

OPTIMASI SUHU DAN KONSENTRASI ASAM ASETAT PADA REAKSI EPOKSIDASI METIL ESTER MINYAK SAWIT

TEMPERATURE AND ACETIC ACID CONCENTRATION OPTIMIZATION IN THE EPOXIDATION REACTION OF PALM OIL METHYL ESTER

Edy Purwanto, Emma Savitri, dan Christopher Aditya Sivananda

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya
Jalan Raya Kalirungkut 60293 Surabaya, Telepon. (031)2981158, Faks. (031) 2981178
email: edypurwanto@ubaya.ac.id

ABSTRAK

Minyak nabati kaya akan kandungan asam lemak tak jenuh dari jenis asam oleat, linoleat, dan linolenat yang dapat dikonversi menjadi gugus senyawa epoksida. Minyak epoksida memiliki banyak kegunaan diantaranya sebagai plastisiser untuk memperbaiki fleksibilitas, elastisitas, dan stabilitas bahan karena pengaruh panas dan radiasi. Pada penelitian ini, minyak sawit dikonversi terlebih dahulu menjadi metil ester minyak sawit (MEMS) dan kemudian dilanjutkan reaksi epoksidasi menghasilkan metil ester minyak sawit terepoksidasi (MEMST). Metode response surface digunakan untuk optimasi dan mempelajari pengaruh suhu reaksi dan rasio mol MEMS/CH₃COOH terhadap konversi reaksi dan bilangan oxirane. Kondisi reaksi yang optimal ditunjukkan oleh kandungan gugus oxirane yang tinggi yaitu bilangan oxirane. Reaksi epoksidasi dilakukan di dalam reaktor batch menggunakan asam asetat sebagai senyawa pembawa oksigen. Central Composite Design (CCD) dengan dua variabel independent dan dua fungsi response digunakan untuk mempelajari pengaruh variabel input. Hasil penelitian menunjukkan konversi reaksi meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi dan rasio mol MEMS/CH₃COOH sebelum mencapai titik maksimum dan kemudian turun secara monoton. Kondisi reaksi epoksidasi yang optimal ditunjukkan oleh bilangan oxirane maksimum yang dicapai pada suhu reaksi 56,3°C and rasio mol MEMS/CH₃COOH adalah 1:0,43.

Kata kunci: epoksidasi, metil ester, minyak sawi, t oxirane

ABSTRACT

Vegetable oils are rich in content unsaturated fatty acid from the type of oleic acid, linoleic acid and linolenic acid that can be converted to epoxide groups. Epoxidized oil has many useful applications such as plastisizer to improve flexibility, elasticity and stability under the influence of heat and radiation. In this research, palm oil was converted first to become palm oil methyl ester (POME), followed by epoxidation reaction to produce epoxidized palm oil methyl ester (EPOME). Response surface method (RSM) was performed for optimization and to study the influence of reaction temperature and molar ratio POME/CH₃COOH on the conversion reaction and oxirane value. An optimal reactional condition was shown by high oxirane content which was in the form of oxirane counts/number. Epoxidation reaction was run in the batch reactor using acetic acid as an oxygen carrier. Central Composite Design (CCD) with two independent variables and two response function was utilized to investigate the effect of input variables. The result shows that reaction conversion increased with the rise of reaction temperature and molar ratio of POME/CH₃COOH before reaching the maximum point, and then it monotonously decreased. The optimal operating condition for epoxidation reaction was indicated by maximum oxirane value which could be reached by the reaction temperature of 56.3 °C and molar ratio POME/CH₃COOH of 1:0.43

Key words: epoxidation, methyl ester, oxirane, palm oil

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara penghasil minyak sawit terbesar di dunia dan banyak sekali produk turunan dari minyak sawit yang dapat menggantikan keberadaan minyak bumi. Produk hasil olahan minyak sawit diantaranya adalah pelumas biodegradable dan plastisiser. Asam lemak tak jenuh di dalam minyak sawit dapat dikonversi menjadi minyak epoksida yang dapat digunakan sebagai plasti-sizer untuk meningkatkan fleksibilitas, elastisitas dan stabilitas polimer terhadap panas dan radiasi sinar ultraviolet (Rubeena, 2008). Minyak hasil reaksi epoksidasida dapat digunakan sebagai pelumas suhu tinggi dan produk yang diperoleh dari pembukaan cincin oxirane dapat digunakan sebagai pelumas pada suhu rendah.

