KINETIKA DEHIDRASI MINYAK JARAK DENGAN KATALIS CAMPURAN NATRIUM BISULFAT DAN ATAPULGIT

Prayoga Suryadarma, Irawadi Jamaran dan M. Ghozin Ghazali

Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB

ABSTRACT

Castor oil may be dehydrated in such a way that the hydroxyl group, along with a neighboring hydrogen atom, is eliminated, leaving two double bonds. This new form known as dehydrated castor oil (DCO). In the manufacture of DCO, castor oil is subjected to catalytic dehydration. The choice of catalyst is very important in the catalytic dehydration process because the reaction and quality of the resulting product mainly depend on the catalyst. Sodium bisulfate and attapulgite (aluminum-magnesium-silicate) potential to be utilized as catalyst for dehydration of castor oil. The dehydration reaction kinetics of castor oil was investigated with sodium bisulfate–attapulgite mixture as catalyst. The rate of dehydration of castor oil was constructed from experimental data by considering the disappearance of hydroxyl groups. Reactions were carried out at 190, 200, and 210 ℃, and kinetic model was determined for each case. The equilibrium conditions were investigated based on the decreasing of hydroxyl value during the dehydration process for each temperature. In the equilibrium conditions, hydroxyl value of 80.85, 70.81, and 51.59 were reached 150 minutes at 190 and 200 ℃, and 120 minutes at 210 ℃, respectively. The integral method was used to correlate the experimental data. The second order rate equation showed the best fit to the experimental data for all reaction temperature. The rate constant dehydration of castor oil at 190, 200, and 210 ℃ are 4,03 x 10^{-5} [(w%)$^{-1}$(min)$^{-1}$], 4,83 x 10^{-5} [(w%)$^{-1}$(min)$^{-1}$], 10,3 x 10^{-5} [(w%)$^{-1}$(min)$^{-1}$], respectively. The activation energy at that condition is 5,24 kcal/mole.

Key words : Castor oil, dehydrated castor oil, kinetics

PENDAHULUAN

Minyak jarak merupakan senyawa yang mudah dimodifikasi (versatile compound) karena kandungan asam lemak pada minyak jarak sebagian besar (±90%) terdiri dari asam risinoleat yang memiliki tiga gugus aktif, yaitu gugus karboksil, ikatan rangkap, dan gugus hidroksil. Salah satu proses yang memanfaatkan sifat minyak jarak yang mudah dimodifikasi adalah proses dehidrasi. Dehidrasi yaitu pemutusan gugus hidroksil dan atom hidrogen didekatnya meninggalkan dua ikatan rangkap (Patterson, 1994; Priest dan Mikusch, 1940; Ramamurthi et. al., 1998). Proses ini dilakukan dengan pemanasan dan bantuan katalis, yang merubah sifat minyak jarak dari minyak bukan pengering menjadi minyak pengering. Bentuk baru ini kemudian dikenal dengan minyak jarak terdehidrasi (Dehydrated Castor Oil ,DCO).

DCO memiliki sifat-sifat antara lain fleksibilitas yang baik, cepat mengering, pengikat warna yang baik, dan dapat menahan air untuk melindungi lapisan. Sifat-sifat DCO yang demikian ini selanjutnya dimanfaatkan untuk meningkatkan kualitas cat rumah, dempul, dan tinta. Selain itu, DCO baik digunakan untuk pengecatan vernis yang bersih dan penyelesaian pelapisan yang keras (www.campbell-uv.com/dryingoils.html).

Campuran natrium bisulfat dan atapulgit dapat digunakan sebagai katalis dehidrasi minyak jarak. Kandungan asam lemah pada natrium bisulfat, dan silika pada atapulgit dapat berperan sebagai katalis dehidrasi dan isomerisasi ikatan rangkap minyak jarak (Swern, 1982; Chatfield, 1953). Sementara itu, kandungan alumunium, dan magnesium di dalam atapulgit masing-masing dapat berfungsi sebagai agen antipolimerisasi (Swern, 1982), dan agen penstabil warna (Michael dan Irene, 1997).

Untuk mengetahui karakteristik pemutusan gugus hidroksil pada asam risinoleat selama proses katalitik dehidrasi minyak jarak dengan menggunakan katalis campuran natrium bisulfat dan atapulgit, diperlukan penentuan kinetika reaksi. Hasil kinetika reaksi ini selanjutnya berguna untuk mengetahui keefektifitasan katalis yang digunakan, mengetahui kondisi proses dehidrasi minyak jarak yang optimal, dan sebagai dasar untuk penggandaan skala dalam perancangan industri.

