

PENGARUH PERBANDINGAN ASAM FORMAT DAN HIDROGEN PEROKSIDA DALAM PEMBUATAN SENYAWA EPOKSI DARI MINYAK KELAPA SAWIT

Rizal Alamsyah, Irma Susanti, Nobel Christian Siregar, Susi Heryani

Balai Besar Industri Agro, Jl. Ir. H. Juanda No. 11, Bogor 16122

Email : rizalams@kemenperin.go.id, rizalams@yahoo.com

Diterima: 20-8-2013

Revisi: 16-9 2013

Disetujui terbit: 1-11-2013

THE EFFECT OF FORMIC ACID AND HYDROGEN PEROXIDE RATIO ON MAKING EPOXY COMPOUND FROM CRUDE PALM OIL (CPO)

ABSTRACT

Epoxy compound is a commercial product that can be applied for several purposes such as plasticizer, stabilizer and resin coatings on polymers, as well as an antioxidant in natural rubber processing. This study was aimed to make crude palm oil-based compounds by doing process optimization with variable of solvent, temperature, and catalysts. This study used crude palm oil (CPO) as raw material, amberlite catalyst, H_2SO_4 , H_2O_2 , benzene, hexane, formic acid. Parameters analyzed were oxirane oxygen number, iodine number, acid number, saponification number, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results showed the higher ratio between H_2O_2 and formic acid the better epoxy compound produced. The optimum ratio between H_2O_2 and formic acid was 2:1. The results showed that the optimal conditions are obtained by using benzene as solvent of 25% CPO, amberlite catalyst, and temperature at 70°C for 6 hours. The analysis showed oxirane oxygen number of 6.20%, iodine number of 12.6 (g iod/100 g), acid number of 8.96 (mg KOH / g), and saponification number of 202 (mg. KOH / g).

Keyword : Epoxy compounds, CPO, Temperature, Catalyst, Solvent.

ABSTRAK

Senyawa epoksi merupakan produk komersial yang dapat diterapkan untuk beberapa tujuan seperti *plasticizer*, *stabilizer* dan *coating* resin polimer, serta antioksidan dalam pengolahan karet alam. Penelitian ini bertujuan untuk membuat senyawa epoksi berbasis minyak sawit kasar dengan melakukan optimasi proses dengan variabel pelarut, suhu, dan katalis. Penelitian ini menggunakan bahan baku minyak sawit (CPO), katalis amberlite, H_2SO_4 , H_2O_2 , benzena, heksana, dan asam format. Parameter yang diamati meliputi bilangan oksigen oksiran, bilangan iod, bilangan asam, bilangan penyabunan, dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). Hasil penelitian menunjukkan semakin tinggi perbandingan H_2O_2 dan asam formiat menyebabkan pembentukan senyawa epoksi yang semakin baik ditunjukkan dengan bilangan oksiran yang semakin tinggi. Perbandingan yang optimum antara H_2O_2 dan asam formiat adalah 2:1. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi yang optimal pembuatan epoxy diperoleh dengan menggunakan pelarut benzene sebanyak 25% dari CPO, katalis amberlite, pada suhu 70 °C selama 6 jam. Hasil analisis menunjukkan bilangan oksigen oksiran 6,20%, bilangan iodium 12.6 (g iod/100 g), bilangan asam 8,96 (mg KOH/g), bilangan penyabunan 202 (mg. KOH /g).

Kata Kunci : Senyawa epoksi, CPO, Suhu, Katalis, Pelarut.

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara produsen kelapa sawit dan *Crude Palm Oil* (CPO) terbesar di dunia. Tercatat Pada tahun 2012, Sumatra menjadi pengguna lahan 62,5% dari total lahan kelapa sawit nasional

(5,913,585 hektar) dan penyumbang produktivitas sebesar 73,6% dari total produksi nasional (17,317,295 ton). Sementara Kalimantan menjadi pengguna lahan terbesar kedua yaitu 31% (2,814,782 hektar) dengan produktivitas 23,5%

(5,520,207 ton). Sebanding dengan hal tersebut, CPO yang dihasilkan dari tahun ke tahun juga semakin meningkat. Selama ini

hampir seluruhnya produksi pengolahan sawit diekspor dalam bentuk CPO dan PKO (*Palm Kernel Oil*).

Tabel 1. Luas Area Kelapa Sawit di Indonesia

No	Wilayah	Tahun				
		2008	2009	2010	2011	2012
1	Sumatera	5.029.822	5.415.371	5.641.367	5.867.176	5.913.585
2	Jawa	26.425	27.163	28.057	25.687	26.112
3	Kalimantan	2.070.167	2.537.015	2.462.207	2.782.929	2.814.782
4	Sulawesi	178.632	211.380	196.302	257.955	260.588
5	Bali – Nusra	-	-	-	-	-
6	Maluku-Papua	58.801	57.398	57.462	59.077	59.554
	Indonesia	7.363.847	8.248.328	8.385.394	8.992.824	9.074.621

Sumber : Direktorat Jenderal Perkebunan

Salah satu derivat minyak kelapa sawit yang belum banyak diproduksi diantaranya adalah senyawa epoksi. Senyawa epoksi merupakan senyawa kimia yang diperoleh melalui proses epoksidasi. Karakterisasi senyawa epoksi dapat digolongkan atau dinamai berdasarkan kandungan oksiran. Ada tiga kelompok produk senyawa epoksi yang dapat dihasilkan dari minyak nabati, yaitu minyak epoksi, ester epoksi campuran dan ester epoksi spesifik. Ketiga senyawa ini memiliki peranan penting sebagai *plasticizer-stabilizer* dalam industri resin polivinil klorida [3].

Senyawa epoksi sebagai produk komersial dapat diaplikasikan untuk beberapa kegunaan seperti pelentur (*plasticizer*), *stabilizer* dan *coating* pada resin polimer, serta merupakan antioksidan pada pengolahan karet alam. Senyawa epoksi juga dapat digunakan sebagai surfaktan dan agen anti korosif [18], aditif pada minyak pelumas dan bahan baku pestisida [13].

Reaksi epoksi adalah reaksi oksidasi ikatan rangkap dalam minyak oleh oksigen aktif membentuk senyawa epoksi. Proses epoksidasi adalah suatu proses yang merupakan reaksi asam peroksi organik dengan ikatan rangkap untuk membentuk senyawa oksiran [17], atau reaksi dimana senyawa hidrokarbon tidak jenuh diubah menjadi siklik eter [8]. [7] mengatakan, bahwa epoksi atau senyawa oksiran merupakan produk dari proses autooksidasi asam-asam lemak tidak jenuh atau minyak mengering (*drying oil*). [1] melakukan penelitian pembuatan senyawa epoxy dari CPO berdasarkan konsentrasi pelarut dan waktu reaksi. [10] melakukan pembuatan senyawa epoxy dari *Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)* menggunakan katalis amberlit dan secara enzimatik, sedangkan [15] melakukan proses pembuatan senyawa epoxy dari *palm fatty acid destilate*. Sebagian besar epoxy diproduksi dari bahan sintesis.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh perbandingan asam

format dan H_2O_2 pada pembuatan senyawa epoxy dari minyak sawit kasar (CPO).

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak sawit kasar (CPO) dari PTPN VIII (Serang), bahan kimia katalis amberlite (dari Pasar Pramuka, Jakarta), H_2SO_4 , H_2O_2 , benzene, heksan dan asam formiat (dari Toko Bahan Kimia Brataco dan Panca Kimia Bogor).

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya, labu leher empat 2000 mL, hot plate *magnetic stirrer* merk *As one*, batang *magnetic stirrer*, pendingin balik, pipet tetes, *rotary evaporator* merk Buchi 461, timbangan, termometer, corong mengetahui bilangan asam, bilangan iod, bilangan penyabunan, bilangan oksiran dan FTIR (*Fourier Transform Infrared*

pemisah, pemanas air, dan alat-alat gelas merk pirex untuk analisis.

