

STUDI KINETIKA REAKSI EPOKSIDASI MINYAK SAWIT

Revina Allundaru (L2C006095 dan Tanty Wisley Sitio (L2C006103)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jln. Prof. Sudharto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024) 7460058

Pembimbing : Dr.Ir. Setia Budi Sasongko, DEA

Abstrak

Reaksi epoksidasi menghasilkan trigliserida terepoksidasi yang mempunyai peran penting dalam industri plastik dan bahan aditif untuk polivinil klorida (PVC). Selama ini, bahan baku yang digunakan merupakan bahan berbasis minyak bumi. Penggunaan bahan baku ini dapat menimbulkan dampak negatif, salah satunya adalah sifatnya yang non-degradable. Selain itu minyak bumi merupakan sumber daya yang tidak terbarukan dan dapat meningkatkan emisi gas CO₂ di udara.

Berdasarkan alasan-alasan di atas, mulai dicari bahan baku alternatif yang dapat diperbarui dan bersifat bio-degradable, salah satunya adalah minyak nabati sehingga penelitian ini pun ditekankan pada reaksi epoksidasi minyak nabati. Minyak nabati yang digunakan adalah minyak sawit. Pada penelitian ini akan dipelajari mengenai pengaruh waktu dan suhu reaksi terhadap jumlah bilangan epoksida, dan menentukan parameter kinetika reaksi.

Minyak sawit dengan karakteristik bilangan iod 58,37%w/w diepoksidasi secara in situ menggunakan hidrogen peroksida dan asam format serta dengan keberadaan benzena untuk menghambat pembukaan cincin oksiran. Produk kemudian didistilasi untuk memisahkan minyak dari solven terlarut. Selanjutnya minyak dinetralkan untuk menghilangkan sisa asam dengan cara dicuci dua kali menggunakan aquadest panas selama 15 menit.

Kinetika reaksi epoksidasi minyak sawit diketahui dari terbentuknya gugus epoksida selama rentang waktu tertentu. Besarnya tetapan laju reaksi minyak sawit pada suhu 30°C adalah sebesar $1,523864 \times 10^{-4}$ l/mol detik, pada suhu 40°C sebesar $1,01755 \times 10^{-5}$ l/mol detik, dan pada suhu 50°C sebesar $3,353358 \times 10^{-4}$ l/mol detik. Besarnya energi aktivasi pembentukan epoksi minyak sawit sebesar 29,391 kJ/mol. Dari hasil percobaan, dapat disimpulkan bahwa minyak sawit dapat digunakan untuk menghasilkan senyawa epoksida, hal ini ditandai dengan terbentuknya gugus epoksida.

Kata kunci : epoksidasi; kinetika; minyak sawit

Abstract

Epoxidized triglycerides as a product of epoxidation have found important applications as plasticizers and additives for polyvinyl chloride (PVC). The raw material usually used is natural oil based. The usage of this raw material can give negative effects, one of them is the non-degradable characteristic. In addition, natural oil is non-renewable resources and the usage of raw material based from natural oil can increase the CO₂ emission.

According to the reasons above, renewable and bio-degradable alternative resources start to be found. One of this resources is plant oil and this research concern to epoxidation of plant oil. Plant oil which is used in this research is palm oil. In this research, we are going to study the influence of reaction time and temperature to the epoxide value, and reaction kinetics parameters.

Palm oil was characterized with an iodine value of 58,37%w/w was in situ epoxidized by hydrogen peroxide and formic acid and the presence of benzene to reduce oxirane ring opening. Then the product was distilled to separate the epoxidized oil from the dissolved solvent. The epoxidized oil was neutralized by washing it twice in hot aquadest for 15 minute to remove the remaining acid compound.

Palm oil epoxidation kinetic is known from the formation on epoxide compound during the reaction time. The rate constant of reaction at 30°C was $1,523864 \times 10^{-4}$ l/mole sec, at 40°C was $1,01755 \times 10^{-5}$ l/mole sec, and at 50°C was $3,353358 \times 10^{-4}$ l/mole sec. The activation energy of the

palm oil epoxide formation was 29,391 kJ/mole. The conclusion of this research is that palm oil can be used as raw material to produce epoxide compound, this was identified by the epoxide value.

Key words : *epoxidation; kinetics; palm oil*

1. Pendahuluan

Reaksi epoksidasi adalah reaksi oksidasi ikatan rangkap dalam minyak oleh oksigen aktif membentuk senyawa epoksida. Epoksida minyak dapat digunakan secara langsung sebagai pemlastis yang sesuai untuk polivinil klorida (PVC) dan sebagai penstabil resin PVC untuk meningkatkan fleksibilitas, elastisitas, kekuatan dan untuk mempertahankan stabilitas polimer terhadap perpindahan panas dan radiasi UV. Reaktivitas cincin oksiran yang tinggi menyebabkan epoksi juga dapat digunakan sebagai bahan baku untuk beberapa bahan kimia, seperti alkohol, glikol, alkanolamin, senyawa karbonil, senyawa olefin, dan polimer seperti poliester, poliuretan, dan resin epoksi.