Pada sintesis metil ester minyak sawit terepoksidasida (MEMST) melalui reaksi epoksidasida, penentuan kondisi optimum pada pengaruh suhu reaksi dan konsentrasi asam asetat sebagai pembawa oksigen menjadi hal yang sangat penting karena menentukan kualitas dari produk minyak epoksida yang dihasilkan. Sehingga perlu dilakukan penelitian pengaruh suhu reaksi dan konsentrasi asam asetat pada reaksi epoksidasida terhadap konversi reaksi dan bila- ngan oxirane produk. Minyak sawit berasal dari tumbuhan *Elaeis guineensis* diperoleh dari ekstraksi bagian inti atau buah kelapa sawit. Asam lemak penyusun minyak sawit diantaranya adalah asam laurat, miristat, palmitat, stearat, oleat, dan linoleat. Komposisi asam lemak penyusun minyak sawit diberikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Kandungan minyak sawit

Asam lemak	Komposisi (%)
Palmitat (C16:0)	44,3
Stearat (C18:0)	4,3
Miristat (C14:0)	1,2
Oleat (C18:1)	39,3
Linoleat (C18:2)	10,0
Lain-lain	0,9

Sumber: Frank, 2002

Reaksi epoksidasida adalah reaksi asam peroxy organik dengan ikatan rangkap untuk membentuk gugus oxirane (Syawaluddin, 2009). Pada reaksi epoksidasida dibutuhkan suatu molekul pembawa oksigen yang berperan sebagai molekul radikal. Molekul pembawa oksigen berasal dari asam karboksilat yang telah bereaksi dengan peroksida. Reaksi epoksidasida biasanya dibantu oleh katalis asam untuk mempercepat waktu reaksi. Tujuan penelitian adalah, optimasi suhu dan konsentrasi asam asetat pada reaksi epoksidasida Metil ester minyak sawit.

METODE PENELITIAN

Pada penentuan jumlah percobaan pada variabel yang dikaji dapat dirancang menggunakan metode Central Composite Design (CCD). Jumlah percobaan yang dilakukan dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$2^k + 2k + n_0 \quad (1)$$

dimana: 2^k = factorial design

$2k$ = star point

k = jumlah variabel bebas

n_0 = jumlah pengulangan pada titik pusat

Nilai α dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \quad (2)$$

dimana: n = jumlah variabel percobaan

Pada penelitian ini digunakan 2 variabel maka nilai α adalah sebesar 1,414 sebagai dasar penentuan batas maksimum dan minimum pada rancangan percobaan, dengan menggunakan CCD, nilai aktual dirubah dalam nilai kode sesuai persamaan :

$$X_i = \frac{x_i - x_0}{\Delta x_i} \quad (3)$$

dimana: X_i = nilai kode variabel input

x_i = nilai aktual variabel input

x_0 = nilai aktual variabel input yang berada di titik pusat

Δx_i = interval nilai aktual variabel input

Dari hasil rancangan percobaan dengan metode CCD dapat dilakukan analisis statistik dengan metode response surface pada pengaruh dua variabel menggunakan persamaan:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

Dimana y adalah response; β_0 adalah konstanta;

β_1 dan β_2 adalah koefisien linier; β_{11} dan β_{22}

adalah koefisien kuadrat; β_{12} adalah koefisien interaksi. Rancangan percobaan dari penelitian ini ditunjukkan oleh Tabel 2.

Tabel 2. Rancangan percobaan reaksi epoksidasida

Variabel	Kode simbol	Range dan Level				
	X	-1,414	-1	0	1	1,414
Suhu (°C)	x1	45,86	50	60	70	74,14
Rasio mol	x2	1:0,36	1:0,4	1:0,5	1:0,6	1:0,64

Bentuk rancangan yang telah disusun berdasarkan Central Composite Design seperti ditunjukkan oleh Tabel 3

Tabel 3. Central Composite Design Reaksi Epoksidasi

No	Rasio mol MEMS:CH ₃ COOH	
	Suhu (°C) (X1)	(X2)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Prosedur Esterifikasi Minyak Sawit

