapat di dalam asam oleat dan asam linoleat adalah ikatan rangkap dua karbon - karbon dan gugus karboksilat. Gugus aktif yang sama juga terdapat di dalam asam lemak sawit distilat (ALSD), dengan demikian ALSD mempunyai peluang untuk dijadikan sumber bahan baku pembuatan senyawa turunan oksigen.

Ada beberapa senyawa turunan oksi-

gen yang telah disintesis dari asam oleat dan asam linoleat, antara lain adalah senyawa oksazol, tiazol, ditiolan, dioksolan, sedangkan morfolinon disintesis dari senyawa epoksi minyak sawit. Senyawa yang mengandung gugus morfolinon dapat berfungsi sebagai senyawa anti mikroba dan plastisiser. Sadi, dkk (13) telah berhasil mensintesis senyawa morfolinon dan dimorfolinon dari epoksi minyak sawit yang direaksikan dengan glisin dalam pelarut dimetil formamida dengan perolehan 90 %. Pengujian senyawa morfolinon ini telah dilakukan terhadap beberapa jenis mikroorganisma. Aktivitas anti mikroba menunjukkan terjadinya inhibisi yang kuat dan efektif terhadap bakteri *Serratia M., S. Citrus, Eschercia Coli dan Thuringiensces* (12,13).

Pada tahun 1984, Husain, dkk (8) telah berhasil mensintesis senyawa tiazol dan oksazol dari asam 11-bromo-10-oksoundekanoat. Senyawa tiazol dapat disintesis dari α-bromo keton yang direfluks dengan tiourea dalam pelarut alkohol selama 2 jam. Setelah dilakukan pencucian dan penguapan pelarutnya akan di peroleh padatan dari senyawa tiazol dengan perolehan sekitar 71 % (2,3). Sedangkan senyawa oksazol disintesis dari α-bromo keton yang direfluks dengan asetamida dalam pelarut alkohol. Pemurnian senyawa ini dilakukan dengan kromatografi kolom dengan perolehan oksazol sekitar 59 % (8). Senyawa yang mengandung gugus oksazole dan tiazol dapat digunakan sebagai anti bakteri, anti jamur, dan anaesthesi. Asam lemak tidak jenuh yang terdapat di dalam ALSD mempunyai gugus aktif yaitu ikatan rangkap dua karbon - karbon yang dapat diadisi oleh air brom yang akan menghasilkan senyawa α-bromo keton. Dengan demikian ALSD berpeluang untuk pembuatan senyawa oksazol dan tiazol.

Senyawa yang mengandung gugus ditiolan merupakan senyawa yang dapat digunakan sebagai plastisiser dan stabiliser. Khan, dkk (9), pada tahun 1985 melaporkan bahwa senyawa yang mengandung gugus ditiolane dapat disintesis dari asam 10-oksoundekanoat yang direaksikan dengan etanaditiol dengan katalis boron tri flourida dalam suasana asam. Setelah dicuci dengan air dan natrium bikarbonat serta penambahan natrium sulfat anhidrat akan diperoleh cairan kental dari senyawa ditiolane dengan perolehan sekitar 98%(9). Sedangkan senyawa dengan gugus dioksolane dapat digunakan sebagai anti jamur, anti serangga, penyedap, parfum, dan desinfektan. Ahmad,dkk (1), melaporkan bahwa senyawa yang mengandung gugus oksatiolan berhasil disintesis dari metil-2- oksooktadekanoat dan dari metil-9-oksooktadekanoat yang direaksikan dengan 1,2- propanadiol dan asam para toluena sulfonat sebagai katalis. Setelah direfluks selama 2 jam, penguapan pelarut, pencucian, dan pemurnian diperoleh senyawa dioksolan yang berupa minyak kental dengan perolehan sekitar 75 % (1, 4, 14).

Ikatan rangkap dua yang terdapat di dalam asam lemak tidak jenuh dari ALSD dapat dioksidasi oleh kalium permanganat atau asam format yang akan menghasilkan senyawa keton atau diketon. Reaksi substitusi gugus ditiolan, dioksolan dan oksatiolan terhadap senyawa keton dan diketon akan menghasilkan senyawa turunan oksigen, yaitu senyawa ditiolan, dioksolan dan oksatiolan. Sehingga ALSD pun dapat digunakan untuk pembuatan senyawa ditiolan, dioksolan dan oksatiolan.

Pusat Penelitian Kelapa Sawit telah mencoba memanfaatkan ALSD untuk pembuatan senyawa turunan oksigen tersebut yaitu dengan mengoksidasi asam lemak ti-

dak jenuh yang terdapat di dalam ALSD dengan asam format dan katalis asam perklorat yang akan menghasilkan senyawa asam hidroksi stearat. Cara lain untuk memperoleh senyawa asam hidroksi stearat ini adalah dengan menghidrolisis senyawa epoksi dari ALSD. Saat ini di tempat yang sama sedang dicoba membuat senyawa dioksolan dari ALSD yang akan digunakan sebagai bahan untuk pembuatan biopestisida. Diharapkan pestisida dengan menggunakan bahan dari ALSD ini mempunyai sifat yang ramah lingkungan.