Penelitian ini dipandang perlu karena dapat memberikan informasi tentang pengaruh suhu dan waktu reaksi terhadap jumlah senyawa epoksida yang dihasilkan, konstanta kecepatan reaksi (k), tetapan frekuensi tumbukan (A), dan energi aktivasi (E_a).

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh waktu dan suhu reaksi terhadap persentase bilangan epoksida dan pengaruh suhu reaksi terhadap parameter kinetika reaksi.

2. Bahan dan Metode Penelitian

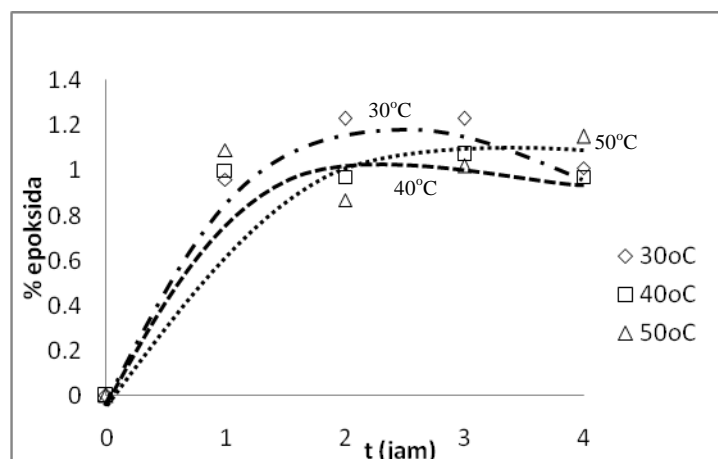
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak, asam format, hidrogen peroksida, benzena, aquadest dan reagen-reagen untuk analisa bilangan iod antara lain kalium iodide, karbon tetraklorida, natrium tiosulfat, larutan Wijs, dan indikator amilum.

Sebelum menjalankan penelitian, dilakukan analisa bilangan iod pada bahan baku minyak. Penelitian ini dilakukan dengan mereaksikan 100 ml minyak, 50 ml asam format, dan 250 ml benzene di dalam labu leher tiga. 100 ml hidrogen peroksida ditambahkan tetes demi tetes ke dalam labu setelah kondisi operasi tercapai. Pengadukan menggunakan magnetic stirrer dilakukan saat penambahan hidrogen peroksida. Reaksi epoksidasi ini merupakan reaksi eksotermis dan diinginkan kondisi isotermal sehingga selama waktu reaksi, suhu operasi terus dipertahankan dengan menambah air pemanas maupun air pendingin. Setelah waktu reaksi tercapai, hasil reaksi yang terdiri dari dua lapisan (minyak dan solvent) dipisahkan. Minyak hasil pemisahan ini kemudian didistilasi untuk mengambil solvent yang terlarut dalam minyak. Kemudian dilakukan pengecekan pH terhadap minyak hasil distilasi. Minyak tersebut selanjutnya dicuci menggunakan aquadest panas sebanyak dua kali pada tiap sampel selama 15 menit untuk menghilangkan sisa asam. Minyak dan aquadest pencuci dipisahkan dengan corong pemisah lalu minyak tersebut dianalisa kadar epoksidanya.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Jumlah Bilangan Epoksida (% epoksida) pada Suhu 30°C, 40°C, dan 50°C

Secara teori, epoksidasi minyak sawit menghasilkan senyawa epoksida yang ditandai dengan kenaikan bilangan epoksidanya. Dengan membuat plot grafik hubungan persen epoksida sebagai fungsi waktu reaksi, akan terlihat pengaruh waktu terhadap bilangan epoksida produk.



Gambar 1 Persen (%) epoksida sebagai fungsi dari waktu reaksi

Dari gambar 1 dapat diketahui bahwa pada suhu 30°C, 40°C, dan 50°C secara umum semakin lama waktu reaksi, persentase epoksida yang terbentuk cenderung semakin besar. Hal ini dapat dilihat terutama pada kondisi suhu 30°C dan 40°C variabel waktu 1, 2, dan 3 jam. Hal ini disebabkan semakin lama waktu reaksi maka kesempatan molekul-molekul zat pereaksi untuk saling bertumbukan semakin luas, disamping itu ikatan rangkap yang terdapat dalam minyak sawit semakin banyak mengalami oksidasi pembukaan ikatan rangkap oleh asam peroksiformat. Keberadaan benzene dalam reaksi juga akan meminimalkan pembukaan cincin oksiran/epoksida, sehingga senyawa epoksida yang terbentuk lebih banyak.