Metode pembuatan senyawa epoksi

Proses pembuatan senyawa epoksi dilakukan dengan mencampurkan CPO 500 ml, pelarut (heksan atau benzene), asam formiat, dan katalis (amberlite atau asam sulfat), lalu dipanaskan sampai suhu $30^{\circ}C$, kemudian ditambahkan H_2O_2 sedikit demi sedikit sampai habis. Proses berlangsung selama 6 jam, 12 jam dan 18 jam dengan suhu $70^{\circ}C$ dan $80^{\circ}C$. Filtrat kemudian dipisahkan dari pelarut dan katalis dengan menggunakan corong pemisah, dan selanjutnya filtrat yang diperoleh dicuci dengan air hangat pada suhu $40^{\circ}C$ sebanyak tiga kali pencucian, lalu dipekatkan menggunakan *rotary evaporator*. Epoksi yang terbentuk kemudian dianalisis untuk *Spectroscopy*). Diagram alir proses pembuatan epoksi dapat dilihat pada diagram 1.

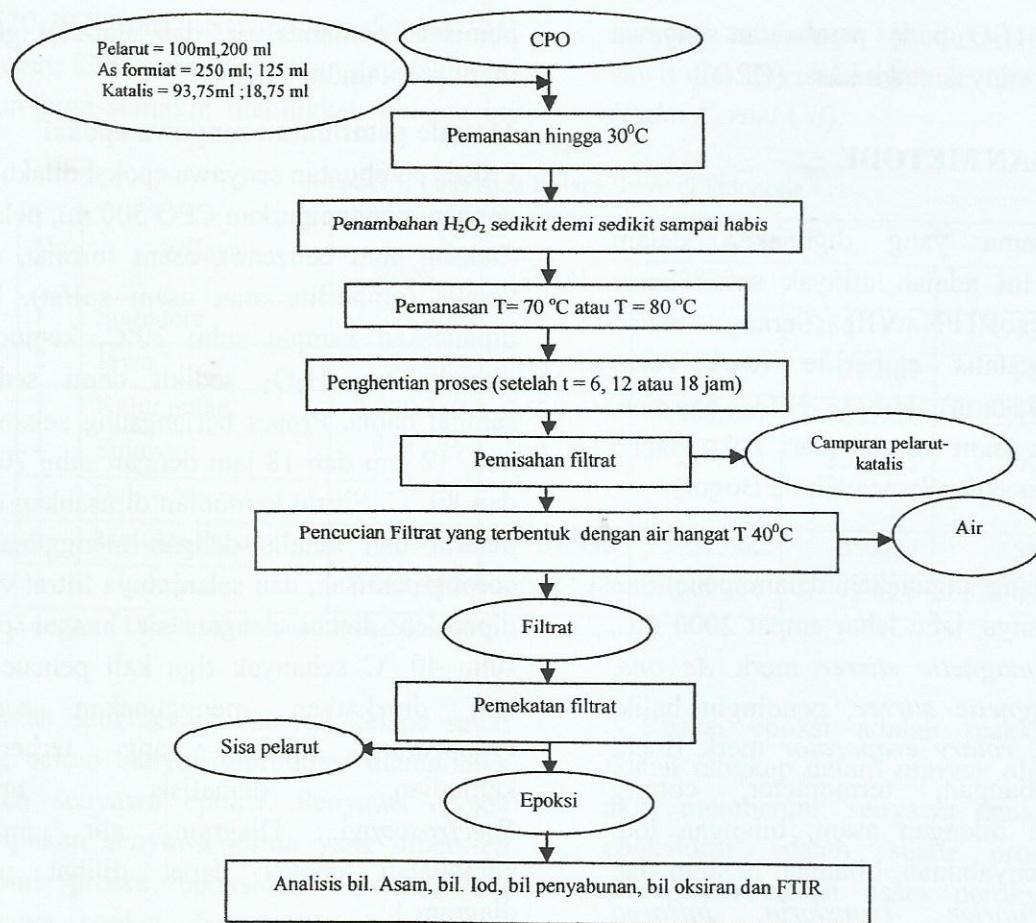
Tabel 2. Rancangan Percobaan pembuatan epoxy

Variabel	Pelarut N-Hexane (H)		Pelarut Benzene (B)	
	Katalis Amberlite (A)	Katalis Asam Sulfat (S)	Katalis Amberlite (A)	Katalis Asam Sulfat (S)
Formula 1 *)				
T $70^{\circ}C$	HA 70*)	HS 70*)	BA 70*)	BS 70*)
T $80^{\circ}C$	HA 80*)	HS 80*)	BA 80*)	BS 80*)
Formula 2 **)				
	HA 70**)		BA 70**)	

Keterangan:

Formula 1*): CPO : 500 ml; Pelarut (heksan atau benzene) : $40\% \times 500 \text{ mL} = 200 \text{ mL}$ As. Formiat : $50\% \times 500 \text{ mL} = 250 \text{ mL}$; H_2O_2 : $25\% \times 500 \text{ mL} = 125 \text{ mL}$ Katalis (amberlite/asam sulfat) : 25% (total jumlah asam formiat + H_2O_2) = $25\% \times 375 \text{ mL} = 93.75 \text{ mL}$

Formula 2 **): CPO : 500 mL; Pelarut (heksan atau benzene) : $20\% \times 500 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$ As. Formiat : $25\% \times 500 \text{ mL} = 125 \text{ mL}$; H_2O_2 : $50\% \times 500 \text{ mL} = 250 \text{ mL}$ Katalis (amberlite/asam sulfat) : 5% (total jumlah asam formiat + H_2O_2) = $5\% \times 375 \text{ mL} = 18.75 \text{ mL}$



Gambar 1. Diagram alir proses pembuatan epoksi

Analisis

Analisis minyak sawit kasar terdiri atas 1) bilangan iod, 2) bilangan asam, 3) bilangan penyabunan [2]. Analisis senyawa epoksi yang dihasilkan pada penelitian ini terdiri dari : 1) bilangan oksigen oksiran [5], 2) bilangan iod, 3) bilangan asam, 4) bilangan penyabunan [2], dan 5) *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR).

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Rendemen Senyawa Epoksi

Pada reaksi epoksidasi, reaksi yang terjadi merupakan reaksi eksotermis. Pemilihan suhu yang tepat untuk reaksi

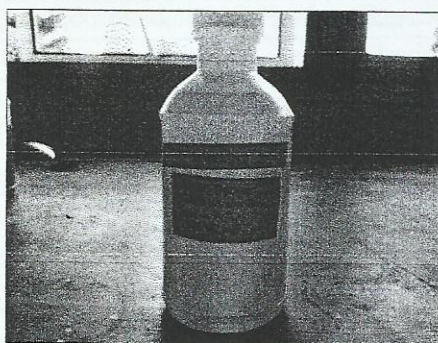
proses diperlukan karena suhu merupakan salah satu akselerator terjadinya reaksi epoksidasi. Suhu yang rendah akan meminimumkan kerusakan katalis yang digunakan, tetapi akan memperpanjang waktu reaksi dan menurunkan efisiensi epoksidasi, sedangkan pada suhu yang tinggi, konversi ikatan rangkap menjadi senyawa epoksi akan lebih mudah terjadi. Rendemen pembuatan epoksi dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Rendemen pada proses pembuatan senyawa epoxy

