

DEGRADASI CINCIN OKSIRAN DARI EPOKSI ASAM OLEAT DALAM SUATU SISTEM REAKSI KATALIS CAIR

Degradation of the oxirane ring of epoxidized oleic acid in a liquid catalyzed reaction system

Tri Yogo Wibowo*, Bayu Rusmandana, Astuti
Pusat Teknologi Agroindustri, Badan Pengkajian Penerapan Teknologi
Jl. M.H. Thamrin 8, Jakarta 10340, DKI Jakarta
*Penulis Korespondensi: email triyogaw@yahoo.com

ABSTRAK

Epoksi asam oleat diproduksi menggunakan asam asetat sebagai pembawa oksigen dalam media organik cair. Serangan terhadap cincin oksiran oleh ion nukleofilik berlangsung dalam proses epoksidasi dengan katalis cair sehingga menurunkan rendemen epoksi. Kami melaporkan suatu kajian degradasi cincin oksiran yang dipengaruhi oleh jumlah katalis asam sulfat dan waktu penambahan pelarut heksan pada reaksi epoksidasi asam oleat dengan hidrogen peroksida. Diperoleh hasil bahwa peningkatan jumlah katalis asam sulfat selain dapat mempercepat reaksi juga dapat menyebabkan degradasi epoksida semakin meningkat. Pada kondisi proses: suhu 50-55 °C; rasio mol asam oleat : asam asetat : hidrogen peroksida = 1 : 0.4 : 1.5; dan kecepatan pengaduk 1200 rpm, diperoleh jumlah katalis asam sulfat yang terbaik sebesar 3.5% yang dapat menghasilkan epoksida dengan bilangan oksiran dan bilangan iod masing-masing sebesar 3.15 dan 4.66. Sementara itu penambahan jumlah heksan tidak berpengaruh secara signifikan terhadap kecepatan reaksi pemutusan ikatan rangkap, namun demikian penambahan heksan dalam waktu yang tepat dapat menurunkan degradasi cincin oksiran. Penambahan heksan sejumlah 125 g pada satu jam pertama memberikan degradasi oksiran yang paling rendah yaitu 50%.

Kata kunci: asam oleat, epoksidasi, cincin oksiran, degradasi

ABSTRACT

Epoxidized oleic acid was produced using acetic acid as a carrier of oxygen in liquid organic media. The attack on the oxirane ring by nucleophilic ion takes place in the epoxidation process with liquid catalyst, so decreased the yield of the epoxy. We report a study of degradation of oxirane ring influenced by the amount of sulfuric acid catalyst and addition time of hexane on the epoxidation reaction of oleic acid with hydrogen peroxide. The results show that increasing amount of sulfuric acid catalyst not only can increase rate of reaction but also can affect degradation of epoxide increased. On the process conditions: temperature of 50-55 °C; mole ratio of oleic acid: acetic acid: hydrogen peroxide = 1 : 0.4 : 1.5; and stirrer speed of 1200 rpm, the amount obtained by sulfuric acid catalyst is best at 3.5% which can result in a number epoxide oxirane and iodine numbers are 3.15 and 4.66, respectively. Meanwhile, the hexane addition did not influence on the reaction rate of double bond cleavage, however the hexane addition at the right time can decrease the degradation of oxirane ring. The addition of a 125 g hexane at the first hour gave the degradation oxirane low at 50%.

Keywords: oleic acid, epoxide, oxirane ring, degradation

PENDAHULUAN

Dengan adanya isu lingkungan hidup, menipisnya cadangan minyak bumi, dan masalah pembuangan limbah mendorong pertumbuhan pemanfaatan minyak nabati sebagai bahan baku untuk industri. Beberapa upaya penelitian tentang pemanfaatan

minyak nabati telah dilaporkan oleh banyak ilmuwan diantaranya minyak biji kapok (Wibowo *et al.*, 2002), minyak kelapa (Su'i *et al.*, 2004), minyak biji karet (Gan *et al.*, 1992), dan minyak biji kapas (Dinda *et al.*, 2008). Minyak sawit sebagai komoditas unggulan telah memberikan kontribusi yang penting bagi pembangunan ekonomi Indonesia.