KESIMPULAN

Metoda yang paling menguntungkan untuk memisahkan asam lemak sawit tidak jenuh dari asam lemak sawit jenuh yang terdapat di dalam asam lemak sawit distilat (ALSD) adalah dengan metoda kristalisasi pelarut, karena pelarut yang digunakan dapat dipakai kembali untuk pemisahan berikutnya dan memerlukan waktu yang relatif singkat. Senyawa turunan oksigen umumnya disintesis dari asam lemak tidak jenuh murni baik itu asam oleat maupun asam linoleat antara lain adalah senyawa oksazol, tiazol, ditiolan, dioksolan, sedangkan morfolinon disintesis dari senyawa epoksi minyak sawit. Senyawa turunan oksigen ini mempunyai kegunaan seperti anti bakteri, anti jamur, desinfektan, anti serangga, parfum, penyedap, stabiliser, plastisiser, dan antimikrobial. Gugus aktif yang terdapat di dalam asam oleat dan asam linoleat adalah ikatan rangkap dua karbon - karbon dan gugus karboksilat. Gugus aktif yang sama juga terdapat di dalam asam lemak sawit distilat (ALSD), dengan demikian ALSD mempunyai peluang untuk dijadikan sumber bahan baku pembuatan senyawa turunan oksigen.

DAFTAR PUSTAKA

1. AHMAD, S., F. AHMAD, and S.M. OSMAN. 1984. Synthesis and Characterization of 1,3-Dioxolanes, JAOCS 61(9):1464-1465.
2. ANSARI, M.H. and M. AHMAD. 1987. Synthesis of Fatty 2-oxazoline Based on Fatty Methyl 2,3-epoxy Ester, Chem. Industry, p.95.
3. ANSARI, M.H., M.S. AHMAD Jr, and M. AHMAD. 1985. Reaction of Methyl trans-2,3-epoxyhexade-canoate with Urea, JAOCS 62(12): p.1659 - 1662.
4. FELTON, S.M. and I.B. KAPP. 1970. Chem. Abstr. 73:91176h.
5. FESSENDEN, R.J. dan JOAN S. FESSENDEN. 1989. Kimia Organik, Jilid I, ed. ketiga, Penerbit Erlangga, Jakarta.
6. GALUN, A.B., S. GRINBERG, A. KAMPF, and E. SHAUBI. 1984. Oxidation Halogenation of Jojoba Wax, JAOCS 61(6):1088-1089.
7. HARYATI, T. dan L. BUANA. 1992. Pengaruh suhu dan lama waktu kristalisasi. Menara Perkebunan, 60(3):94-98
8. HUSSAIN, S.R., F. AHMAD, M. AHMAD, and S.M. OSMAN. 1984. Synthesis of Terminal Thiazole and Oxazole Derivat from α-bromoketones, JAOCS 61(5): 954-958.
9. KHAN, M., M. HASHMI, F. AHMAD, and S.M. OSMAN. 1985. Synthesis, Oxidation and Mass Spectrometry of Dithiolane, JAOCS 62(3): 525-528.
10 KNIGHT, H.B., R.E. KOOS, and D. SWERN. 1954. New method for hydroxilating long-chain unsaturated fatty acids, ester, alcohols and hydrocarbon, JAOCS 31(1):1 - 5.
11. MUCKERHEIDE, V.J. 1954. Production of fatty acids. Separation methods, JAOCS 31(3):544 - 548.
12. SADI, S. 1992 . Proses In-situ Epoksidasi Minyak Sawit, Bul. Perkeb., 23(2):115-123.
13. SADI, S., K. PAMIN, and SUBRONTO. 1994. Synthesis of Antimicrobial Compound from Epoxydized Palm Fatty Acid Methyl Ester. Oil & Fats International Congress 1994, Malaysia.
14. TAKEUCHI, S., C. HIGASHIKAZE, A. KAWARADA, S. ESUMI, K. SASAKI, S. KAWABATA, T. SAIDA, Y. INOUE, and T. YAMAMOTO. 1980. Chem. Abstr. 93: 210255h.
15. WHITLOCK, C.B. and W.W. NAWAR. 1976. Thermal Oxidation of Monounsaturated Short Chain Fatty Acid, JAOCS 53(9):586-591.
16. WOHL, R.A. and JAY CANNIE. 1973. The Stereochemistry of 2-Oxazoline Formation from Epoxydes, J. Org. Chem., 33(10):1787 - 1790.
17. ZAIDMAN, B., A. KISILEV, Y. SASSAN, and N.GARTI. 1988. Double Bond Oxidation of Unsaturated Fatty Acid, JAOCS 65(4): 611-615.