No	Pelarut	Katalis	Suhu (0°C)	Waktu (jam)	Fase atas		Fase bawah	
					W (g)	%	W(g)	%
1	N-Heksan	Amberlite	70	6	485.29	41.48	430.36	36.78
2	N-Heksan	Amberlite	70	12	466.35	39.86	429.40	36.70
3	N-Heksan	Amberlite	70	18	461.64	39.46	451.86	38.62
4	N-Heksan	Amberlite	80	6	487.78	41.69	424.65	36.29
5	N-Heksan	Amberlite	80	12	507.24	43.35	392.92	33.58
6	N-Heksan	Amberlite	80	18	518.45	44.31	419.18	35.83
7	Benzene	Amberlite	70	6	79.98	6.84	615.45	52.60
8	Benzene	Amberlite	70	12	477.25	40.79	456.53	39.02
9	Benzene	Amberlite	70	18	478.02	40.86	460.15	39.33
10	Benzene	Amberlite	80	6	490.33	41.91	602.21	51.47
11	Benzene	Amberlite	80	12	505.33	43.19	434.54	37.14
12	Benzene	Amberlite	80	18	510.05	43.59	422.61	36.12

Dari hasil pengamatan, rendemen epoksi yang terbentuk berkisar rata-rata 39 – 44%. Pada perlakuan pelarut benzene, katalis amberlite dan suhu proses 70 °C dengan lama proses 6 jam, fase bawah yang terbentuk masih sedikit yaitu hanya sekitar 6,84%. Hal tersebut dapat disebabkan karena proses epoksidasi belum berjalan sempurna, sehingga pelarut masih banyak yang belum bereaksi dengan H₂O₂, dan ketika proses dihentikan, produk epoksi yang terbentuk masih sedikit. Laju

epoksidasi dipengaruhi oleh kecepatan pembentukan asam peroksiformiat, asam peroksiformiat yang terbentuk akan bereaksi dengan minyak sawit kasar (CPO) menghasilkan senyawa epoksi. Apabila kesetimbangan reaksi pembentukan asam peroksiformiat bergeser menjadi asam formiat dan hidrogen peroksida kembali, maka pembentukan senyawa epoksi sebagai produk reaksi dari asam peroksiformiat dan minyak sawit kasar (CPO) menjadi rendah.



Gambar 2. Senyawa epoxy dari CPO

2. Bilangan oksigen oksiran

Bilangan oksigen oksiran merupakan parameter yang khas untuk menentukan mutu produk senyawa epoksi. Kandungan bilangan oksiran sangat dipengaruhi oleh suhu, hal tersebut dikarenakan suhu akan meningkatkan pengikatan oksigen pada

ikatan rangkap. Pengikatan oksigen terhadap ikatan rangkap ini sangat berpengaruh terhadap konversi senyawa tidak jenuh yang terdapat dalam minyak menjadi senyawa oksiran [4]. Hasil analisis bilangan oksiran dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil Analisis Bilangan Oksiran Produk Epoksi

No.	Pelarut	Katalis	Suhu (⁰ C)	Waktu (jam)	Oksigen Oksiran (%)
Formula 1 (CPO:Benzene:As.Formiat:H₂O₂:katalis=1 : 0,4 : 0,5 : 0,25 : 0,1875)					
1	N-Heksan	Amberlite	70	6	1,60
2	N-Heksan	Amberlite	70	12	1,48
3	N-Heksan	Amberlite	70	18	1,99
4	N-Heksan	Amberlite	80	6	1,55
5	N-Heksan	Amberlite	80	12	1,71
6	N-Heksan	Amberlite	80	18	1,58
7	Benzene	Amberlite	70	6	0,12
8	Benzene	Amberlite	70	12	1,80
9	Benzene	Amberlite	70	18	1,74
10	Benzene	Amberlite	80	6	1,28
11	Benzene	Amberlite	80	12	0,06
12	Benzene	Amberlite	80	18	0,13
13	N-heksan	As. Sulfat	70	6	0,06
14	N-heksan	As. Sulfat	70	12	0,06
15	N-heksan	As. Sulfat	80	6	0,06
16	N-heksan	As. Sulfat	80	12	0,06
17	Benzene	As. Sulfat	70	6	0,07
18	Benzene	As. Sulfat	70	12	0,06
19	Benzene	As. Sulfat	80	6	0,07
20	Benzene	As. Sulfat	80	12	0,06
Formula 2 (CPO:Benzene:As.Formiat:H₂O₂:katalis=1 : 0,2 : 0,25 : 0,5 : 0,1875)					
1	N-heksan	Amberlite	70	6	2,27
2	N-heksan	Amberlite	70	12	2,38
3	Benzene	Amberlite	70	6	6,20
4	Benzene	Amberlite	70	12	2,40

Nilai kadar oksigen oksiran yang diperoleh pada penelitian ini untuk Formula 1 dengan pelarut N-heksan dan katalis

amberlite berkisar antara 1,48 – 1,99%, sedangkan untuk pelarut benzene dan katalis amberlite nilai bilangan oksigen oksirannya

berkisar dari 0,06 – 1,80%. Bilangan oksigen oksiran untuk pelarut N-heksan atau benzene dengan katalis asam sulfat adalah sekitar 0,06 – 0,07 %.

Formula 1 tidak menghasilkan bilangan oksiran yang tinggi yang merupakan salah satu parameter yang penting untuk senyawa epoksi. Sehingga dilakukan formulasi 2 dengan memperbesar penambahan H_2O_2 dan memperkecil penambahan pelarut dan asam formiat. Perlakuan suhu sangat menentukan kecepatan dan kestabilan reaksi. Reaksi yang terjadi pada suhu reaksi 80 °C yang dilakukan pada Formula 1 sangat cepat menaikkan suhu campuran hingga terlihat tekanan dalam tabung reaksi meningkat dan berbahaya bagi proses. Selain itu hasil bilangan oksiran pada formula 1 tidak berbeda jauh antara pemanasan pada temperature 70 °C dan 80 °C. sehingga dengan pertimbangan kestabilan tersebut suhu 80 °C tidak direkomendasikan untuk proses selanjutnya pada penelitian ini.

Nilai kadar oksigen oksiran untuk Formula 2 lebih tinggi daripada Formula 1, yaitu berkisar antara 2,27 – 6,20 %. Perlakuan yang memberikan bilangan oksigen oksiran paling tinggi adalah penggunaan pelarut benzene dan katalis amberlit.

Pada Formula 1, penggunaan katalis asam sulfat pada proses pembentukan senyawa epoksi menghasilkan senyawa epoksi dengan kandungan oksigen oksiran yang sangat rendah. Hal ini disebabkan asam sulfat yang digunakan tidak menyebabkan penurunan viskositas yang berakibat gerakan molekul dalam misela (agregat) terhambat sehingga pengikatan oksigen pada ikatan rangkap yang diubah

menjadi senyawa oksiran juga tidak terjadi. Suhu yang relatif tinggi (70⁰C dan 80⁰C) juga menjadi pemicu terjadinya pembukaan cincin dari senyawa epoksi yang terbentuk. Asam sulfat merupakan asam kuat dan dengan suhu yang tinggi yang menyebabkan pembukaan cincin tersebut akan berakibat hidrogen peroksida yang bereaksi menjadi sedikit sehingga menghasilkan asam peroksiformiat yang juga sedikit. Asam peroksiformiat yang sedikit akan berakibat senyawa epoksi yang dihasilkan juga menjadi sedikit.

Penyebab lain dari rendahnya nilai bilangan oksigen oksiran ini adalah jumlah (volume) asam karboksilat (asam formiat) dan pelarut yang digunakan dalam Formula 1 lebih besar daripada hidrogen peroksida (H_2O_2) sehingga menyebabkan beberapa senyawa epoksi yang telah terbentuk mengalami pembukaan cincin menghasilkan senyawa hidroksi yang merupakan sumber glikol yang tidak diinginkan. Berdasarkan data diatas, proses dengan menggunakan katalis asam sulfat menunjukkan bilangan oksigen oksiran yang sangat kecil sehingga proses ini tidak direkomendasikan dan tidak dilanjutkan.