Pada tahun 2012, luas perkebunan kelapa sawit di Indonesia telah mencapai lebih dari 9.27 juta Ha dan produksi minyak kelapa sawit (*Crude Palm Oil/CPO*) sebanyak 26.5 juta ton, sehingga pada tahun tersebut Indonesia masih menjadi negara penghasil minyak sawit terbesar di dunia. Namun demikian, produk CPO di Indonesia ini lebih banyak dimanfaatkan untuk keperluan makanan, dan hanya lebih kurang 14% untuk keperluan industri. Sifat fleksibilitas komponen minyak nabati yang berupa beberapa asam lemak dan *gliserol ester* merupakan faktor pendorong dilakukannya eksploitasi pemanfaatan minyak nabati sebagai bahan baku untuk industri. Asam oleat atau esternya (metil oleat) merupakan produk turunan minyak sawit yang memiliki potensi untuk dikembangkan sebagai bahan baku industri.

Epoksida minyak dan asam lemak nabati merupakan produk komersial utamanya digunakan sebagai *stabilizer* polivinil klorid (PVC) dan polimer-polimer yang lain, dan bahan intermediet pada pembuatan *biolubricant* dan deterjen (Rangarajan *et al.*, 1995). Epoksidasi asam lemak adalah reaksi antara ikatan rangkap karbon-karbon yang terdapat di dalam asam lemak tidak jenuh dengan oksigen aktif. Proses ini menghasilkan penambahan atom oksigen sehingga merubah ikatan rangkap tersebut menjadi cincin epoksi (oksiran).

Metoda epoksidasi bervariasi tergantung pada keadaan reaktan dan katalis yang digunakan. Untuk memproduksi epoksida dari tipe molekul yang memiliki ikatan rangkap, metoda yang dapat digunakan diantaranya: (a) epoksidasi dengan asam perkarboksilat (Guenther *et al.*, 2003) yang dapat memakai katalis asam atau enzim (Klass dan Warwel, 1999; Rios *et al.*, 2005); (b) epoksidasi dengan peroksid organik dan anorganik yang menggunakan katalis logam transisi (Sharpless *et al.*, 1983); (c) epoksidasi dengan halohidrin dikatalis oleh asam hipohalous (HOX) dan garamnya (Guenther *et al.*, 2003); serta (d) epoksidasi dengan oksigen molekuler (Guenther *et al.*, 2003). Dari empat metoda diatas, epoksidasi dengan asam perkarboksilat banyak dikembangkan untuk dihasilkan proses yang bersih dan efisien (Dinda *et al.*, 2007).

Penggunaan katalis asam sulfat pada reaksi epoksidasi telah dikaji oleh beberapa peneliti karena biayanya yang murah dan

cukup efektif sebagai katalis (Wibowo *et al.*, 2002; Goud *et al.*, 2006; Dinda *et al.*, 2008). Namun demikian penggunaan katalis asam sulfat ini memiliki kekurangan diantaranya mudah terjadinya degradasi cincin oksiran. Beberapa usaha yang bisa dilakukan untuk menghambat terjadinya degradasi cincin oksiran diantaranya adalah penambahan sejumlah pelarut dan pengaturan jumlah katalis yang digunakan. Pada percobaan ini akan dipelajari pengaruh penambahan heksan dan jumlah katalis terhadap tingkat degradasi cincin oksiran selama proses reaksi.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Asam oleat diperoleh dari PT Cisadane Raya Chemicals. Asam asetat glasial CH_3COOH (98%), H_2O_2 encer (50%), H_2SO_4 (98%), n-Heksan diperoleh dari Merck (Indonesia). Sedangkan bahan kimia yang lainnya untuk keperluan analisis diperoleh dari perusahaan kimia.