BAHAN DAN METODE

Bahan Dan Alat

Bahan utama yang digunakan adalah *Refined Bleached Deodorized Castor Oil* (RBDCO) yang diperoleh dari unit produksi minyak jarak PT. Kimia

Farma Semarang, atapulgit yang diproduksi Engelhard Co. Amerika Serikat, dan natrium bisulfat. Sementara itu, bahan yang digunakan untuk analisis antara lain asam asetat anhidrat, alkohol absolut, kalium hidroksida, asam klorida, gas nitrogen, natrium sulfat, karbon tetraklorida, larutan *wijs*, kalium iodida, aquades, natrium thiosulfat, indikator PP, dan larutan pati.

Alat yang digunakan adalah reaktor dehidrasi minyak jarak berkapasitas tiga liter yang dilengkapi dengan pengendali suhu, pengaduk, saluran gas masuk (nitrogen), saluran gas keluar, dan saluran pengambilan contoh (*sampling*). Sementara itu, alat yang digunakan untuk analisis antara lain labu asetilasi, kondensor, penangas air, pemanas.

Metodologi

Karakterisasi Minyak Jarak

Karakterisasi yang dilakukan bertujuan untuk mengetahui sifat fisikokimianya, yang meliputi bilangan iod, bilangan asam, bilangan penyabunan, bilangan hidroksil, dan indeks bias (AOAC, 1980).

Penentuan Laju Pengadukan

Laju pengadukan merupakan variabel yang mempengaruhi peristiwa fisik dehidrasi minyak jarak, yaitu perpindahan (difusi) minyak jarak ke permukaan katalis. Laju pengadukan yang terbaik ditentukan berdasarkan hubungan antara peningkatan laju pangadukan dengan penurunan bilangan hidroksil. Berdasarkan kurva tersebut dapat ditentukan laju pengadukan yang terbaik, yaitu peningkatan laju pengadukan tidak berpengaruh lagi terhadap penurunan bilangan hidroksil selama proses dehidrasi minyak jarak.

Percobaaan ini dilakukan pada kondisi suhu reaksi (180°C), konsentrasi katalis campuran (0,35 % b/b natrium bisulfat dan 2,75 % b/b atapulgit), dan waktu reaksi (120 menit). Sementara itu, variasi laju yang digunakan adalah 100 – 1000 rpm.

Penentuan Kinetika Reaksi

Laju dehidrasi minyak jarak ditentukan berdasarkan data percobaan dengan memperhatikan pemutusan gugus hidroksil selama proses dehidrasi minyak jarak. Data percobaaan ini menunjukkan hubungan antara penurunan bilangan hidroksil dengan waktu reaksi. Metode integrasi (*integral method*) digunakan untuk menjelaskan hubungan data percobaan tersebut. Bentuk persamaan laju reaksi (orde reaksi) ditentukan berdasarkan tingkat kesesuaian dengan data percobaan (*curve fitting method*) dengan mempertimbangkan koefisien determinasi (r^2) terbesar (Chapra dan Canale, 1990; Mattjik dan Sumertajaya, 2000).

Berdasarkan kemiringan garis lurus hubungan antara bilangan hidroksil dengan waktu reaksi diperoleh konstanta laju reaksi (k), sedangkan energi aktivasi (Ea) ditentukan berdasarkan kemiringan garis yang diperoleh dari plot antara ln k dengan 1/T.

Percobaan untuk kinetika reaksi dilakukan pada tiga suhu reaksi yang berbeda, yaitu 190, 200, dan 210°C, dengan variasi waktu reaksi yang dilakukan adalah 0 – 210 menit. Kondisi percobaan ini disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kondisi Percobaan untuk Kinetika Reaksi

Suhu Reaksi	Konstanta Laju Reaksi	Energi Aktivasi
190°C	k_1	Ea
200°C	k_2	
210°C	k_3	

Prosedur Percobaan

Minyak jarak dimasukkan ke dalam reaktor dan dipanaskan sampai pada suhu yang ditentukan, kemudian ditambahkan katalis dan pengaduk diatur pada laju yang ditentukan. Contoh minyak kemudian diambil sesuai dengan yang dibutuhkan pada selang waktu yang telah ditentukan melalui saluran pengambilan contoh.