Pada formula 2, hidrogen peroksida (H_2O_2) yang digunakan lebih besar daripada asam formiat ($HCOOH$) dan pelarutnya (N-heksan atau benzene). Dengan demikian, penggunaan asam formiat harus lebih sedikit daripada H_2O_2 untuk mencegah pembukaan cincin kembali pada senyawa epoksi. Untuk Formula 2, bilangan oksigen oksiran paling tinggi adalah 6,20 % untuk penggunaan pelarut benzene dan katalis amberlit.

Berdasarkan Tabel 4 tersebut terlihat bahwa komposisi yang menghasilkan

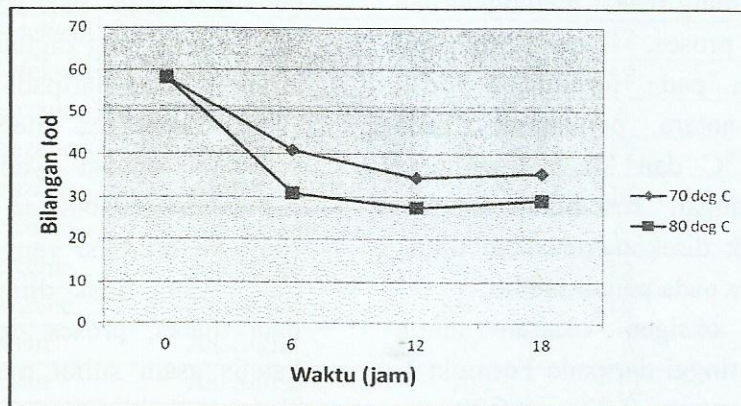
senyawa epoksi dengan kandungan oksigen oksiran yang paling banyak adalah pada formula 2 yang menggunakan pelarut benzene sebanyak 20% CPO dengan waktu operasi 6 jam yang menghasilkan senyawa epoksi dengan bilangan oksiran 6,20%.

Penggunaan asam sulfat pada Formula 1 menunjukkan bilangan oksiran yang sangat rendah, sehingga untuk parameter selanjutnya (bil iod, bil penyabunan) analisis tidak dilakukan.

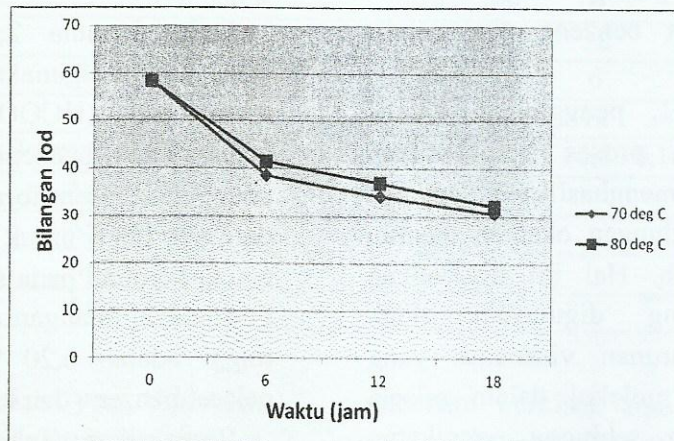
3. Bilangan Iod

Besar kecilnya bilangan iod minyak atau lemak, menunjukkan banyaknya ikatan

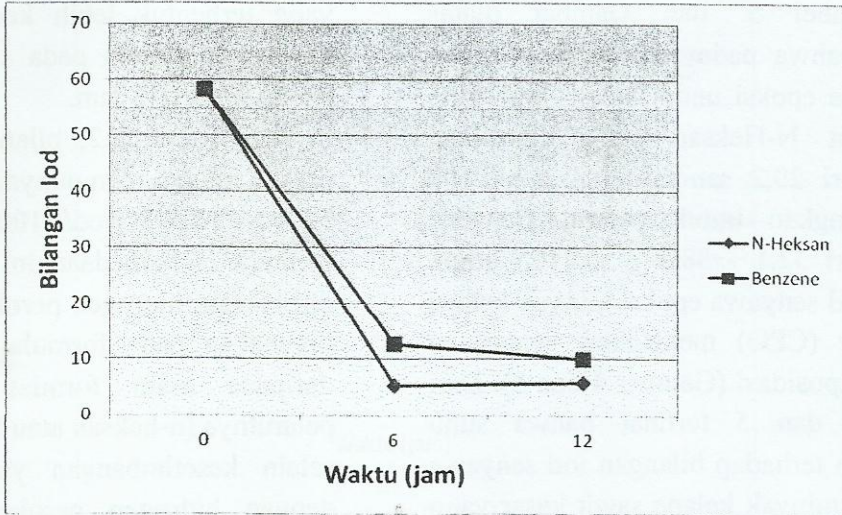
rangkap (ikatan tidak jenuh yang terkandung dalam minyak atau lemak tersebut). Gambar 3 dan 4 masing-masing menunjukkan perubahan bilangan iod terhadap waktu pada suhu 70°C dan 80°C dengan katalis amberlite untuk pelarut N-heksan (Formula 1) dan juga pelarut Benzene (Formula 1) dan Gambar 5 untuk Formula 2. Berdasarkan hasil analisis, bilangan iod CPO pada waktu 0 jam adalah 58,3 (g iod/100 g). Data selengkapnya bilangan iod untuk formula 1 dan 2 ditampilkan pada Tabel 5.



Gambar 3. Hubungan Waktu dan Suhu Terhadap Bilangan Iod Untuk Katalis Amberlite dan Pelarut N-Heksan (Formula 1)



Gambar 4. Hubungan Waktu dan Suhu terhadap Bilangan Iod Untuk Katalis Amberlite dan Pelarut Benzene (Formula 1)



Gambar 5. Hubungan Waktu dan Pelarut terhadap Bilangan Iod Untuk Katalis Amberlite dan Suhu 70°C (Formula 2).

Tabel 5. Bilangan iod senyawa epoksi

No.	Pelarut	Katalis	Suhu (°C)	Waktu (jam)	Bil. Iod (g iod/ 100 g)
Formula 1					
1	N-heksan	Amberlite	70	6	40,8
2	N-heksan	Amberlite	70	12	34,5
3	N-heksan	Amberlite	70	18	35,4
4	N-heksan	Amberlite	80	6	30,8
5	N-heksan	Amberlite	80	12	27,4
6	N-heksan	Amberlite	80	18	29,2
7	Benzene	Amberlite	70	6	38,5
8	Benzene	Amberlite	70	12	34,2
9	Benzene	Amberlite	70	18	30,6
10	Benzene	Amberlite	80	6	41,4
11	Benzene	Amberlite	80	12	36,9
12	Benzene	Amberlite	80	18	32,1
Formula 2					
1	N-heksan	Amberlite	70	6	5,26
2	N-heksan	Amberlite	70	12	5,79
3	Benzene	Amberlite	70	6	12,6
4	Benzene	Amberlite	70	12	9,90

Dari Tabel 5. dan Gambar diatas diketahui bahwa pada formula 1 bilangan iod senyawa epoksi untuk katalis amberlite dan pelarut N-Heksan yang dihasilkan berkisar dari 29,2 sampai 40,8 g iod/100 gram sedangkan untuk pelarut Benzene berkisar dari 32,1 - 38,5 g iod/100 gram. Bilangan iod senyawa epoksi minyak kelapa sawit kasar (CPO) mengalami penurunan setelah dieksposidasi (Gambar 4 dan 5). Dari Gambar 4 dan 5 terlihat bahwa suhu berpengaruh terhadap bilangan iod senyawa epoksi dari minyak kelapa sawit kasar yang dihasilkan. Hal ini disebabkan bahwa suhu dapat meningkatkan pengikatan oksigen oleh ikatan rangkap yang selanjutnya berpengaruh terhadap konversi senyawa tidak jenuh menjadi senyawa epoksi. Oleh karena itu suhu juga berpengaruh terhadap tingkat ketidakjenuhan yang terdapat pada senyawa epoksi sebagai akibat dari konversi ikatan rangkap menjadi senyawa epoksi.