Alat percobaan

Reaktor gelas labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk magnet, dan pendingin balik. Reaktor direndam di dalam suatu penangas air dengan kontrol temperatur ± 1 °C.

Prosedur epoksidasi

Mula-mula sejumlah asam oleat dimasukkan kedalam reaktor gelas labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk magnet, dan pendingin balik. Reaktor direndam di dalam suatu penangas air dengan kontrol temperatur ± 1 °C. Dilanjutkan dengan penambahan campuran asam asetat dan katalis asam sulfat kedalam reaktor sambil dilakukan pengadukan pada 1200 rpm. Kemudian sejumlah H_2O_2 encer 50% ditambahkan tetes demi tetes hingga penambahan selesai dalam waktu 1 jam, dan reaksi dilanjutkan hingga waktu reaksi yang diinginkan.

Sampel diambil dan waktu reaksi dihitung mulai dari saat selesainya penambahan H_2O_2 . Sampel yang terambil dinetralkan dengan menambahkan larutan sodium bikarbonat hingga mencapai pH 5, digojog, disentrifugasi, dan dipisahkan di dalam corong pemisah. Proses penetralan ini diulang sebanyak dua kali hingga bebas dari

asam. Selanjutnya sampel dianalisis untuk mengetahui nilai bilangan iod dan bilangan oksirannya.

Cara analisis

Analisa komposisi asam oleat dilakukan cara menganalisa dalam bentuk esternya menggunakan *Gas Chromatography Mass Spectrophotometer* (GC-MS, Shimadzu QP-5000) dengan kondisi: jenis pengion *electron impact* (EI) 70 ev, kolom DB-1, panjang 30 meter, temperatur kolom 80–250 °C, laju kenaikan temperatur 10 °C/menit, temperatur injektor 270 °C, temperatur detektor 280 °C, gas pembawa helium, laju alir 40 mL/menit.

Bilangan Iod ditentukan berdasarkan metoda Wijs (Weiss, 1970; Siggia and Hanna, 1979).

$$\text{Bilangan Iod} = \frac{(V_o - V_s) \times 12.69 \times \text{Vol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.1N}}{\text{berat sampel, g}}$$

Prosentase oksigen oksiran ditentukan secara langsung dengan menggunakan larutan asam bromid (HBr) didalam asam asetat glasial (Paquot, 1979). Bilangan oksiran dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Bilangan Oksiran} = \frac{V_s \times 1.6 \times \text{Volume HBr 0.1N}}{\text{berat sampel, g}}$$

Dari bilangan oksiran ini, persen relatif konversi menjadi oksiran dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\%_{\text{oks}} = \left(\frac{OO_e}{OO_t} \right) \times 100$$

Dengan OO_e (g/100 g sampel) adalah nilai oksiran yang diperoleh dari percobaan dan OO_t merupakan nilai oksiran teoritis maksimum yang dapat diperoleh. Nilai oksiran teoritis maksimum dihitung berdasarkan persamaan berikut ini:

$$OO_t = \left[\frac{(IV_0/2A_i)}{100 + (IV_0/2A_i)} \right] A_0 \times 100$$

Dengan A_i (126.9) dan A_0 (16.0) adalah masing-masing berat atom iodium dan berat atom oksigen dan IV_0 adalah bilangan iod dari sampel mula-mula. Degradasi cincin oksiran dihitung berdasarkan persamaan berikut ini:

$$\text{Degradasi oksiran} = (100 - \%_{\text{oks}})$$

Epoksidasi dilakukan dengan parameter yang divariasikan di dalam kisaran konsentrasi katalis. (H_2SO_4). Konsentrasi katalis dinyatakan sebagai prosentasi berat total dari H_2O_2 dan CH_3COOH yang ditambahkan.