Contoh minyak yang telah diambil selanjutnya didinginkan. Sebelum dianalisis, contoh minyak disaring terlebih dahulu. Parameter yang dianalisis adalah bilangan hidroksil dan bilangan iod.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Minyak Jarak

Karakterisasi terhadap minyak jarak yang digunakan dalam penelitian ini dilakukan untuk mengetahui sifat fisikokimianya. Hasil karakterisasi ini disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Karakterisasi Sifat Fisiko-kimia Minyak Jarak

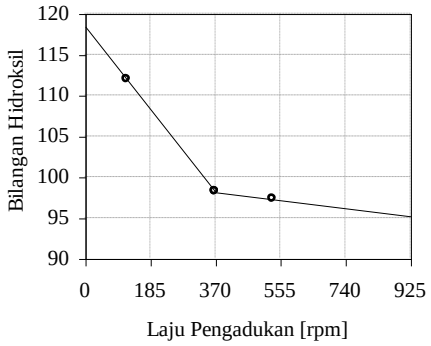
Karakteristik	Nilai
Bilangan Iod (Wijs)	71,08
Bilangan Asam	0,85
Bilangan Penyabunan	178,31
Bilangan Hidroksil	163,36
Indeks Bias 25°C	1,4664

Berdasarkan Tabel 2 diketahui bahwa minyak jarak yang digunakan dalam penelitian ini memiliki nilai bilangan iod sebesar 71,08. Nilai bilangan iod yang kurang dari 100 ini menjadikan minyak jarak digolongkan dalam jenis minyak bukan pengering (Ketaren, 1986). Selain itu, berdasarkan tabel tersebut juga diketahui bahwa minyak jarak yang digunakan dalam penelitian ini memiliki nilai bilangan hidroksil sebesar 163,36. Kandungan gugus hidroksil yang tinggi ini yang membedakan minyak jarak dengan minyak nabati lainnya (Kirk dan Othmer 1964; Patterson, 1994).

Laju Pengadukan

Kurva pengaruh laju pengadukan terhadap penurunan bilangan hidroksil dalam proses dehidrasi minyak jarak dapat dilihat pada Gambar 1. Kurva tersebut menunjukkan bahwa dengan meningkatnya laju pengadukan menyebabkan bilangan hidroksil menurun. Hal ini terjadi karena peningkatan laju pengadukan dapat meningkatkan proses perpindahan minyak jarak ke permukaaan katalis yang akibatnya meningkatkan interaksi antara komponen aktif katalis dengan minyak jarak. Peningkatan interaksi ini yang selanjutnya meningkatkan pemutusan gugus hidroksil pada asam risinoleat minyak jarak sehingga mengakibatkan penurunan bilangan hidroksil.

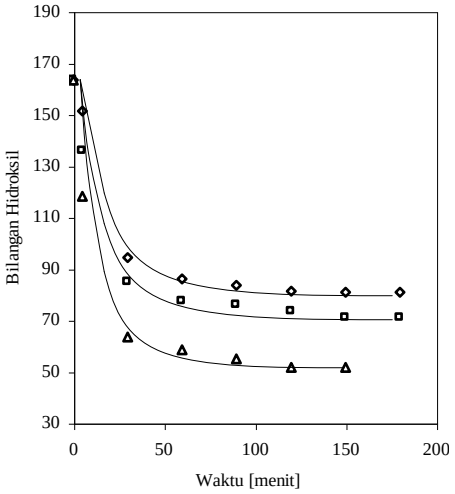
Penurunan bilangan hidroksil yang paling tajam terjadi pada laju pengadukan di bawah 370 rpm, sedangkan laju pengadukan di atas 370 rpm tidak memberikan lagi pengaruh yang besar terhadap penurunan bilangan hidroksil. Laju pengadukan 370 rpm adalah batas tertinggi dari laju pangadukan yang memberikan pengaruh yang besar terhadap penurunan bilangan hidroksil. Oleh karena itu, laju pengadukan 370 rpm merupakan laju pengadukan yang terbaik.



Gambar 1. Pengaruh Laju Pengadukan terhadap Penurunan Bilangan Hidroksil dalam Proses Dehidrasi Minyak Jarak

Kondisi Kesetimbangan

Hubungan antara penurunan bilangan hidroksil dengan waktu reaksi selama reaksi dehidrasi dapat dilihat pada Gambar 2. Berdasarkan kurva tersebut dapat diketahui bahwa pada waktu reaksi yang sama, dengan semakin meningkatnya suhu reaksi, maka bilangan hidroksil semakin rendah.



