

OPTIMASI PROSES DAN KINETIKA REAKSI EPOKSIDASI MINYAK JARAK PAGAR (*Jatropha curcas L.*) DENGAN HIDROGEN PEROKSIDA

OPTIMIZATION PROCESS AND KINETICS OF EPOXIDATION OF *Jatropha curcas L.* OIL BY HYDROGEN PEROXIDE

Ratri Ariatmi N^{1,2}, Djumali Mangunwidjaja², Ani Suryani², Machfud², dan Sudradjat³

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Jayabaya

²Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor - Bogor

³Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan - Bogor

ABSTRACT

Jatropha curcas oil (JCO) characterized with an iodine value of 90.4 g/100 g, 47.93% oleic acid and 34.42% linoleic acid, was epoxidised in situ with hydrogen peroxide as oxygen donor and acetic acid glacial as active oxygen carrier in the presence of inorganic acid catalyst (H_2SO_4). The results showed that H_2SO_4 was found effective in terms of conversion to oxirane. The effects of various factors (variables), such as temperature, hydrogen peroxide-to acetic acid mole ratio, and catalyst volume ratio, on epoxidation rate as well as on the oxirane ring stability and iodine value of curcas oil epoxidised (ECO) were studied. The effects of these variables on the conversion to epoxidised oil were also studied. The constant rate of reaction and activation energy for epoxidation of curcas Oil (CO) was found to be an order of $10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ det}^{-1}$ and $6.92 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. General conclusion showed that it was possible to make epoxides using natural renewable resources such as CO.

Keywords : *In situ* epoxidation; kinetics ;*jatropha curcas* oil; hydrogen peroxide; peracetic acid.

PENDAHULUAN

Epoksidasi terhadap ikatan rangkap asam lemak seperti minyak kedelai dan beberapa minyak nabati lain telah dilakukan pada skala industri (Rios *et al.*, 2005 dalam Goud *et al.*, 2006). Saat ini, epoksidasi minyak nabati yang paling penting adalah epoksidasi minyak kedelai (*epoxidised soybean oil/ESO*) dan kapasitas produksi di dunia adalah sebesar 200 000 ton/tahun (Goud *et al.*, 2006). Lemak dan minyak nabati adalah sumber daya terbarukan yang dapat diolah secara kimia atau enzimatik untuk menghasilkan bahan-bahan yang dapat menggantikan bahan-bahan yang berasal dari petroleum. 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.

Epoksi minyak nabati juga dapat digunakan sebagai pelumas, seperti pada hasil penelitian Adhvaryu dan Erhan (2002), epoksi minyak kedelai (ESO) digunakan sebagai pelumas untuk penggunaan pada suhu tinggi. Minyak nabati adalah bahan baku terbarukan yang mempunyai sifat antifriksi yang baik, misalnya sifat pelumasan yang baik, volatilitas rendah, indeks viskositas tinggi, kelarutan terhadap aditif pelumas tinggi, dan kemudahannya saling larut dengan fluida lain. Tingginya tingkat ketidakjenuhan dalam ikatan asam lemak beberapa

minyak nabati menyebabkan rendahnya stabilitas termal, oksidasi, dan penggunaan minyak nabati sebagai pelumas untuk selang suhu yang luas. Beberapa hasil penelitian (Goud *et al.*, 2006) menyatakan bahwa minyak nabati, seperti minyak kanola, minyak biji bunga matahari, dapat digunakan sebagai pengganti pelumas berbasis dasar petroleum dan ester sintetis. Usaha untuk meningkatkan stabilitas oksidasi adalah dengan transesterifikasi trimetilolpropan dengan metil ester minyak kanola, dan dengan hidrogenasi selektif pada ikatan rangkap C-C asam lemak. Hasil penelitian lain adalah penggunaan epoksi ikatan rangkap asam lemak sebagai pelumas metal dan penggunaan epoksi minyak sebagai aditif pelumas untuk mengurangi korosi karena kandungan klorin. Ester dari asam dikarboksilat dengan pencabangan telah digunakan sebagai pelumas dan fluida hidraulik untuk selang suhu penggunaan yang luas. Epoksidasi minyak dengan nilai oksigen oksiran yang lebih tinggi dan bilangan iod yang lebih rendah merupakan epoksi dengan kualitas yang lebih baik.