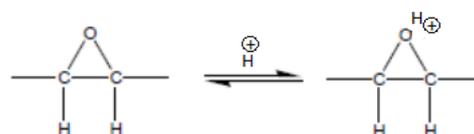
HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil analisis terhadap bahan baku, asam oleat memiliki komposisi asam lemak yaitu oleat $C_{18:1} = 77.6$; linoleat $C_{18:2} = 17.2$; stearate $C_{18:0} = 2.5$; serta memiliki sifat-sifat sebagai berikut bilangan asam (mg KOH/g) = 197.48; bilangan iod (g I_2 /100 g) = 101.9; bilangan penyabunan (mg KOH/g) = 199.03.

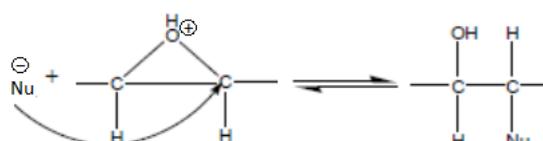
Pengaruh konsentrasi katalis

Pada umumnya, peningkatan konsentrasi katalis menyebabkan reaksi pemutusan ikatan rangkap berlangsung lebih cepat, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 1. Pada konsentrasi katalis masing-masing 4.5% dan 5.5% menunjukkan kecepatan reaksi epoksidasi yang hampir sama, dimana pada jam ke-4 dihasilkan produk yang memiliki nilai bilangan iod masing-masing sebesar 4.3 dan 2.6.

Semakin bertambahnya konsentrasi katalis menyebabkan peningkatan jumlah proton yang terdapat dalam media reaksi (Salimon dan Salih, 2009). Proton ini akan mengaktivasi epoksi dan selanjutnya mengalami serangan nukleopilik seperti yang diperlihatkan pada mekanisme reaksi di bawah ini. Serangan nukleopilik ini akan semakin mudah dengan adanya asam lemak jenuh yang terdapat pada bahan baku. Aktivasi epoksid:

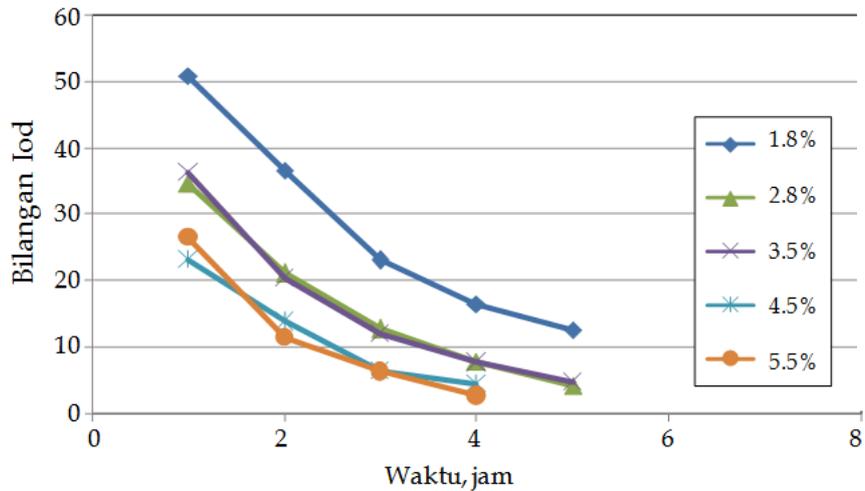


Serangan nukleopilik:

