

PERANAN H_2SO_4 PADA REAKSI EPOKSIDASI METIL OLEAT ASAM LEMAK SAWIT

Renni Yuliasari dan Tjahjono Herawan

ABSTRAK

Senyawa epoksi merupakan salah satu jenis produk oleokimia yang digunakan sebagai plastisiser dan stabiliser pada polyvinylchlorida, surfaktan, antimikrobal, pencegah korosi, bahan tambahan pada minyak pelumas dan sebagai bahan baku pestisida. Senyawa epoksi disintesis melalui reaksi epoksidasi secara in-situ asam lemak tak jenuh dengan menggunakan asam peroksi asetat sebagai oksidator dan H_2SO_4 pekat sebagai katalisator. Pada penelitian ini dilakukan variasi penambahan jumlah H_2SO_4 , yaitu 0% (v/v), 0,075% (v/v), 0,15% (v/v), 0,29% (v/v), dan 0,59% (v/v). Parameter yang diamati adalah perubahan oksiran oksigen dan bilangan iod selama reaksi berlangsung. Hasil penelitian menunjukkan bahwa H_2SO_4 selain berfungsi sebagai katalisator reaksi epoksidasi, juga berfungsi sebagai katalisator degradasi oksiran oksigen senyawa epoksi. Semakin banyak H_2SO_4 yang ditambahkan, maka reaksi epoksidasi semakin cepat terjadi, tetapi oksiran oksigen yang diperoleh semakin rendah. Pada penambahan H_2SO_4 sebanyak 0,075% (v/v) memerlukan waktu selama 8 jam untuk memperoleh oksiran oksigen maksimum sebesar 3,75% dan bilangan iod sebesar 2,43.

Kata kunci : Epoksidasi, epoksi, oksiran oksigen

PENDAHULUAN

Industri oleokimia merupakan salah satu industri hilir kelapa sawit yang mempunyai peranan penting pada masa sekarang dan masa yang akan datang. Hal ini disebabkan luasnya penggunaan produk oleokimia di masyarakat, misalnya sebagai bahan baku surfaktan, emulsifier, cat, farmasi, dan kosmetik. Salah satu jenis produk oleokimia yang telah lama diproduksi adalah senyawa epoksi. Senyawa tersebut diproduksi sejak 1963 di Amerika Serikat dan dimanfaatkan sebagai plastisiser dan stabiliser pada *polyvinylchlorida* (PVC) (2, 17). Namun demikian, sintesis senyawa epoksi di negara-negara berkembang, termasuk Indonesia, masih dalam tahap penelitian dan pemanfaatannya mulai dikembangkan, antara lain sebagai surfaktan (16), antimikrobal, pencegah korosi, sebagai bahan tambahan pada

minyak pelumas (13), dan sebagai bahan baku pestisida (1).

Senyawa epoksi dapat disintesis dari minyak nabati yang mengandung asam lemak tak jenuh (ALTJ) cukup tinggi, yaitu sekitar 50%. Pada umumnya senyawa epoksi disintesis dari minyak kedelai. Namun demikian, pada saat ini telah dikembangkan penggunaan minyak sawit mentah (MSM) sebagai bahan bakunya, karena MSM mengandung asam lemak tak jenuh (ALTJ) yang cukup tinggi, yaitu sekitar 48% (10). Pada 1998 produksi MSM di Indonesia diperkirakan mencapai sekitar 5,9 juta ton (3) dan sekitar 3,5 juta ton digunakan untuk konsumsi dalam negeri, sementara selebihnya digunakan untuk keperluan ekspor. Konsumen MSM terbesar adalah industri minyak goreng (74,63% dari total konsumsi), kemudian berturut-turut diikuti oleh industri sabun (12,17%), oleokimia (10,01%), dan margarin (3,20%) (8).