Gambar 2. Penurunan Bilangan Hidroksil Selama Reaksi Dehidrasi Minyak Jarak dengan Katalis Campuran Natrium Bisulfat dan Atapulgit (◊, pada 190°C; □, pada 200°C; Δ, pada 210°C)

Berdasarkan kurva pada Gambar 3 selanjutnya dapat diketahui bahwa pada masing-masing suhu reaksi diperoleh kondisi kesetimbangan, yaitu kondisi dimana laju pereaksi menjadi hasil reaksi sama dengan laju kebalikannya. Kondisi kesetimbangan yang diperoleh berbeda pada masing-masing suhu reaksi. Semakin tinggi suhu reaksi, maka kondisi kesetimbangan semakin meningkat atau nilai bilangan hidroksil yang rendah. Selain itu, berdasarkan kurva tersebut dapat diketahui bahwa waktu yang dicapai untuk memberikan pengaruh yang sama terhadap penurunan bilangan hidroksil pada suhu reaksi yang tinggi lebih singkat dibandingkan pada suhu reaksi yang rendah.

Peningkatan kondisi kesetimbangan sebagai akibat meningkatnya suhu reaksi ditunjukkan oleh nilai bilangan hidroksil pada kondisi kesetimbangan untuk masing-masing suhu reaksi yang semakin rendah. Nilai bilangan hidroksil pada kondisi kesetimbangan untuk masing-masing suhu reaksi disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Nilai Bilangan Hidroksil pada Kondisi Kesetimbangan Reaksi Dehidrasi Minyak Jarak

Suhu Reaksi [°C]	Waktu Reaksi [menit]	Bilangan Hidroksil
190	150	80,85
200	150	70,81
210	120	51,59

Kinetika Reaksi

Kurva hubungan antara penurunan bilangan hidroksil dengan waktu reaksi pada Gambar 3 juga merupakan data percobaan yang digunakan untuk penentuan laju reaksi dehidrasi minyak jarak. Metoda integrasi (*integral method*) digunakan untuk menjelaskan hubungan data percobaan tersebut, sehingga didapatkan bentuk persamaaan laju reaksinya (orde reaksi). Hasil regresi hubungan antara waktu reaksi dengan bilangan hidroksil disajikan pada Tabel 4.

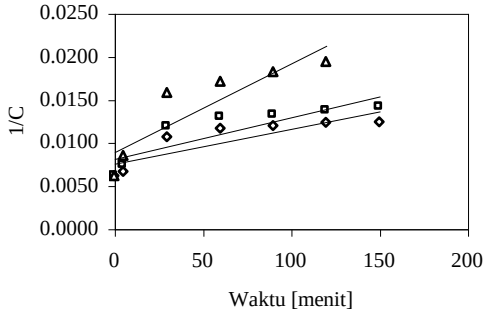
Tabel 4. Persamaan Orde Reaksi Dehidrasi Minyak Jarak dengan Katalis Campuran Natrium Bisulfat dan Atapulgit

Suhu Reaksi [°C]	Orde Reaksi	Persamaan Reaksi[a]	r^2
190	Pertama	$\ln C = -4{,}41 \times 10^{-3} t + 4{,}9050$	0,69
	Kedua	$1/C = 4{,}03 \times 10^{-5} t + 0{,}00761$	0,73
200	Pertama	$\ln C = -4{,}84 \times 10^{-3} t + 4{,}8369$	0,69
	Kedua	$1/C = 4{,}83 \times 10^{-5} t + 0{,}00818$	0,75
210	Pertama	$\ln C = -8{,}44 \times 10^{-3} t + 4{,}7681$	0,72
	Kedua	$1/C = 10{,}3 \times 10^{-5} t + 0{,}00896$	0,80

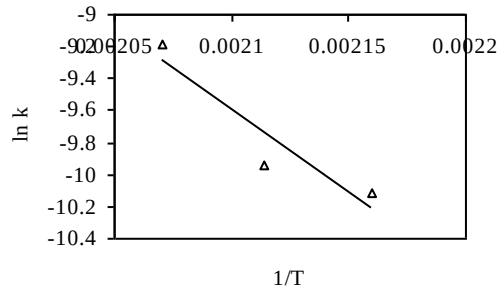
[a] Keterangan: C, bilangan hidroksil; t, waktu [menit]