Proses oksidasi dapat berlangsung dua metode. Metode pertama, asam perasetat dibuat terlebih dahulu dengan mereaksikan asam asetat dengan hidrogen peroksid dan metode kedua dengan proses insitu epoksidasi yaitu proses dimana asam perasetat dibuat serentak dengan reaksi epoksidasinya. (Gan *et al.*, 1992). Untuk epoksidasi proses terpisah, tidak dibutuhkan katalis pada suhu operasi 20-80⁰C sebelum pembentukan asam perasetat (*prereformed peracid acid*) (Kirk dan Othmer, 1982). Metode ini tidak efisien, kecuali pada perbandingan konsentrasi yang tinggi dari asam asetat maupun hidrogen peroksida. Sejumlah besar konsentrasi asam asetat diperhitungkan jika perbandingan konsentrasi pereaktannya tinggi.

Proses *in-situ* sering dipakai dalam skala industri, karena proses ini lebih aman dimana asam peroksi yang terbentuk akan bereaksi langsung dengan ester berikatan rangkapnya (Kirk dan Othmer, 1982), dan sedikit dalam pemakaian asam dan hidrogen peroksida. (Yadav dan Satoska, 1997).

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh peubah perbandingan mol pereaksi, jumlah katalis, suhu, optimasi proses dan kinetika epoksidasi minyak jarak pagar dengan asam perasetat secara *in situ*. Parameter yang digunakan untuk mengukur pembentukan epoksi adalah bilangan oksiran.

METODOLOGI

Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak jarak pagar (*Jatropha curcas L.*) asal Nusa Tenggara Barat, diperoleh dari Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan Bogor. Bahan kimia yang dipergunakan terdiri dari asam asetat glasial 99%, hidrogen peroksida 50%, natrium hidrogen karbonat, asam sulfat encer, larutan hidrogen bromida 47%, kristal violet, dan aquades.

Alat-alat yang digunakan untuk memperoleh minyak jarak pagar terdiri dari oven dan kempa hidrolik. Pada proses epoksidasi diperlukan alat labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk, termometer, pemanas (*hot plate stirrer*), *spin bar*, gelas ukur, pipet volumetrik, erlenmeyer, dan gelas piala.

Metode

Proses Epoksidasi Minyak Jarak

Minyak jarak pagar dan asam asetat 99% dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Hidrogen peroksida (H₂O₂) 50% dan katalis H₂SO₄ encer 1% dimasukkan setetes demi setetes ke dalam labu leher tiga. Campuran dipanaskan selama 2 jam sambil diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik. Pengadukan dilakukan agar minyak terdispersi secara sempurna. Produk epoksidasi selanjutnya dinetralisasi untuk menghilangkan sisa asam dengan menggunakan larutan jenuh natrium hidrogen karbonat (NaHCO₃). Beberapa mililiter (ml) air suling ditambahkan untuk mencuci sisa asam. Campuran dimasukkan ke dalam labu pemisah dan dikocok, untuk memisahkan sisa air. Lapisan air yang berada di bagian bawah corong pisah dikeluarkan.

Pada penelitian ini dilakukan uji pengaruh suhu reaksi, rasio (nisbah) pereaksi, dan konsentrasi katalis (% v/v). Pada pembuatan epoksi minyak jarak pagar, suhu reaksi yang akan digunakan 53-87°C, rasio mol pereaksi (hidrogen peroksida : asam asetat) = 1 : 5,4-1 : 6,2, dan jumlah katalis (v/v) 0,5-1,84%. Analisis terhadap produk yang dihasilkan menggunakan bilangan oksiran, yaitu jumlah grup oksiran oksigen, dinyatakan dalam % (b/b).