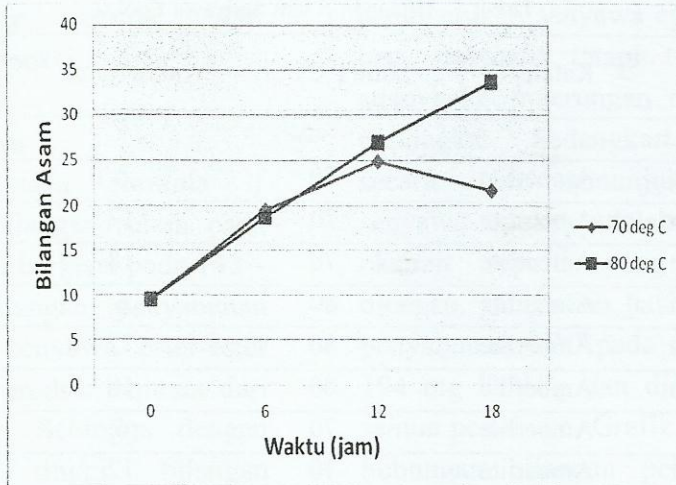
Kecenderungan bilangan iod menurun dengan meningkatnya suhu disebabkan pada suhu yang lebih tinggi, senyawa tidak jenuh yang bereaksi dengan oksigen lebih besar. Oleh karena itu senyawa jenuh berkurang jumlahnya dengan meningkatnya suhu. Hal ini dapat dikaitkan dengan meningkatnya kandungan oksiran yang sejalan dengan meningkatnya suhu epoksidasi. Bilangan iod meningkat selama tahap pertama oksidasi termal karena pembentukan ikatan tidak jenuh yang baru, tetapi pada akhir oksidasi bilangan iod menurun karena ikatan rangkap digunakan pada berbagai reaksi ^[11]. Terlihat juga bahwa pelarut benzene lebih baik daripada n-heksan karena bilangan iod dari senyawa

yang terbentuk lebih kecil dan mencapai keadaan optimum pada suhu 80°C dengan waktu proses 18 jam.

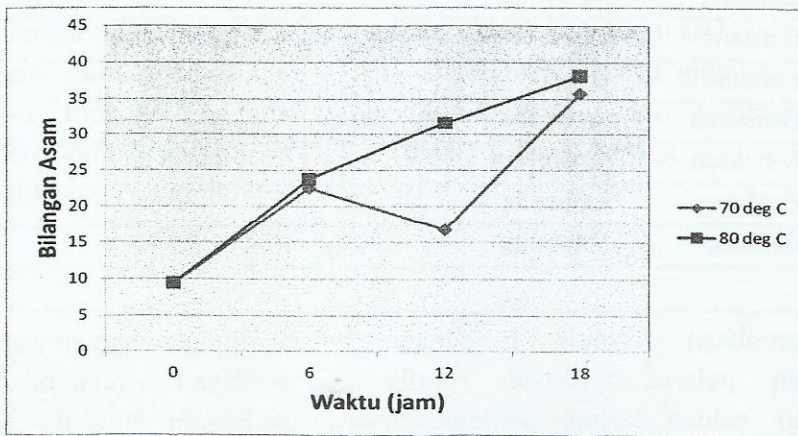
Pada formula 2, bilangan iod menurun drastis hingga mempunyai nilai kisaran dari 5,26 – 12,6 g iod/ 100 g dibandingkan formula 1. Perbedaan ini cukup signifikan disebabkan hidrogen peroksida (H₂O₂) yang digunakan pada formula ke-2 lebih besar daripada asam formiat (HCOOH) dan pelarutnya (n-heksan atau benzene) sehingga selain kesetimbangan yang sangat cepat dengan hidrogen peroksida (H₂O₂) juga untuk mencegah pembukaan cincin kembali pada senyawa epoksi. Sehingga berdasarkan data ini, formula 2 lebih baik daripada formula 1 dalam menghasilkan senyawa epoksi.

4. Bilangan Asam

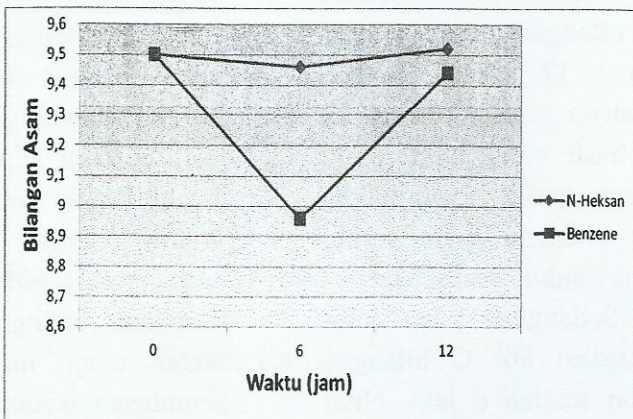
Peningkatan bilangan asam menunjukkan bertambahnya asam lemak jenuh dan berkurangnya kadar asam lemak tidak jenuh dengan terjadinya pemutusan ikatan rangkap. Gambar 6 dan 7 masing-masing menunjukkan perubahan bilangan asam terhadap waktu pada suhu 70°C dan 80°C dengan katalis amberlite untuk pelarut n-heksan dan juga pelarut benzene untuk formula 1 dan Gambar 8 untuk formula 2. Berdasarkan hasil analisis, bilangan asam CPO pada waktu 0 jam adalah 9,5 mg KOH/g). Data selengkapnya bilangan asam untuk formula 1 dan 2 ditampilkan pada Tabel 6. sebagai berikut,



Gambar 6. Hubungan Waktu dan Suhu Terhadap Bilangan Asam Untuk Katalis Amberlite dan Pelarut N-Heksan (Formula 1)



Gambar 7. Hubungan Waktu dan Suhu Terhadap Bilangan Asam Untuk Katalis Amberlite dan Pelarut Benzene (Formula 1)



Gambar 8. Hubungan Waktu dan Pelarut terhadap Bilangan Asam untuk Katalis Amberlite dan Suhu 70°C.

Tabel 6. Bilangan Asam Senyawa Epoksi

No.	Pelarut	Katalis	Suhu ($^{\circ}$ C)	Waktu (jam)	Bil. Asam (mg KOH/g)
Formula 1					
1	N-heksan	Amberlite	70	6	19,5
2	N-heksan	Amberlite	70	12	24,8
3	N-heksan	Amberlite	70	18	21,6
4	N-heksan	Amberlite	80	6	18,7
5	N-heksan	Amberlite	80	12	26,9
6	N-heksan	Amberlite	80	18	33,6
7	Benzene	Amberlite	70	6	22,5
8	Benzene	Amberlite	70	12	16,8
9	Benzene	Amberlite	70	18	35,7
10	Benzene	Amberlite	80	6	23,8
11	Benzene	Amberlite	80	12	31,6
12	Benzene	Amberlite	80	18	38,1
Formula 2					
1	N-heksan	Amberlite	70	6	9,46
2	N-heksan	Amberlite	70	12	9,52
3	Benzene	Amberlite	70	6	8,96
4	Benzene	Amberlite	70	12	9,44

Pada percobaan formula 1 dengan menggunakan pelarut n-heksan, grafik menunjukkan bahwa terjadi peningkatan bilangan asam seiring waktu proses untuk suhu reaksi proses epoksidasi 80° C. Sedangkan pada suhu reaksi proses epoksidasi 70° C bilangan asam mulai menurun setelah 12 jam yang mengindikasikan bahwa waktu proses 12 jam menunjukkan hasil yang lebih baik. Untuk pelarut benzene, grafik menunjukkan terjadi peningkatan bilangan asam seiring waktu proses untuk suhu reaksi proses epoksidasi 70° C. Sedangkan pada suhu reaksi proses epoksidasi 80° C bilangan asam mulai menurun setelah 6 jam. Nilai bilangan asam dari hasil penelitian ini adalah fluktuatif namun dapat diambil

kesimpulan bahwa waktu dan suhu optimum berdasarkan nilai bilangan asamnya adalah pada suhu 70° C dan waktu operasi 12 jam dengan katalis amberlite.