Berdasarkan Tabel 4 menunjukkan bahwa persamaan laju reaksi dehidrasi minyak jarak yang memiliki tingkat kesesuaian terbaik dengan data percobaan untuk ketiga suhu reaksi adalah persamaan laju reaksi orde kedua. Hal ini ditunjukkan oleh nilai koefisien determinasinya, nilai koefisien determinasi untuk persamaan laju reaksi orde kedua lebih besar dibandingkan dengan nilai koefisien determinasi untuk persamaan laju reaksi orde pertama pada ketiga suhu reaksi. Kurva regresi hubungan antara waktu reaksi dengan bilangan hidroksil untuk persamaan laju reaksi orde kedua pada ketiga suhu reaksi dapat dilihat pada Gambar 3.

Berdasarkan hasil regresi pada Gambar 4 diperoleh kemiringan dari masing-masing persamaan laju reaksi orde kedua untuk ketiga suhu reaksi. Kemiringan tersebut merupakan nilai konstanta laju reaksi (k). Semakin tinggi suhu reaksi, maka nilai konstanta laju reaksi semakin tinggi pula. Nilai konstanta laju reaksi yang semakin tinggi ini menunjukkan adanya peningkatan laju reaksi. Oleh karena itu, peningkatan suhu reaksi berarti akan menyebabkan meningkatnya laju reaksi. Sementara itu, energi aktivasi reaksi dehidrasi minyak jarak didapatkan berdasarkan kemiringan garis yang diperoleh dari plot antara ln k dengan 1/T. Kurva regresi linier hubungan antara suhu reaksi (T) dengan konstanta laju reaksi (k) dapat dilihat pada Gambar 4. Nilai konstanta laju reaksi dan energi aktivasi dehidrasi minyak jarak dengan menggunakan katalis campuran natrium bisulfat dan atapulgit, dan hasil penelitian Guner (1997) disajikan pada Tabel 5.



Gambar 3. Laju Reaksi Orde Kedua Dehidrasi Minyak Jarak dengan Katalis Campuran Natrium Bisulfat dan Atapulgit (◊, pada suhu 190°C, kemiringan = $4{,}03 \times 10^{-5}$, r^2 = 0,73; □, pada suhu 200°C, kemiringan = $4{,}83 \times 10^{-5}$, r^2 = 0,75; Δ, pada suhu 210°C, kemiringan = $10{,}3 \times 10^{-5}$, r^2 = 0,80; C = bilangan hidroksil)



Gambar 4. Regresi Linier Hubungan antara 1/T dengan ln k (r^2 = 0,88; kemiringan = 10412)

Dibandingkan dengan energi aktivasi yang dihasilkan dengan menggunakan katalis campuran natrium bisulfat dan natrium bisulfit, dan asam *p-toluenesulfonic* pada Tabel 5, energi aktivasi yang dihasilkan dengan menggunakan katalis campuran natrium bisulfat dan atapulgit lebih rendah. Oleh karena itu, katalis campuran natrium bisulfat dan atapulgit lebih efektif dibandingkan dengan katalis

campuran natrium bisulfat dan natrium bisulfit, dan asam *p-toluenesulfonic*.

Tabel 5. Konstanta Laju Reaksi dan Energi Aktivasi Dehidrasi Minyak Jarak

Katalis	Suhu Reaksi [°C]	Konstanta Laju Reaksi[a] [(%b)$^{-1}$(menit)$^{-1}$]	Energi Aktivasi [kcal/mol]
Natrium Bisulfat dan Atapulgit	190	4,03 x 10^{-5}	5,24
	200	4,83 x 10^{-5}	
	210	10,3 x 10^{-5}	
SB-SB*	210	2,09 x 10^{-4}	15,1
	220	2,88 x 10^{-4}	
	230	2,53 x 10^{-2}	
PTSA*	210	6,46 x 10^{-4}	14,3
	220	6,41 x 10^{-2}	
	230	8,57 x 10^{-2}	

[a] Satuan konstanta laju reaksi untuk katalis SB-SB pada suhu 230°C dan untuk katalis PTSA pada suhu 220 dan 230°C adalah [(menit)$^{-1}$]

* Penelitian Guner (1997), keterangan: SB-SB, Natrium Bisulfat dan Natrium Bisulfit; PTSA, Asam *p-toluenesulfonic*.