Berbeda untuk variabel waktu 4 jam, dimana epoksida yang terbentuk cenderung mengalami penurunan sedangkan pada suhu 50°C, semakin lama waktu reaksi, persentase epoksida yang terbentuk cenderung semakin besar, namun setelah 2 jam reaksi peningkatan bilangan epoksida tidak terlalu signifikan atau cenderung konstan. Hal ini dapat disebabkan karena penelitian ini dilakukan dengan proses batch-paralel, yang artinya bahan baku yang digunakan untuk masing-masing variabel merupakan bahan baku baru sehingga ada kemungkinan bahwa jumlah ikatan rangkap di tiap bahan baku berbeda. Perbedaan jumlah ikatan rangkap ini disebabkan oleh ikatan rangkap di dalam minyak jumlahnya bervariasi (terdapat di dalam range tertentu).

Minyak yang digunakan sebagai bahan baku variabel 50°C mungkin memiliki ikatan rangkap yang lebih sedikit dibanding dengan minyak pada variabel lainnya, hal ini akan menyebabkan pembentukan senyawa epoksida pada variabel 50°C akan lebih cepat mengalami kesetimbangan dibanding dua variabel lainnya yang ditandai dengan konstannya jumlah bilangan epoksida.

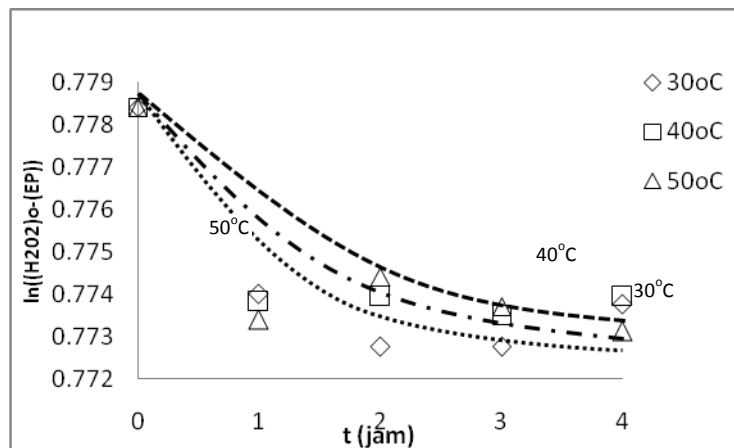
Dari grafik juga dapat dilihat bahwa jumlah epoksida yang dihasilkan pada variabel 30°C lebih besar dari pada epoksida pada 40°C dan 50°C. Hal ini dapat disebabkan oleh reaksi pembentukan asam peroksiformat merupakan reaksi reversibel dan eksotermis, sehingga pembentukan asam peroksiformat tidak dapat sempurna karena akan selalu ada asam peroksiformat yang kembali menjadi asam format dan hidrogen peroksida serta apabila suhu reaksi dinaikkan maka konversi pembentukan asam peroksiformat akan berkurang. Berkurangnya konversi asam peroksiformat tentu akan mempengaruhi (mengurangi) oksidasi ikatan rangkap minyak dan berakibat pada jumlah senyawa epoksida yang dihasilkan.

3.2 Menentukan Parameter Kinetika Konstanta Kecepatan Reaksi (k)

Pada penelitian ini, kinetika reaksi didasarkan pada kecepatan terbentuknya epoksi yang dinyatakan dalam % oksiran. Nilai konstanta kecepatan reaksi dapat dihitung melalui persamaan:

$$\ln[(H_2O_2)_o - (Ep)] = -k_1 \cdot (HCOOH)_o \cdot t + \ln(H_2O_2)_o$$

Kemudian dari persamaan ini dapat dibuat grafik :



Gambar 2 Hubungan waktu reaksi dengan $\ln((H_2O_2)_o - (Ep))$ untuk epoksidasi minyak sawit menggunakan asam peroksiformat dengan keberadaan benzene

Dengan pendekatan *least square*, dapat dihitung nilai konstanta kecepatan reaksi pada masing-masing variabel suhu, hasilnya adalah pada suhu 30°C adalah sebesar $1,523864 \times 10^{-4}$ l/mol detik, pada suhu 40°C sebesar $1,01755 \times 10^{-5}$ l/mol detik, dan pada suhu 50°C sebesar $3,353358 \times 10^{-4}$ l/mol detik.