Optimasi Peubah Proses Epoksidasi

Tahapan ini bertujuan untuk menguji keandalan model hubungan antara respon dan peubah-peubah proses serta untuk mengoptimasi respon pada proses produksi epoksi dari minyak jarak pagar skala laboratorium. Hasil yang diharapkan adalah mendapatkan suhu, jumlah katalis dan rasio mol pereaksi terbaik. Disain eksperimen dan analisis hasil optimasi peubah proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM) (Montgomery, 1998).

Penentuan Kinetika Reaksi Proses Epoksidasi

Tahap ini adalah penentuan kecepatan reaksi, parameter kinetika (konstanta kecepatan reaksi (k), faktor frekuensi tumbukan (A), dan energi aktivasi (E)) dan penentuan parameter termodinamika (ΔH dan ΔS) pada proses epoksidasi. Parameter kinetika reaksi didapatkan dengan cara mengolah data penelitian, yaitu perubahan bilangan oksiran pada setiap waktu. Kecepatan reaksi epoksidasi ini dinyatakan dengan konversi oksiran relatif sebagai fungsi waktu.

Perhitungan konversi relatif oksiran adalah sebagai berikut (Goud *et al.*, 2006):

$$\text{Konversi Oksiran Relatif} = X = \frac{OO_e}{OO_t} \dots\dots\dots 1)$$

OO_e : oksigen oksiran eksperimen

OO_t : oksigen oksiran suhu t.

Oksigen oksiran maksimum teoritis dihitung dari persamaan:

$$OO_t = \left\{ \left(\frac{IV_0}{A_1} \right) \left[100 + 100 \left(\frac{IV_0}{2A_1} \right) A_0 \right] \right\} \times A_0 \times 100 \dots\dots 2)$$

dimana A₁ (126,9) dan A₀ (16,0) adalah berat atom iod dan oksigen ; IV₀ adalah bilangan iod mula-mula sampel minyak.

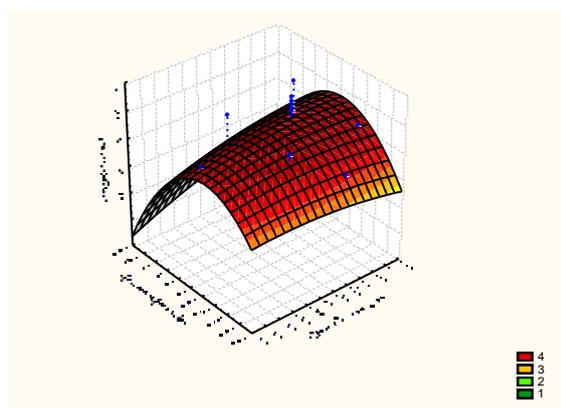
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sifat fisiko kimia asam lemak minyak jarak pagar adalah sebagai berikut: densitas = 0,92 g/ml; bilangan asam 3,97 (mg KOH/g); bilangan iod (g I₂ / 100 g) = 90,04; bilangan penyabunan (mg KOH/g) = 96.70; komposisi asam lemak terbesar adalah berasal dari komponen oleat C_{18:1} = 47,93%; linoleat C_{18:2} = 34,42%, hasil ini hampir sama dengan minyak nabati lain yang banyak digunakan untuk produksi epoksi ester komersial (Goud *et al.*, 2006).