Senyawa epoksi mengandung gugus oksiran yang dibentuk melalui reaksi epoksidasi antara asam peroksi (perasam) dengan olefinat atau senyawa aromatik tidak jenuh (12). Menurut Lutz (11) reaksi epoksidasi dapat dilakukan melalui 2 cara, yaitu pembentukan asam peroksi yang selanjutnya digunakan untuk reaksi epoksidasi dan reaksi epoksidasi secara in-situ. Proses epoksidasi yang dilakukan secara in-situ lebih aman jika dibandingkan dengan reaksi epoksidasi melalui pembentukan asam peroksi, selain itu juga pada reaksi epoksidasi dengan cara tersebut akan dihasilkan 2 fase dalam campurannya, yaitu fase air dan fase minyak (16). Supriyadi *et. al* (13) telah melakukan epoksidasi metil oleat secara in-situ dengan menggunakan asam sulfat pekat dan resin penukar kation sebagai katalis. Namun penggunaan asam sulfat pekat sebagai katalis tersebut belum dikaji lebih lanjut. Selama reaksi epoksidasi berlangsung asam peroksi (perasam) mengoksidasi ikatan rangkap yang terdapat dalam metil oleat, sehingga terjadi pemutusan ikatan rangkap dan pembentukan gugus oksiran. Baik Zaher *et.al* (17) maupun Rangarajan *et.al* (12) telah mempelajari kinetika reaksi epoksidasi pada minyak kedelai secara in-situ dengan menggunakan asam sulfat pekat sebagai katalis. Zaher *et.al* (17) telah mempelajari kinetika reaksi epoksidasi pada penambahan asam asetat yang bervariasi. Namun demikian, kedua penelitian tersebut tidak menentukan jumlah asam sulfat yang optimal untuk reaksi epoksidasi. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui pengaruh penambahan asam sulfat pekat pada reaksi epoksidasi dan menentukan jumlah asam sulfat pekat yang optimum pada reaksi epoksidasi metil oleat.

BAHAN DAN METODE

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah metil oleat dari ALSD dengan karakteristik bilangan asam sebesar 8,95 dan bilangan ester sebesar 150,76; heksan, asam asetat glasial, H_2O_2 30%, dan asam sulfat pekat. Epoksi metil oleat dibuat dengan menggunakan metode Supriyadi *et.al* (13) yang telah dimodifikasi dengan cara memvariasikan jumlah asam sulfat pekat yang ditambahkan, yaitu 0,00% (v/v), 0,58% (v/v), 0,29% (v/v), 0,15% (v/v), dan 0,075% (v/v). Parameter yang diamati adalah perubahan oksiran oksigen (AOCS Cd 9-57) dan bilangan iod (AOCS 1-25) selama waktu reaksi.

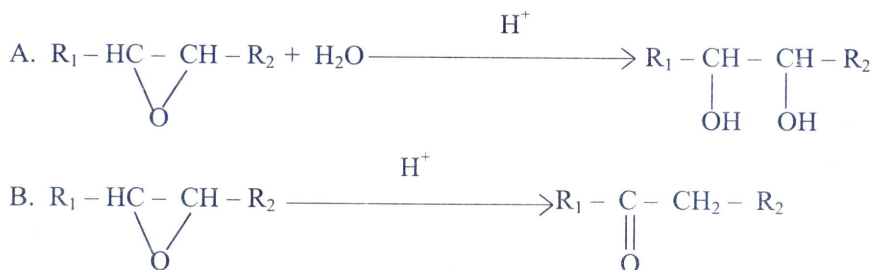
HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Pengaruh H_2SO_4 pekat terhadap oksiran oksigen