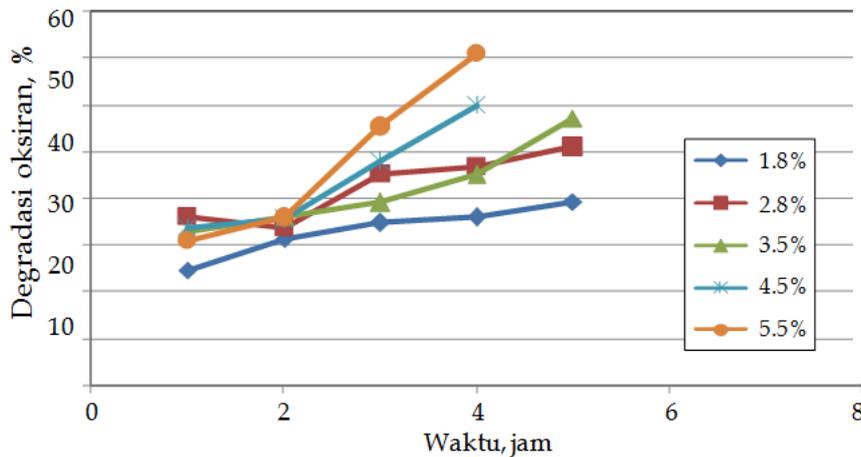


dengan Nu: CH_3COO^- ; RCOO^-

Dengan demikian, peningkatan



Gambar 1. Pengaruh jumlah katalis H_2SO_4 terhadap bilangan Iod, kondisi reaksi: suhu 50–55 °C; rasio mol asam oleat:asam asetat:hidrogen peroksid = 1:0.4:1.5; dan kecepatan pengaduk 1200 rpm.



Gambar 2. Pengaruh jumlah katalis H_2SO_4 terhadap degradasi oksiran, kondisi reaksi: suhu 50–55 °C; rasio mol asam oleat:asam asetat:hidrogen peroksid = 1:0.4:1.5; dan kecepatan pengaduk 1200 rpm.

jumlah katalis meningkatkan degradasi cincin oksiran seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Degradasi cincin oksiran paling besar terjadi pada pemakaian katalis asam sulfat sebanyak 5.5%. Hal ini menyebabkan epoksi yang dihasilkan memiliki bilangan oksiran yang semakin kecil. Pada jumlah katalis 3.5% menghasilkan epoksi yang memiliki bilangan oksiran yang paling tinggi yaitu 37.5% yang dicapai setelah jam ke-4.

Pengaruh penambahan heksan

Perubahan bilangan iod menunjukkan adanya reaksi epoksidasi pembentukan cincin oksiran. Epoksidasi asam oleat dengan hidrogen peroksid dapat dianggap sebagai reaksi dua fase yang melibatkan fase

organik (asam oleat) dan fase air (hidrogen peroksid). Perasetat yang terbentuk akan membawa oksigen aktif ke dalam fase organik dan akan bereaksi dengan asam oleat membentuk epoksid dan asam asetat. Dengan penambahan pelarut heksan akan memudahkan masuknya asam perasetat ke dalam fase organik. Disamping itu, adanya pelarut heksan menyebabkan konsentrasi asam di fase organik menjadi berkurang.

Pengaruh penambahan heksan pada media reaksi terhadap perubahan bilangan iod ditunjukkan pada Gambar 3. Penambahan heksan tidak begitu signifikan pengaruhnya terhadap perubahan bilangan iod. Hal ini dapat diartikan bahwa peningkatan jumlah pelarut heksan tidak menghambat laju reaksi epoksidasi asam oleat dengan hidrogen