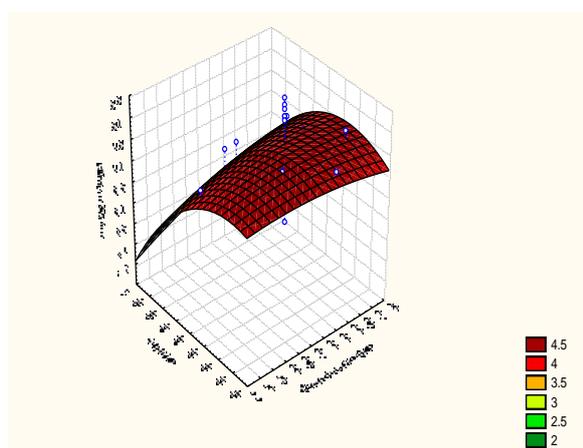
Optimasi dan Pengaruh Peubah-Peubah Proses terhadap Bilangan Oksiran

Grafik respon permukaan perolehan epoksi sebagai fungsi dari nisbah mol pereaksi (CH₃COOH : H₂O₂) dan konsentrasi katalis terlihat pada Gambar 1. Grafik respon permukaan perolehan epoksi sebagai fungsi dari nisbah mol pereaksi (CH₃COOH : H₂O₂) dan suhu seperti terlihat pada Gambar 2. Sedangkan grafik respon permukaan bilangan

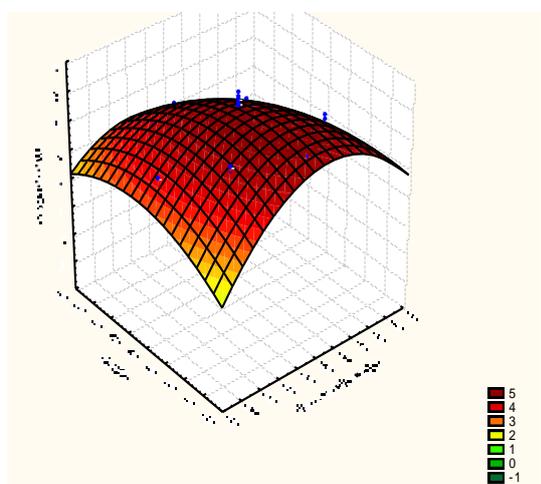
oksidasi epoksi sebagai fungsi konsentrasi katalis (%) dan suhu terlihat pada Gambar 3.



Gambar 1. Respon permukaan bilangan oksidasi epoksi sebagai fungsi dari nisbah mol pereaksi (x_1) dan konsentrasi katalis (x_2)



Gambar 2. Respon permukaan bilangan oksidasi epoksi sebagai fungsi dari nisbah mol pereaksi (x_1) dan suhu (x_3)



Gambar 3. Respon permukaan bilangan oksidasi epoksi sebagai fungsi dari konsentrasi katalis (x_1) dan suhu (x_3)

Pada Gambar 1, 2, dan 3 terlihat bahwa sampai dengan kondisi tertentu, semakin tinggi suhu, nisbah mol pereaksi, dan konsentrasi katalis akan

meningkatkan bilangan oksidasi dan selanjutnya akan mengalami penurunan. Konsentrasi pereaksi cukup berpengaruh pada pembentukan bilangan oksidasi, yaitu semakin besar konsentrasi zat pereaksi (asam asetat), kecepatan reaksi semakin meningkat. Hal ini karena semakin besar konsentrasi zat pereaksi maka frekuensi terjadinya tumbukan antara molekul-molekul yang bereaksi juga semakin besar (Gan *et al.*, 1992).

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa semakin besar rasio pereaksi, maka waktu yang diperlukan untuk memperoleh bilangan oksidasi yang tinggi juga lebih singkat. Selain berfungsi sebagai pereaksi, asam asetat juga dapat berfungsi sebagai katalis pada pembentukan asam perasetat hasil reaksi antara hidrogen peroksida dan asam asetat.

Pembentukan asam perasetat ditunjukkan melalui mekanisme sebagai berikut (Yadav dan Sato, 1997)



Asam perasetat diperlukan untuk menghantarkan oksigen aktif dari fase air ke fase minyak. Peningkatan konsentrasi asam asetat sampai dengan nilai tertentu dapat meningkatkan transfer oksigen aktif dari fase air ke fase minyak sehingga dapat meningkatkan oksidasi yang terbentuk.