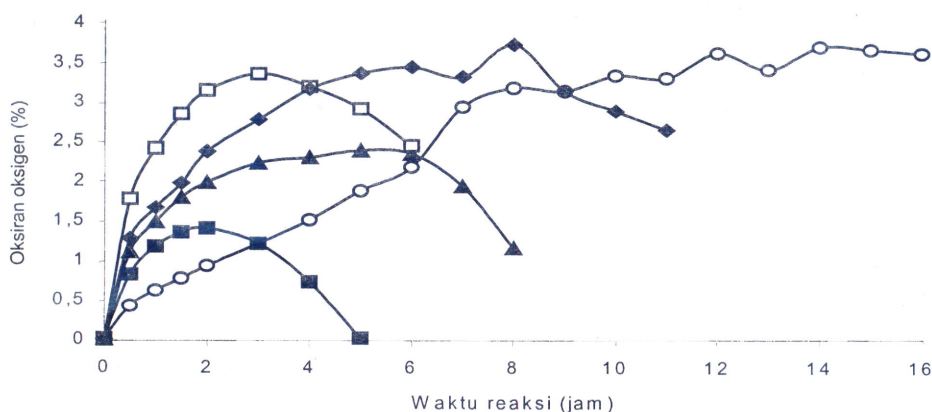
Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi epoksidasi tanpa menggunakan H_2SO_4 pekat memerlukan waktu selama 14 jam untuk memperoleh oksiran oksigen tertinggi, yaitu sebesar 3,73%. Sedangkan reaksi epoksidasi dengan penambahan H_2SO_4 pekat memerlukan waktu yang lebih cepat untuk memperoleh oksigen oksiran tertinggi. Pada Gambar 1 memperlihatkan bahwa reaksi epoksidasi metil oleat dengan menggunakan H_2SO_4 sebanyak 0,58% (v/v) dapat mencapai oksiran oksigen tertinggi hanya sebesar 1,41% selama 2 jam. Sedangkan epoksidasi metil oleat dengan menggunakan H_2SO_4 sebanyak 0,29% dapat mencapai oksiran oksigen maksimum sebesar 2,4% selama 5 jam waktu reaksi, epoksidasi metil oleat dengan menggunakan H_2SO_4 sebanyak 0,15% (v/v) dapat menghasilkan oksiran oksigen mak-

simum sebesar 3,37% selama 3 jam reaksi, dan epoksidasi metil oleat dengan menggunakan H_2SO_4 sebesar 0,075 % (v/v) dapat menghasilkan oksiran oksigen maksimum sebesar 3,75% selama 8 jam waktu reaksi. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa semakin banyak H_2SO_4 yang ditambahkan, reaksi epoksidasi semakin cepat berlangsung, tetapi oksiran oksigen yang diperoleh semakin rendah. Hal ini disebabkan oleh penambahan H_2SO_4 pekat yang semakin banyak dapat mempercepat terjadinya degradasi gugus oksiran. Menu-

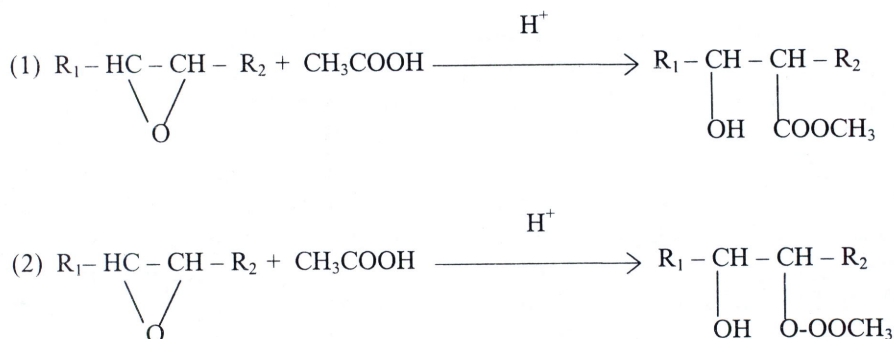
rut Lutz (11) H_2SO_4 pekat selain mempunyai kemampuan sebagai katalis juga mempunyai kemampuan mendegradasi gugus oksiran cukup tinggi, yaitu sebesar 1% per jam pada suhu 25°C dan 100% per 1-4 jam pada suhu $65-100^\circ\text{C}$ (11). Asam sulfat pekat yang masih terdapat dalam fase air dapat menjadi katalisator terjadinya degradasi gugus oksiran melalui reaksi samping yang berupa reaksi hidroksilasi dan reaksi pembentukan senyawa keton (Gambar 2) (11).



Gambar 1. Reaksi hidroksilasi (A) dan reaksi pembentukan senyawa keton (B) pada reaksi epoksidasi dengan menggunakan H_2SO_4



Gambar 2. Pengaruh H_2SO_4 pekat terhadap waktu reaksi dan oksiran oksigen selama reaksi epoksidasi metil oleat (○) tanpa penambahan H_2SO_4 , (◆) penambahan H_2SO_4 0,075% (v/v), (□) penambahan H_2SO_4 0,15%(v/v), (▲) penambahan H_2SO_4 0,29%(v/v), (■) penambahan H_2SO_4 0,59% (v/v)



Gambar 3. Reaksi asetolisis merupakan hasil samping dari reaksi epoksidasi secara *in situ*

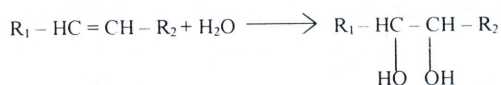
Degradasi gugus oksiran yang terjadi selama reaksi epoksidasi juga disebabkan oleh adanya asam asetat yang berasal dari hasil reaksi pembentukan asam peroksi asetat yang bersifat *reversible* (17). Asam asetat dan H_2SO_4 mampu melakukan reaksi samping, yaitu reaksi asetolisis (Gambar 3) (11).