Percobaan dengan formula 2 menunjukkan terjadi penurunan dan kenaikan bilangan asam yang sangat kecil sekali dengan kisaran 8,96 – 9,52 mg KOH/g dibandingkan dengan nilai formula 1 yang berkisar 16,8 – 33,6 mg KOH/g. Nilai awal bilangan asam adalah 9,50 mg KOH/g. Waktu operasi 12 jam mengindikasikan hasil yang terbaik dalam formula 2. Kenaikan bilangan asam walaupun kecil sekali tetap mengindikasikan terjadinya pemutusan ikatan rangkap. Bilangan asam merupakan indikator pendukung dari bilangan oksigen oksiran dan iod yang

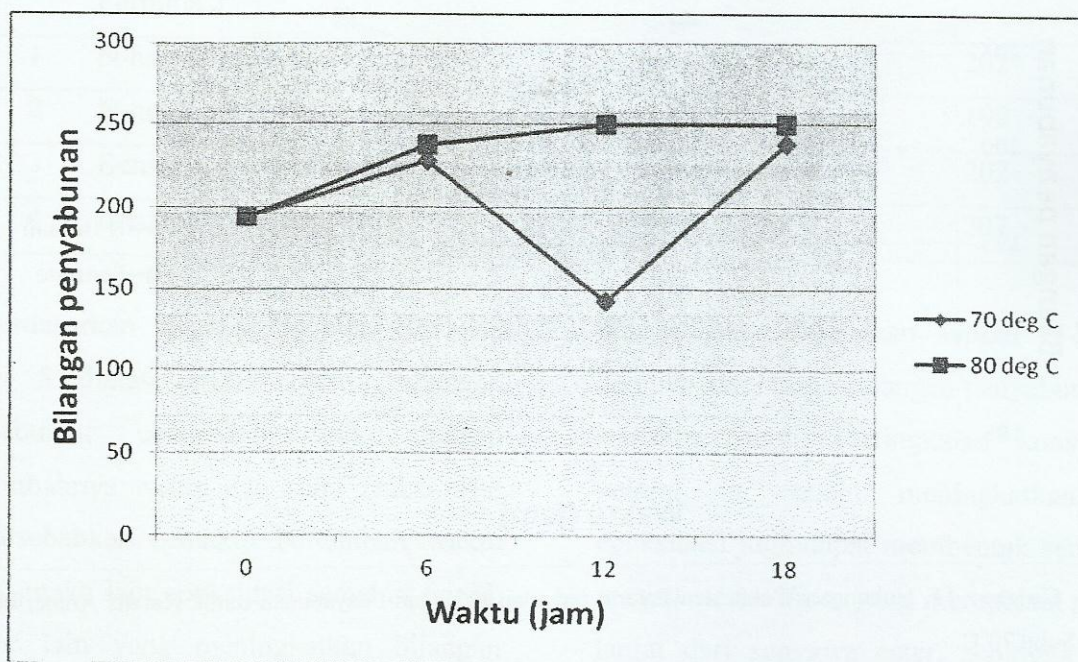
merupakan parameter utama dari pembentukan senyawa epoksi.

5. Bilangan penyabunan

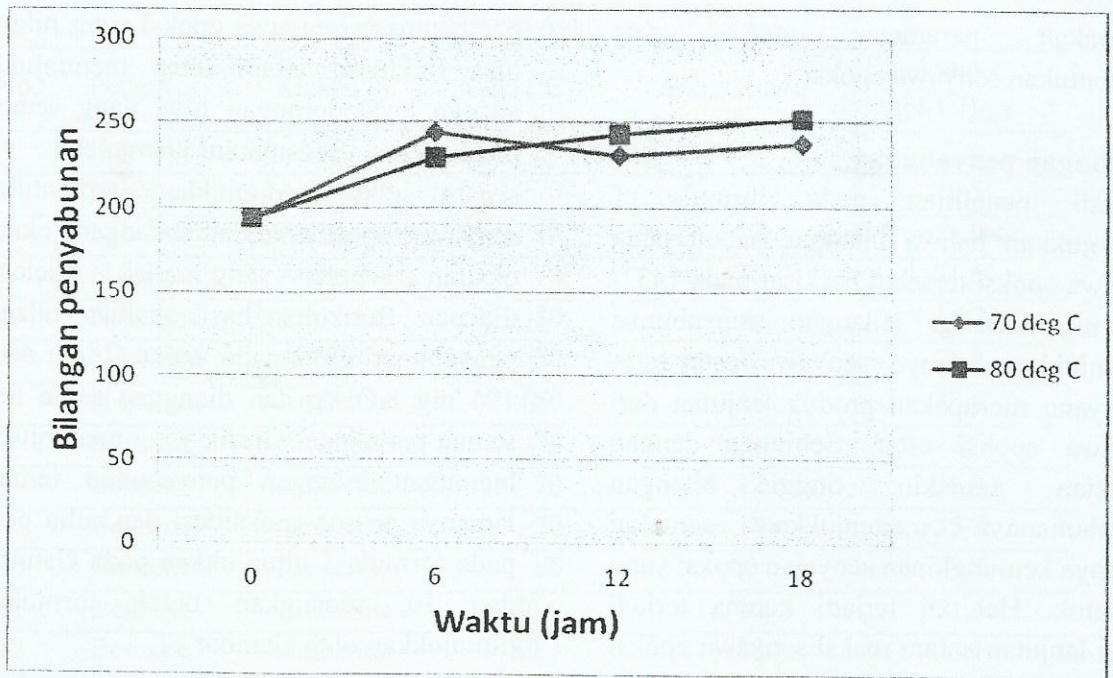
Hasil penelitian pada formula 1 menunjukkan bahwa bilangan sabun pada senyawa epoksi tersebut berkisar pada 143 – 250 mg KOH/g. Bilangan penyabunan menunjukkan adanya senyawa ester-ester baru yang merupakan produk lanjutan dari senyawa epoksi ester. Sehingga dengan demikian semakin tinggi bilangan penyabunannya menunjukkan semakin besarnya kemungkinan senyawa epoksi yang terbentuk. Hal ini terjadi karena terjadi reaksi lanjutan antara reaksi senyawa epoksi yang terbentuk dengan asam karboksilat (dalam hal ini asam formiat). Namun demikian bilangan penyabunan ini hanya menunjukkan indikasi terjadinya

pembentukan senyawa epoksi yang nilainya bisa fluktuatif tetapi tetap menunjukkan adanya kecenderungan nilai yang semakin meningkat. Sedangkan parameter yang secara jelas menunjukkan terbentuknya senyawa epoksi adalah bilangan oksigen oksiran seperti yang telah dijelaskan di depan. Berdasarkan hasil analisis, bilangan penyabunan CPO pada waktu 0 jam adalah 194 mg KOH/g dan dianggap sama untuk semua perlakuan. Grafik yang menunjukkan hubungan bilangan penyabunan terhadap lamanya proses epoksidasi dan suhu proses pada formula 1 ditunjukkan pada Gambar 9 dan 10, sedangkan untuk formula 2 ditunjukkan oleh Gambar 11.