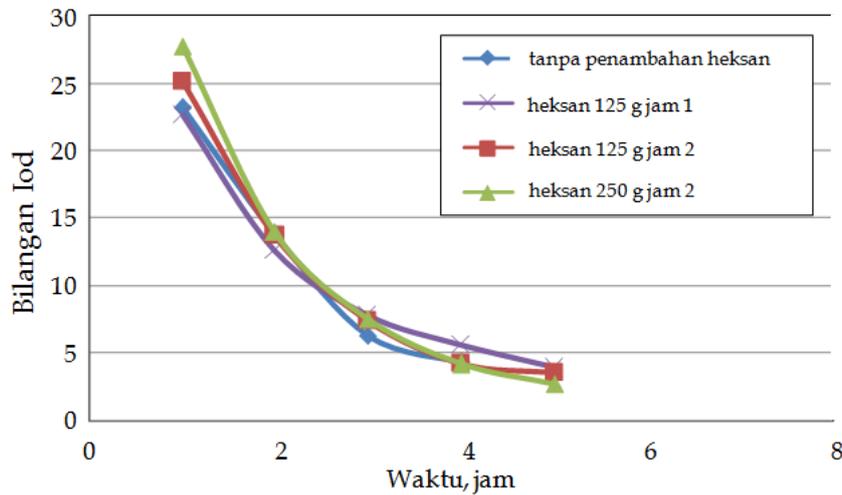
peroksid dan katalis asam sulfat. Dari ke empat perlakuan penambahan heksan, dihasilkan epoksid yang memiliki bilangan iod yang hampir sama sebesar 2.8-3.9. Bilangan iod yang terendah 2.8 diperoleh pada penambahan heksan 250 g pada jam ke-2.

Adanya heksan dalam jumlah tertentu dapat menghambat terbentuknya nukleopilik. Sehingga serangan nukleopilik pada cincin oksiran dapat dihambat. Dari percobaan memperlihatkan bahwa waktu penambahan jumlah heksan dalam media reaksi berpengaruh terhadap degradasi cincin oksiran, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4. Saat penambahan jumlah heksan pada jam ke-1 memperlihatkan degradasi cincin oksiran yang paling rendah. Sebaliknya penambahan heksan setelah jam

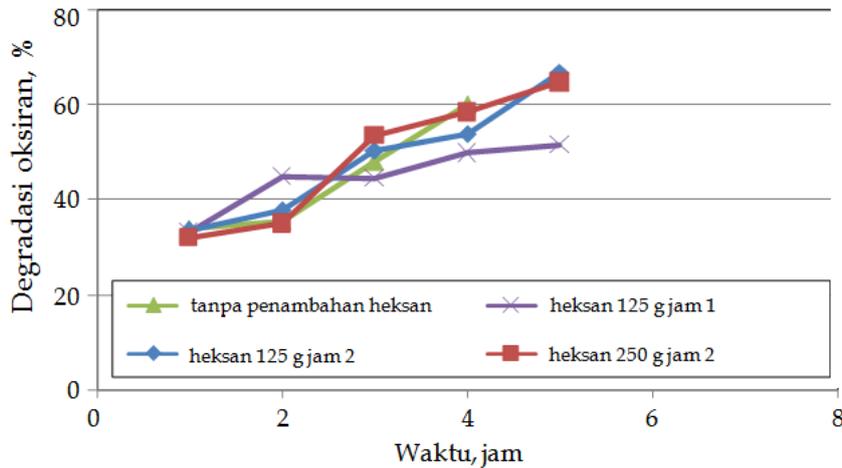
ke-2 menunjukkan degradasi cincin oksiran yang lebih tinggi. Hal ini dapat dijelaskan bahwa ketika penambahan heksan pada jam ke-1 jumlah ion nukleopilik dari asam lemak tak jenuh belum begitu banyak sehingga dengan penambahan heksan tersebut dapat menghambat terbentuknya nukleopilik baru. Karena jumlah ion nukleopiliknya dapat dibatasi menyebabkan degradasi cincin oksiran menjadi lemah.