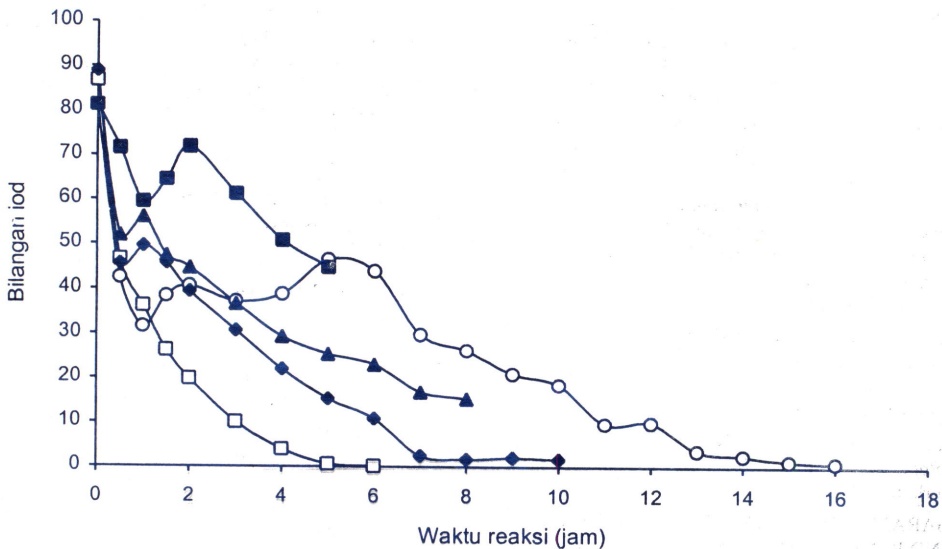
Pengaruh penambahan H_2SO_4 pekat terhadap bilangan iod

Bilangan iod menunjukkan banyaknya ikatan rangkap dalam suatu sampel secara kualitatif. Pada reaksi epoksidasi metil oleat terjadi pemutusan ikatan rangkap oleh asam peroksi untuk membentuk gugus oksiran. Dengan demikian selama reaksi epoksidasi berlangsung akan terjadi penurunan bilangan iod. Pada Gambar 4 terlihat bahwa bilangan iod pada reaksi epoksidasi baik dengan penambahan

H_2SO_4 maupun tanpa penambahan H_2SO_4 cenderung mengalami penurunan, walaupun selama reaksi epoksidasi berlanjut oksiran oksigen mengalami penurunan (Gambar 2). Penurunan bilangan iod pada reaksi epoksidasi secara *in situ*, dengan penambahan H_2SO_4 , yang berlanjut disebabkan oleh terjadi reaksi hidrasi alkena. Dalam larutan asam kuat (H_2SO_4 dalam H_2O), air (H_2O) dapat mengadisi ikatan rangkap dan menghasilkan alkohol (5). Sedangkan penurunan bilangan iod pada reaksi epoksidasi tanpa penambahan H_2SO_4 disebabkan karena terjadi pemutusan ikatan rangkap untuk membentuk metil ester stearat.

Reaksi hidrasi alkena oleh air dalam kondisi asam kuat





Gambar 4. Grafik pengaruh penambahan H_2SO_4 terhadap waktu reaksi dan bilangan iod pada reaksi epoksidasi metil oleat ((○) tanpa penambahan H_2SO_4 , (◆) penambahan H_2SO_4 0,075% (v/v), (□) penambahan H_2SO_4 0,15% (v/v), (▲) penambahan H_2SO_4 0,29% (v/v), (■) penambahan H_2SO_4 0,59% (v/v))

KESIMPULAN

Reaksi epoksidasi merupakan reaksi pembentukan gugus oksiran dengan cara oksidasi ikatan rangkap yang terdapat dalam metil oleat dengan menggunakan oksidator peroksi asam asetat dan H_2SO_4 pekat sebagai katalisator. Pada reaksi epoksidasi yang dilakukan secara in situ, H_2SO_4 pekat selain berfungsi sebagai katalisator reaksi epoksidasi juga berfungsi sebagai katalisator pada reaksi degradasi gugus oksiran yang telah terbentuk. Penggunaan asam sulfat pekat sebesar 0,075% (v/v) pada reaksi epoksidasi metil oleat dapat menghasilkan oksiran oksigen maksimum sebesar 3,75% dan bilangan iod sebesar 2,43 dengan waktu reaksi selama 8 jam.