Selama proses dehidrasi minyak jarak, ikatan rangkap akan terbentuk sebagai akibat terjadinya pemutusan gugus hidroksil. Akan tetapi dengan adanya ikatan rangkap memungkinkan terjadinya proses polimerisasi, sehingga akibatnya akan menurunkan bilangan iod. Nilai bilangan hidroksil dan bilangan iod dalam proses dehidrasi minyak jarak pada periode waktu yang sama disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6. Nilai Bilangan Hidroksil dan Bilangan Iod dalam Proses Dehidrasi Minyak Jarak dengan Katalis Campuran Natrium Bisulftat dan Atapulgit pada Periode Waktu Reaksi yang Sama

Suhu Reaksi [°C]	Waktu Reaksi [menit]	Parameter	
		Bilangan Hidroksil	Bilangan Iod
190	120	81,24	96,72
200	120	73,26	109,12
210	120	51,59	86,97

Berdasarkan Tabel 6 diketahui bahwa walaupun semakin tinggi suhu reaksi, semakin menurunkan bilangan hidroksil, tetapi dengan semakin menurunnya bilangan hidroksil pada saat suhu reaksi yang tinggi tidak membuat bilangan iod semakin meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu reaksi yang tinggi mungkin terjadi reaksi samping (*lateral reaction*) yang diantaranya, yaitu proses polimerisasi karena adanya ikatan rangkap, sehingga akibatnya menurunkan bilangan iod (Ketaren, 1986)

KESIMPULAN

Kondisi kesetimbangan diperoleh berdasarkan penurunan bilangan hidroksil selama proses dehidrasi minyak jarak untuk ketiga suhu reaksi. Nilai bilangan hidroksil pada kondisi kesetimbangan untuk masing-masing suhu reaksi 190, 200, dan 210°C adalah 80,85; 70,81; dan 51,59; sedangkan waktu dicapainya nilai bilangan hidroksil tersebut adalah 150 menit, 150 menit, dan 120 menit.

Bentuk persamaan laju reaksi (orde reaksi) dehidrasi minyak jarak yang memiliki tingkat kesesuaian terbaik dengan data percobaan adalah persamaan laju reaksi orde kedua untuk ketiga suhu reaksi. Nilai konstanta laju reaksi yang diperoleh untuk masing-masing suhu reaksi 190, 200, dan 210°C adalah 4,03 x 10^{-5} [(b%)$^{-1}$(menit)$^{-1}$], 4,83 x 10^{-5} [(b%)$^{-1}$(menit)$^{-1}$], dan 10,3 x 10^{-5} [(b%)$^{-1}$(menit)$^{-1}$]. Nilai energi aktivasi pada kondisi tersebut adalah 5,24 kcal/mol.

DAFTAR PUSTAKA

AOAC. 1980. Official Method of Analysis, 13th ed. Ass. Offic. Anal. Chem., Inc., Washington, D.C.

Chapra, S. C., dan R. P. Canale. 1990. Numerical Methods for Engineers, International Edition. Mc Graw-Hill Book Co., Singapore.

Chatfield, H. W. 1953. Varnish Constituents. Leonard Hill, London.

Guner, F. S. 1997. Castor Oil Dehydration Kinetics. JAOCS, Vol. 74, No. 4.

Ketaren, S. 1986. Pengantar Teknologi Lemak dan Minyak Pangan. UI Press, Jakarta.

Kirk, R. E., dan D. F. Othmer. 1964. Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 4. The Interscience Encyclopedia Inc., New York.

Mattjik, A. A., dan M. Sumertajaya. 2000. Perancangan Percobaan dengan Aplikasi SAS dan Minitab, Jilid I. IPB Press, Bogor.

Michael and Irene A. 1997. Specialty Chemicals Book, 1st ed, Vol. 1. Synapse Information Resources, New York.

Patterson, HBW. 1994. Hydrogenation of Fats and Oils; Theory and Practice. AOCS Press, Champaign Illinois.

Priest, G. W. dan J. D. Von Mikusch. 1940. Composition and Analysis of Dehydrated Castor Oil, Ind. Eng. Chem., 32:1314-1319.

Ramamurthi, S., Manohar, V., dan Mani, V. V. S. 1998. Characterization of Fatty Acid in Dehydrated Castor Oil by Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Technique. JAOCS, Vol. 75, No. 10.

Swern, D. 1982. Bailey's Industrial Oil and Fat Product, Vol. 1, 4th ed. John Wiley & Sons, New York.

www.campbell-uv.com/dryingoils.html