3.3 Menghitung Nilai Faktor Frekuensi Tumbukan (A) dan Energi Aktivasi (Ea)

Dari data konstanta kecepatan reaksi, dapat dihitung nilai A dan Ea berdasarkan persamaan Arrhenius. Persamaan Arrhenius adalah :

$$k = A e^{-E/RT}$$

Persamaan ini dilinierisasi menjadi :

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

dari perhitungan didapat nilai $A = 6,51 \text{ l/mol det}$ dan nilai $E_a = 29,391 \text{ kJ/mol}$.

3.4 Perbandingan Parameter Kinetika Konstanta Kecepatan Laju Reaksi(k) dan Energi Aktivasi(Ea) antara Hasil Penelitian dan Jurnal L.H. Gan, S.H. Goh dan K.S. Ooi (1992)

Variabel dalam penelitian yang sama dengan variabel dalam jurnal adalah variabel suhu 40°C . Pada variabel ini, nilai k dari penelitian sebesar $1,01755 \times 10^{-5} \text{ l/mol det}$ sedangkan dalam jurnal sebesar $26,5 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Untuk E_a , dari penelitian dihasilkan $29,391 \text{ kJ/mol}$ dan dalam jurnal sebesar $51,1 \text{ kJ/mol}$. Hal ini dapat disebabkan karena perbedaan bahan baku yang digunakan, pada jurnal digunakan metil ester sedangkan dalam penelitian digunakan gliseril ester (gliserol). Perbedaan struktur molekulnya akan mengakibatkan senyawa epoksida yang dihasilkan juga berbeda.

4. Kesimpulan

Secara umum semakin lama waktu reaksi, persentase epoksida yang terbentuk pada suhu 30°C , 40°C , dan 50°C cenderung semakin besar. Nilai konstanta kecepatan reaksi (k) untuk suhu 50°C sebesar $3,353358 \times 10^{-4} \text{ l/mol det}$, pada suhu 40 sebesar $1,01755 \times 10^{-5} \text{ l/mol det}$, dan pada suhu 30°C sebesar $1,523864 \times 10^{-4} \text{ l/mol det}$.

Ucapan terima kasih

Terima kasih disampaikan kepada Dr.Ir. Setia Budi Sasongko, DEA , Faleh Setia Budi, ST., MT., Luqman Buchori, ST., MT., dan semua pihak yang telah membimbing selama pmembantu dalam pelaksanaan penelitian serta penyusunan laporan ini.

Daftar Notasi

t	: waktu reaksi, jam
k	: konstanta kecepatan reaksi, l/mol det
A	: faktor frekuensi tumbukan, l/mol det
Ea	: energi aktivasi, kJ/mol

Daftar Pustaka

- Bloom, Paul D., (2006), "Epoxidized Ester of Fegetable Oil Fatty Acids as Reactive Dilient" , U.S Patent 2006/0020062 A1
- Leroy G. Wade, Jr., (2009), "Epoxide", www.britannica.com/EBchecked/topic/190485/epoxide, 10/Juli/2009
- Dahlke, B., Hellbardt, S., Paetow, M., and Zech, W.H., (1995), "Polyhydroxy Fatty Acids and Their Derivatives from Plant Oils", JAOCS, vol. 72, pp. 349 – 353
- Escrig, Pilar De Frutos, and Martin, Jose Miguel Campos, (2000), "Process for Epoxidation of Olefinic Compound with Hydrogen Peroxide", U.S. Patent No. 6,160,138
- Gan, L.H., Goh, S.H., and Ooi, K.S., (1995), "Effects of Epoxidation on the Thermal Oxidative Stabilities of Fatty Acid Esters Derived from Palm Olein", JAOCS, vol. 72, pp. 439 – 442
- Gan, L.H., Goh, S.H., and Ooi, K.S., (1992), "Kinetic Studies of Epoxidation and Oxirane Cleavage of Palm Olein Methyl Esters", JAOCS, vol. 69, pp. 347 – 351
- Hirota, et al., (2006), "Process for Producing Epoxide Compound", U.S. Patent 7,074,947 B2
- Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol.9, pp.251-255
- Masykuri, Mohammad, (2009), "Synthesis and Characterization of Thermoplastic Poly(Urethane-Urea) vis Palm Oil Epoxidation", *S3-Dessertation*, Bandung Institute of Technology, Bandung, Indonesia
- Nugrahani, Ratri Ariatmi, (2009), "Parameter Kinetika dan Termodinamika Proses Epoksidasi Minyak Jarak Pagar (Jatropha Curcas L.) menggunakan Hidrogen Peroksida", ISBN 978 – 979 – 98300 – 1 – 2
SNI 01-5009, 2001, "Gondorukem", www.dephut.go.id/Halaman/STANDARDISASI_&_LINGKUNGAN_KEHUTANAN/SNI/Gondorukem.htm
- Suzuki, Takashi, and Naito, Susumu, Hydroxylation Process, U.S. Patent No. 3,899,540