DAFTAR PUSTAKA

1. AHMAD, S., F. AHMAD, AND S.M. OSMAN. 1984. Derivatization of Keto Fatty Acids: V. Synthesis and Characterization of 1,3-Dioxolane. *JAOCS* 61 (9) : 1464-1465.
2. CARLSON, R.D. AND S.P. CHANG. 1985. Chemical Epoxidation of a Natural Unsaturated Epoxy Seed Oil from *Vernonia galamensis* and a Look at Epoxy Oil Market. *JAOCS* 62 (5) : 924-939.
3. DIREKTORAT JENDRAL PERKEBUNAN. 1997. *Statistik Perkebunan Indonesia 1996-1998*. Departemen Pertanian. Jakarta.
4. EL-ZANATI, E.M. AND M.A. KHEDR. 1991. Separation of Saturated and Unsaturated Acids from Rice Bran Oil. *JAOCS* 68 (6) : 436-439.
5. FESSENDEN, R.J. DAN J.S. FESSENDEN. 1989. *Kimia Organik Jilid 1*. Ed. ke-3. Erlangga. Jakarta.
6. HARYATI, T DAN L. BUANA. 1992. Pengaruh Suhu dan Lama Waktu Kristalisasi. *Menara Perkebunan* 60 (3) : 94-98.

7. HERAWAN, T. 1994. Pembuatan Sukrosa Mono-ester dari Asam Lemak Sawit. Kajian Pendahuluan. *Buletin PPKS 2 (1)* : 47-53.
8. ICBS. 1997a. *Studi Tentang Perkebunan dan Pemasaran Minyak Kelapa Sawit Indonesia*. PT International Contact Business System. Inc. Jakarta.
9. ICBS. 1997b. *Studi Tentang Analisis Pasar dan Prospek Investasi Oleokimia (Oleochemical) Indonesia*. PT International Contact Business System. Inc. Jakarta.
10. KAUFMAN, A.J. AND R.J. RUESBUSCH. 1991. Oleochemicals: A World Overview. In: *Proc. World Conference on Oleochemicals Into the 21st Century*. Applewhite, T.H. American oil Chemists' Society. Champaign. Illinois.
11. LUTZ, J.T. 1978. *Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed. Vol. 9*. John Wiley & Sons. New York. p. 251-266.
12. RANGARAJAN, B., A. HAVEY, E.A. GRULKE, AND P.D. CULNAN. 1995. Kinetic Parameters of a Two-Phases Model for In Situ Epoxidation of Soybean Oil. *JAOCS 72 (10)* : 1161-1169.
13. SADI, S., K. PAMIN, AND DARNOKO. 1995. Preparation of Butyl Epoxystearate from Palm Oil and Palm Fatty Acid. *Paper is Presented at 21st World Congress and Exhibition of The International Society for Fat Research. 1-6 October*. The Hague. Netherland.
14. SITORUS, E. 1998. Kajian Pengembangan Industri Oleokimia Berbahan Baku CPO dan PKO. Badan Musyawarah Direksi PT Perkebunan Nusantara.
15. SWERN, D. 1971. *Organic Peroxides Vol. II*. Wiley-Interscience (John Wiley). New York. p. 337-533.
16. YAMAMURA, S., M. NAKAMURA, AND T. TAKEDA. 1989. Synthesis and Properties of Destructible Anionic and Cationic Surfactants with a 1,3-Dioxolane Ring. *JAOCS 66 (8)* : 1165-1170.
17. ZAHER, F.A., M.H. EL-MALLAH, AND M.M. EL-HEFNAWY. 1989. Kinetics of Oxirane Cleavage in Epoxidized Soybean Oil. *JAOCS 66 (5)* : 698-100.