Suhu reaksi cukup berpengaruh terhadap pembentukan bilangan oksidasi pada epoksi yang dihasilkan, semakin tinggi suhu reaksi, maka semakin besar pula nilai oksidasi yang diperoleh. Semakin besarnya nilai oksidasi ini disebabkan karena tenaga kinetis yang dimiliki oleh molekul-molekul zat pereaksi semakin besar. Dengan demikian, makin banyak molekul-molekul yang memiliki energi melebihi energi aktivasi, semakin banyak tumbukan antar molekul yang berlanjut dengan reaksi. Pada suhu yang melebihi suhu optimum pembentukan epoksi mengalami penurunan yang cukup signifikan, karena pada suhu tinggi dapat memicu terbukanya cincin oksidasi yang telah terbentuk menjadi polioliol, sehingga bilangan oksidasi akan mengalami penurunan dan ditandai dengan meningkatnya kekentalan.

Pada umumnya peningkatan konsentrasi katalis akan menghasilkan peningkatan bilangan oksidasi pada waktu reaksi yang lebih pendek. Konsentrasi asam sulfat akan mengurangi waktu reaksi dan menurunkan kemungkinan terjadinya pembukaan cincin oksidasi menjadi glikol (Goud *et al.*, 2006).

Pembentukan model ordo dua dari hasil penelitian menggunakan rancangan faktorial menunjukkan bahwa respon bilangan oksidasi yang dihasilkan akibat pengaruh perbandingan mol pereaksi, persen katalis, dan suhu berkisar 2,4-5,15% (persen oksigen oksidasi). Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa rasio mol pereaksi (x_1), konsentrasi katalis (%), dan suhu (x_3) berpengaruh nyata terhadap perolehan bilangan oksidasi, dalam bentuk model persamaan kuadrat dengan tingkat signifikansi 5

%. Model hubungan pengaruh x_1, x_2, x_3 terhadap bilangan oksiran (y) adalah sebagai berikut:

$$Y = 5,00 + 0,04x_1 - 0,33x_2 - 0,40x_3 - 0,24x_1^2 + 0,06x_1x_2 - 0,66x_2^2 + 0,03x_1x_3 - 0,35x_2x_3 - 0,22x_3^2 \dots\dots\dots 4)$$

$$R^2 = 91,59 \%$$

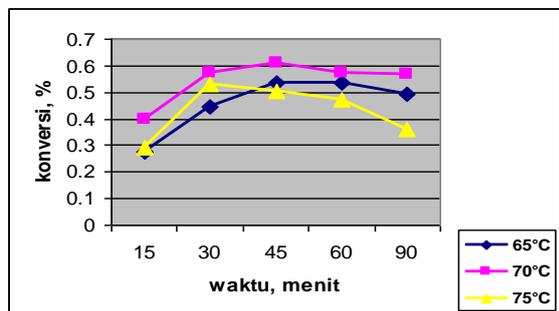
Hasil analisis kanonik menunjukkan nilai bilangan oksiran optimum (maksimum) adalah 5,1% yang terjadi pada suhu reaksi 70°C, konsentrasi katalis asam sulfat pekat 1% v/v, dan rasio pereaksi 1 : 5,9. Hasil uji validasi nilai optimum di laboratorium menghasilkan bilangan oksiran sebesar 4,9%.

Kinetika reaksi epoksidasi

Pada tahapan ini dilakukan penentuan persamaan laju reaksi epoksidasi (-ra), tetapan laju reaksi (k), faktor frekuensi tumbukan (A), energi aktivasi (Ea), dan konversi reaksi (x). Data yang dibutuhkan adalah data perubahan bilangan oksiran, fungsi waktu dan suhu pada kondisi operasi terbaik. Hasil percobaan dapat dilihat pada Tabel 1. Data bilangan oksiran hasil epoksidasi pada Tabel 1 diubah menjadi data konversi (x) untuk kondisi suhu proses 65, 70, dan 75°C, terlihat pada Gambar 4.