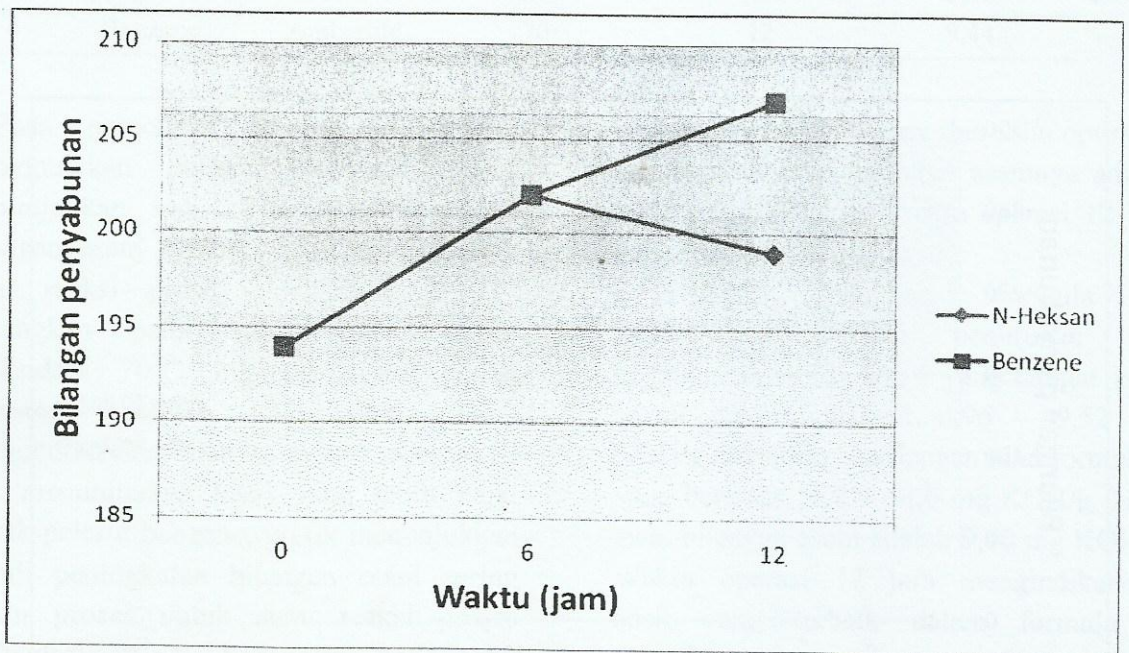
Data selengkapnya bilangan penyabunan untuk formula 1 dan 2 ditampilkan pada Tabel 7 sebagai berikut.



Gambar 9. Hubungan Waktu dan Suhu Terhadap Bilangan Penyabunan Untuk Katalis Amberlite dan Pelarut N-Heksan (Formula 1)



Gambar 10. Hubungan Waktu dan Suhu Terhadap Bilangan Penyabunan Untuk Katalis Amberlite dan Pelarut Benzene (Formula 1)



Gambar 11. Hubungan Waktu dan Pelarut terhadap Bilangan Penyabunan untuk Katalis Amberlite dan Suhu 70°C.

Tabel 7. Bilangan Penyabunan Senyawa Epoksi

No.	Pelarut	Katalis	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Waktu (jam)	Bil. Penyabunan (mg KOH/g)
Formula 1					
1	N-heksan	Amberlite	70	6	228
2	N-heksan	Amberlite	70	12	143
3	N-heksan	Amberlite	70	18	238
4	N-heksan	Amberlite	80	6	237
5	N-heksan	Amberlite	80	12	250
6	N-heksan	Amberlite	80	18	250
7	Benzene	Amberlite	70	6	244
8	Benzene	Amberlite	70	12	231
9	Benzene	Amberlite	70	18	237
10	Benzene	Amberlite	80	6	229
11	Benzene	Amberlite	80	12	243
12	Benzene	Amberlite	80	18	252
Formula 2					
1	N-heksan	Amberlite	70	6	202
2	N-heksan	Amberlite	70	12	199
3	Benzene	Amberlite	70	6	202
4	Benzene	Amberlite	70	12	207

Berdasarkan Gambar 9 dan 10 serta Tabel 5 di atas terlihat bahwa bilangan penyabunan cenderung naik dengan bertambahnya waktu dan suhu reaksi. Hal ini disebabkan semakin bertambah waktu reaksi maka laju epoksidasi semakin tinggi. Faktor lain yang meningkatkan bilangan penyabunan ini adalah konsentrasi pelarut yang digunakan. Semakin tinggi konsentrasi

pelarut yang digunakan seperti N-heksan dan benzene, maka bilangan penyabunannya semakin tinggi. Peningkatan konsentrasi pelarut ini selain meningkatkan laju epoksidasi juga dapat membentuk senyawa-senyawa ester baru, yang merupakan produk lanjut dari senyawa ester, sehingga dapat meningkatkan bilangan penyabunan produk [9].

6. Hasil analisis gugus fungsi Dengan FTIR

Epoksi yang dihasilkan dalam penelitian dikonfirmasi hasilnya untuk mengetahui gugus fungsi yang ada dengan menggunakan

Fourier Transform Infra Red (FTIR). Hasil Interpretasi data spektrum FTIR sampel senyawa epoksi nabati (CPO) proses Formula 2 yang menghasilkan data bilangan oksiran tertinggi dapat dilihat pada Tabel 8.

Tabel 8. Serapan Vibrasi dan Deformasi Sampel Epoksi CPO

Serapan yang muncul pada sampel (cm ⁻¹)				
Kode Sampel	Kode Sampel	Kode Sampel	Kode Sampel	Keterangan
HAM712	HAM76	BAM76	BAM712	
3512 – 3469	3514 – 3471	3468	3468	Vibrasi ulur O—H
2924 – 2854	2924 – 2854	2922 – 2854	2922 – 2854	Vibrasi ulur –CH
1741	1743	1743	1741	Vibrasi ulur C=O
1458	1460	1458	1458	Deformasi –CH ₂
1375	1375	1373	1375	Deformasi –CH ₃
1236	1238	1236	1232	Vibrasi ulur C—O dalam epoksi
1165 – 1107	1168 – 1109	1166 - 1109	1163 – 1111	Vibrasi ulur C—OH
960 – 837	958 - 837	956 – 840	948 – 840	Vibrasi ulur C—C dalam epoksi
725	723	723	725	Vibrasi rocking (goyangan) CH ₂

Keterangan :

HAM712 = Produk epoksi pelarut n-heksan, katalis amberlite, suhu 70⁰C, waktu proses 12 jam.

HAM76 = Produk epoksi pelarut n-heksan, katalis amberlite, suhu 70⁰C, waktu proses 6 jam

BAM76 = Produk epoksi pelarut benzene, katalis amberlite, suhu 70⁰C, waktu proses 6 jam

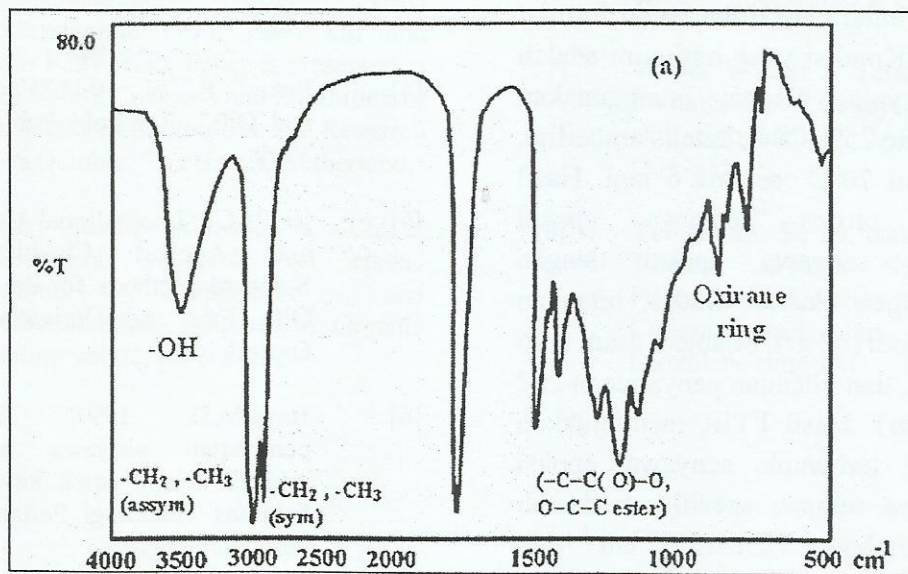
BAM712 = Produk epoksi pelarut benzene, katalis amberlite, suhu 70⁰C, waktu proses 12 jam