SIMPULAN

Peningkatan jumlah katalis asam sulfat pada reaksi epoksidasi asam oleat dengan hidrogen peroksid selain dapat meningkatkan kecepatan reaksi pemutusan ikatan rangkap juga dapat meningkatkan



Gambar 3. Pengaruh penambahan heksan terhadap bilangan Iod dengan kondisi proses: rasio mol asam oleat:asam asetat:hidrogen peroksid=1:0.4:1.5; katalis 2%; suhu reaksi 50-55 °C; heksan 125 g



Gambar 4. Pengaruh penambahan heksan terhadap degradasi oksiran dengan kondisi proses: rasio mol asam oleat:asam asetat:hidrogen peroksid=1:0.4:1.5; katalis 2%; suhu reaksi 50-55 °C; heksan 125 g

degradasi cincin oksiran dari epoksi yang telah terbentuk. Pada kondisi proses: suhu 50–55 °C; rasio mol asam oleat : asam asetat : hidrogen peroksid masing-masing 1 : 0.4 : 1.5; dan kecepatan pengaduk 1200 rpm, diperoleh jumlah katalis yang terbaik sebesar 3.5% yang dapat menghasilkan epoksid dengan bilangan oksiran dan bilangan iod masing-masing sebesar 3.15 dan 4.66.

Penambahan heksan pada reaksi epoksidasi asam oleat dengan hidrogen peroksid tidak mempengaruhi kecepatan reaksi pemutusan ikatan rangkap. Namun demikian waktu penambahan heksan dapat mempengaruhi degradasi cincin oksiran dari epoksi yang telah terbentuk. Pada kondisi proses dengan rasio mol asam oleat : asam asetat : hidrogen peroksid masing-masing 1 : 0.4 : 1.5; katalis 2%; suhu reaksi 50–55 °C; heksan 125 g, diperoleh waktu penambahan heksan 125 g pada jam ke-1 memberikan degradasi cincin oksiran yang paling rendah, sementara itu diperoleh epoksi yang memiliki bilangan oksiran dan bilangan iod masing-masing sebesar 2.88 dan 5.71.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih yang tulus kami berikan kepada Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi atas pemberian dana penelitian klaster minyak sawit.

DAFTAR PUSTAKA

- Dinda S, Patwardhan AV, Goud VV, and Pradhan N.C. 2008. Epoxidation of Cotton Seed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids. *Bioresour. Technol.* 99:3737-3744
- Gan LH, Goh SH, and Ooi KS. 1992. Studies of The Epoxidation of Rubber Seed Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69: 347
- Goud VV, Patwardhan AV, and Pradhan NC. 2006. Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology* 97:1365–1371
- Guenther S, Rieth R, and Rowbottom KT. 2003, sixth ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 12 Wiley-VCH
- Klaas, MR and Warwel S. 1999. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalysed perhydrolysis. *Ind. Crops Prod.* 9 (2):125–132.
- Paquout C. 1979. Standard methods for the analysis of oils, fats, and derivatives, part I, 6 ed., IUPAC, Pergamon Press, Oxford
- Rangarajan B, Adam H, Grulke EA, and Culnan PD. 1995. Kinetic parameters of two phase model for in-situ epoxidation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72:1161-1169
- Rios LA, Weckes P, Schuster H, and Hoelderich WF. 2005. Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetables oils. *J. Catal.* 232:19–26.
- Salimon J, and Salih N. 2009. Oleic acid diesters: synthesis, characterization and low temperature properties. *European Journal of Scientific Research* 32(2):216–222
- Sharpless KB, Woodard SS, and Finn MG. 1983. On the mechanism of titanium-tartrate catalyzed asymmetric epoxidation. *Pure Appl. Chem.* 55:1823–1836.
- Siggia S, and Hanna JG. 1979. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. Wiley Interscience, New York
- Su'i M, Sukanto dan Harmanto. 2004. Modifikasi pengolahan minyak kelapa untuk meningkatkan kualitas ampas minyak kelapa (kajian dari konsentrasi Na-metabisulfit dan pamarutan) Na-metabisulfit. *J. Tek. Pert.* 5(1): 20–25
- Weiss FT. 1970. *Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures*. Wiley Interscience, New York,
- Wibowo TY, Agra IB, dan Sulisty H. 2002. Kinetika reaksi epoksidasi in-situ minyak biji kapuk. *Teknosains* 15(1):39–56