Tabel 1. Data bilangan oksiran pada percobaan kinetika reaksi epoksidasi

Waktu menit	Bilangan Oksiran		
	65°C	70°C	75°C
15	2,46	3,5	2,6
30	3,93	5,08	4,68
45	4,73	5,39	4,47
60	4,75	5,06	4,17
90	5,01	5,01	3,17



Gambar 4. Persen konversi pada reaksi epoksidasi

Pada kurva konversi pembentukan epoksi (Gambar 4) terlihat bahwa pembentukan epoksi sampai dengan waktu tertentu (30 menit) naik, selanjutnya turun. Hal ini disebabkan kesempatan molekul-molekul zat pereaksi untuk saling bertumbukan semakin luas seiring dengan bertambahnya waktu reaksi, sehingga diperoleh konversi minyak nabati yang semakin besar. Selanjutnya mengalami penurunan bilangan oksiran, karena epoksidasi merupakan reaksi bolak balik yang berpotensi untuk diikuti reaksi samping, sehingga epoksidasi sebaiknya

dilakukan sesingkat mungkin (Kirk dan Othmer, 1982).

Reaksi epoksidasi secara *in-situ* melalui 2 (dua) tahap proses :

- (i) Pembentukan asam perasetat dan
- (ii) Reaksi asam perasetat dengan ikatan rangkap rantai C

Jika tahap pertama merupakan kecepatan reaksi yang menentukan dan konsentrasi asam perasetat diasumsikan konstan selama reaksi, maka persamaan kecepatan reaksi menjadi (Gan *et al.*, 1992) :

$$\frac{d[Ep]}{dt} = k\{[H_2O_2]_0 - [EP]\} \cdot [RCOOH]_0 \dots\dots\dots 5)$$

Subskrip 0, menyatakan konsentrasi mula-mula ; EP menyatakan konsentrasi epoksi

Apabila persamaan di atas diintegrasikan, akan didapatkan persamaan laju reaksi epoksidasi sebagai berikut:

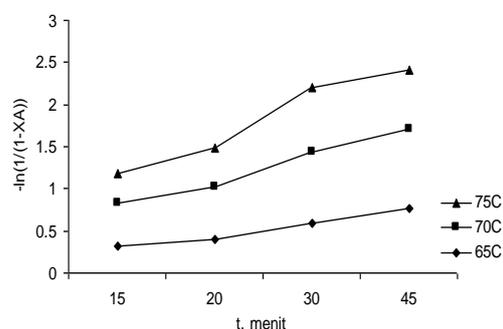
$$\ln\left(\frac{C_{B0}}{C_{B0} - C_E}\right) = k't \dots\dots\dots 6)$$

atau

$$(-\ln(1 - X_E)) = k't \dots\dots\dots 7)$$

Dengan menggunakan persamaan di atas, dibuat kurva hubungan $-\ln(1-X_E)$ vs t (Gambar 5).

Gambar 5 menunjukkan hubungan epoksi-dasi minyak jarak pagar secara *in situ* pada suhu yang berbeda-beda. Berdasarkan persamaan hubungan $-\ln(1-X_E)$ dan t pada persamaan (6), (7) dan Gambar 5, kurva merupakan garis lurus, tetapan laju reaksi diambil dari nilai kemiringan persamaan k'. Nilai tetapan laju reaksi epoksidasi dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 5. Hubungan $-\ln(1-X_E)$ vs t

Tabel 2. Hasil perhitungan nilai k (tetapan laju reaksi) epoksidasi

T,°C	k l/mol detik
65	12.7618197 x 10 ⁻⁶
70	5.1425892 x 10 ⁻⁶
75	17.1587122 x 10 ⁻⁶

Nilai tetapan laju reaksi (k) mendekati nilai k hasil percobaan epoksidasi minyak kedelai, kelapa sawit, dan minyak *mahua (Madhumica indica)* yaitu dengan perkalian 10^{-6} ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ det}^{-1}$) (Okieimen *et al.*, 2002).