Berdasarkan keterangan pada Tabel 8, dapat diketahui bahwa keempat sampel tersebut mengandung gugus epoksi, hal ini ditunjukkan oleh adanya serapan spesifik di daerah bilangan gelombang 1236-1232 cm⁻¹ dan 960-837 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur C – O dan vibrasi ulur C – C dalam epoksi [16]. Namun demikian serapan spesifik dari gugus epoksi tersebut tidak begitu tajam karena diduga bahwa beberapa

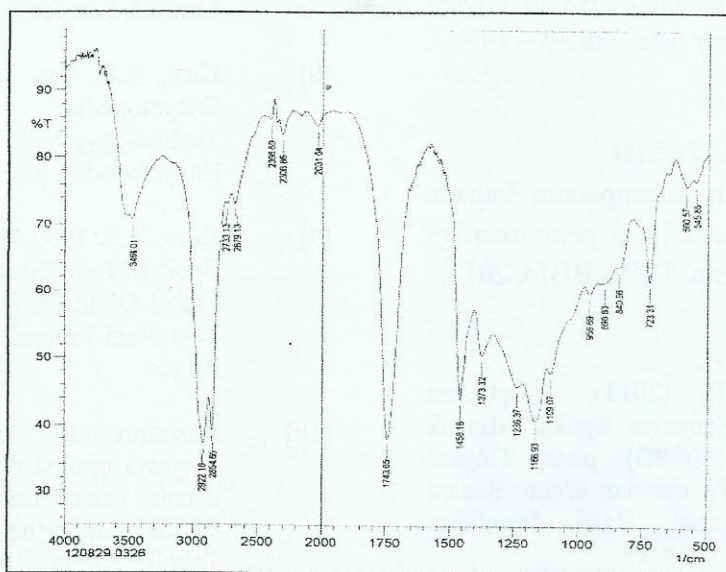
rantai epoksida tersebut mengalami pembukaan cincin hingga terbentuk gugus hidroksil, hal ini didukung oleh adanya serapan dari gugus -OH di daerah bilangan gelombang 3514-3471 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur dari -OH. Adapun perbedaan spektra pada ke-4 sample pada FTIR, tidak begitu terlihat, dikarenakan kandungan epoksi yang terlalu kecil dan hampir tidak jauh berbeda.

Sebagai data pembanding dari spektrum FTIR senyawa epoksi nabati berikut ini ditampilkan data spektrum FTIR dari senyawa Linseed Oil Epoksi (LSOE) [14]. Berdasarkan data spektrum FTIR tersebut dapat diketahui bahwa sampel senyawa epoksi nabati yang dianalisa memiliki

kemiripan dengan sampel Senyawa LSOE. Grafik yang menunjukkan spektrum Linseed Oil Epoksi (LSOE) ditunjukkan oleh Gambar 12 dan grafik FTIR yang menunjukkan hasil terbaik pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 13.



Gambar 12. Spektrum Linseed Oil Epoksi (LSOE)



Gambar 13. Hasil FTIR Formula 2 Pelarut Benzene Katalis Amberlite pada Suhu 70°C.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian ini diperoleh hasil bahwa perbandingan H_2O_2 dan asam formiat yang semakin tinggi menyebabkan pembentukan senyawa epoksi yang semakin baik ditunjukkan dengan bilangan oksigen oksiran yang semakin tinggi. Perbandingan yang optimal antara H_2O_2 dan asam formiat adalah 2 :1. Kondisi yang optimum adalah Formula 2 yaitu dengan menggunakan pelarut benzene 25% CPO, katalis amberlite, dan pada suhu $70^\circ C$ selama 6 jam. Hasil optimalisasi proses senyawa epoksi menghasilkan senyawa epoksi dengan bilangan oksigen oksiran 6,20%, bilangan iod 12,6 (gr. iod/100 gr), bilangan asam 8,96 (mg KOH/gr), dan bilangan penyabunan 202 (mg. KOH/ gr). Hasil FTIR menunjukkan bahwa telah terbentuk senyawa epoksi dengan adanya serapan spesifik di daerah bilangan gelombang $1236-1232\text{ cm}^{-1}$ dan $960-837\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur C – O dan vibrasi ulur C – C dalam epoksi. Rendemen senyawa epoksi yang terbentuk berkisar rata-rata 39 – 44%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada BBIA yang telah membiayai penelitian ini pada tahun 2012 melalui DIPA BBIA 2012.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Alamsyah, R. (2013). Optimasi Pembuatan Senyawa Epoksi Minyak Sawit Kasa (CPO) pada Tingkat Konsentrasi Pelarut dan Waktu Reaksi Berbeda. *Jurnal Hasil Penelitian Industri*. 26(1) : 19-27.
- [2] [AOCS] American Oil Chemists Society. 1995. Official Method and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, 4th Edition, American Oil Chemists Society, Champaign, USA.
- [3] Carlson, K.D. dan S.P. Chang. 1985. *Chemical Epoxidation of A Natural Unsaturated Epoxy Seed Oil from Vernonia galamensis and A Look at Epoxy Oil Market*. *JAACS* 62 (5): 934 - 939.
- [4] Eckey, E. W. 1954. "Vegetable Fats and Oils", Reinhold Publishing, New York
- [5] [IUPAC] International Union of Pure and Applied Chemistry. 1987. *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*. IUPAC Oxford.
- [6] Haya, M.D. 1991. "Mempelajari pembuatan senyawa epoksi dari minyak kelapa sawit kasar". Skripsi. Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor
- [7] King, G. 1949. *Estimation of Epoxides*. Nature. Macmillian and Co. Limited. London.
- [8] Kirk, R.E. dan D.F. Othmer. 1951. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 6. The Interscience Encyclopedia, Inc. New York.
- [9] Koto, Z.S. 1992 "Pembuatan Senyawa Epoksi Metil Ester Asam Lemak Dari Fraksi Olein Minyak Sawit", Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor.
- [10] Nasution, S. 2009. Pembuatan senyawa epoksi dari metil ester asam lemak sawit destilat menggunakan katalis amberlite. Tesis, Magister Teknik Kimia, Universitas Sumatera Utara.

- [11] Paoletti, R. dan D. Kritchevsky. 1969. *Advance in Lipid Research*. Vol 77. Academic Press, New York.
- [12] Swern, D. 1979. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* Vol.1. dan 2 4th ed. John Wiley & Sons, New York.
- [13] Sadi, S., K., K. Pamin, and Darnoko, 1995, Preparation of Buyl Epoxystearate From Palm Oil and Palm Fatty Acid, Paper is presented at 21st World Congress and Exhibition of International Society for Fat Research 1 - 6 October, The Hagus, Netherland.
- [14] Shah .M.Y., Ahmad, S. (2012) Waterborne vegetable oil epoksi coatings: Preparation and characterization, *Progress in Organic Coating* vol.75, pp 248-252
- [15] Sinaga, M.S.2007. Pengaruh katalis H_2SO_4 pada Reaksi Epoksidasi Metil Ester PFAD (Palm Fatty Acid Distillate). *Jurnal Teknologi Proses*. 6(1) : 70-74.
- [16] Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D. (2005) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed., John Wiley & Sons Inc., USA.
- [17] Wood, W dan J. Termini. 1959. Ion Exchange Resin Catalyst Stability in in situ Epoxidation. *JACOCS* 35 (7) :331-335.
- [18] Yamamura, S., M. Nakamura, and T. Takeda, 1989, Synthesis and Properties of Destructible Anionic and Cationic Surfactants with a 1,3-Dioxolane ring, *JAO*