Model kinetika reaksi epoksidasi berdasarkan perhitungan di atas adalah

$$r_{CE} = \frac{dC_E}{dt} = k(C_{B0} - C_E) \dots\dots\dots 8)$$

Keterangan :

C_E, C_{B0} : konsentrasi epoksi, H_2O_2

k : tetapan laju reaksi

Persamaan kecepatan reaksi ini merupakan persamaan linier dengan nilai konstanta kecepatan reaksi sebagai kemiringan garis tersebut. Nilai k dapat didefinisikan sebagai konstanta *Arrheinus*, yaitu:

$$k = Ae^{-E/RT} \dots\dots\dots 9)$$

Jika diubah dalam bentuk ln, menjadi

$$\ln k = \ln A - E/RT \dots\dots\dots 10)$$

Dari perhitungan dengan menggunakan data yang diperoleh di dapatkan nilai E/R dan nilai A sebagai berikut :

E = 6.92 kkal / mol K

A = 0.380383 l/mol detik

Energi aktivasi epoksidasi minyak jarak pagar adalah sebesar 6,92 kkal/mol K. Hasil ini bisa dibandingkan dengan nilai energi aktivasi lain pada percobaan dengan minyak nabati yang berbeda, yaitu sebesar 15,1 dan 18,3 kkal / mol (Goud *et al.*, 2006).

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Epoksidasi minyak jarak pagar secara *in situ* dengan menggunakan asam perasetat dilakukan pada suhu moderat 60-80°C. Pada suhu 70°C, nisbah mol pereaksi 1 : 5,9, dan konsentrasi katalis asam sulfat pekat 1% v/v, nilai bilangan oksiran optimum adalah

5,1%. Hasil uji validasi nilai optimum di laboratorium menghasilkan bilangan oksiran sebesar 4,9%. Pada kondisi di atas kondisi optimum, bilangan oksiran akan turun karena terjadi pembukaan cincin oksiran membentuk glikol. Besarnya tetapan laju reaksi epoksidasi minyak jarak pagar pada 70°C adalah sebesar $5,1425892 \times 10^{-6}$ l/mol detik. Dari data konversi relatif yang diperoleh pada berbagai variasi parameter reaksi, dapat disimpulkan bahwa memungkinkan untuk meningkatkan nilai tambah minyak jarak pagar menjadi epoksi.

Saran

Perlu dilakukan kajian lebih lanjut untuk mengetahui pengaruh katalis jenis lain pada reaksi epoksidasi ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Adhvaryu A. dan S.Z. Erhan 2002. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. *Journal Industrial Crops and Products* 15:244-254.
- Gan L.H., S.H. Goh, dan K.S. Ooi. 1992. Kinetics studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 69: 347-351.
- Goud V.V., A.V. Patwardhan, dan N.C. Pradhan. 2006. Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology* 97: 1365-1371.
- Kirk R.E. dan D.F. Othmer. 1982. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol 8-9. Third Edition. John Wiley and Sons : New York.
- Montgomery D.C., G.C. Runger, dan N.F. Hubele 1998. *Engineering Statistic*. Wiley. New York.
- Okieimen, F.E., O.I. Bakare, dan C.O. Okieimen. 2002. Studies on the epoxidation of rubber seed oil. *Ind. Crops Prod.* 15, 139-144.
- Yadav G.D. dan D.V. Satoskar. 1997. Kinetic of Epoxidation of Alkyl Ester of Undecylenic Acid Comparison of traditional Routes vs Ishii Venturello Chemistry.