Minyak sawit dicampur dengan metanol dan katalis NaOH di dalam reaktor gelas yang tercelup di dalam water bath sebagai pemanas. Perbandingan mol minyak terhadap metanol yang digunakan adalah 1:9 dan massa katalis NaOH yang digunakan adalah 5% dari berat minyak sawit. Reaktor dilengkapi dengan kondensor reflux, pengaduk dan termometer. Reaksi transesterifikasi dilakukan selama 1 jam pada suhu 60 °C. Setelah reaksi selesai, produk reaksi didinginkan dan dipisahkan di dalam corong pisah sehingga terbentuk lapisan atas sebagai metil ester minyak sawit (MEMS) dan lapisan bawah sebagai gliserin. Produk MEMS diambil dan dinetralkan dengan penambahan larutan HCl 4N sampai pH netral. MEMS kemudian dicuci dengan air panas untuk menghilangkan impurities yang terlarut dilanjutkan dengan proses dekantasi untuk memisahkan MEMS dengan air pencuci. Untuk memisahkan air yang masih terikut dalam MES dilakukan penambahan CaCl₂ dan kemudian disaring sehingga diperoleh MEMS yang bebas dari air.

Prosedur Epoksidasi MES

Sebelum dilakukan reaksi epoksidasi terlebih dahulu MEMS dianalisis bilangan iodine awal untuk penentuan konversi reaksi epoksidasi. Reaksi epoksidasi MEMS dilakukan di dalam reaktor yang terbuat dari labu leher tiga dengan cara memasukkan MEMS ke dalam labu leher tiga dan dilanjutkan dengan penambahan asam asetat sesuai dengan desain percobaan. Menambahkan H₂O₂ ke dalam reaktor dengan rasio MEMS:H₂O₂ sebesar 1:2 secara perlahan-lahan dan katalis H₂SO₄ sebesar 2% dari total berat asam asetat dan H₂O₂. Melakukan reaksi epoksidasi selama 4 jam pada suhu yang telah diten-

tukan berdasarkan rancangan percobaan yang sudah dibuat. Campuran produk reaksi dipisahkan di dalam corong pisah untuk memisahkan fase organik dan fase terlarut air. Fase organik yang sudah terpisah dicuci dengan air panas sampai cairan pencuci netral. Fase organik diperoleh merupakan metil ester minyak sawit terepoksidasi (MEMST) dan dianalisis bilangan iodine akhir serta bilangan oxirane.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Statistik

Model polynomial orde dua digunakan untuk menggambarkan data percobaan yang diperoleh pada persamaan berikut:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2$$

dimana Y_i (i = 1–2) adalah hasil response yang diamati, β₀ adalah konstanta, β₁ dan β₂ adalah koefisien linier, β₁₁ dan β₂₂ adalah koefisien kuadrat, dan β₁₂ adalah koefisien interaksi.

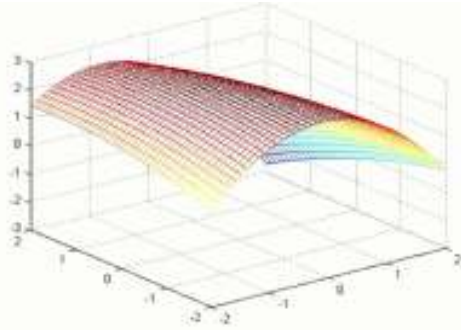
Optimasi dilakukan dengan mempelajari pengaruh suhu reaksi dan rasio mol MEMS/CH₃COOH terhadap hasil response yang diperoleh yaitu konversi reaksi dan bilangan oxirane. Suhu reaksi dan rasio mol MEMS/CH₃COOH diwakili dengan kode X₁ dan X₂, sedangkan untuk hasil response yaitu konversi reaksi dan bilangan oxirane masing-masing diwakili oleh kode Y₁ dan Y₂. Analisis statistik dilakukan dengan menggunakan program Microsoft Excel dan visualisasi menggunakan Matlab.

Hasil analisis response surface pada pengaruh suhu reaksi epoksidasi (Gamabr 1), (X₁) dan rasio mol MEMS/CH₃COOH (X₂) terhadap konversi reaksi (Y₁) dan dinyatakan sebagai persamaan Y₁ = 95,5270+13,8980+3,4984X₂-12,4551X₁₂-0,9995X₂₂-5,4281X₁X₂. Nilai R² dan signifikan F untuk persamaan ini masing-masing adalah 0,95 dan 0,00021 sehingga menunjukkan korelasi yang bagus. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi reaksi epoksidasi meningkat dengan bertambahnya rasio mol MEMS/CH₃COOH. Hal ini disebabkan karena asam asetat berperan sebagai molekul pembawa oksigen (Srikanta dkk, 2008) sehingga dengan semakin bertambahnya konsentrasi asam asetat maka laju pemutusan ikatan rangkap akan semakin cepat karena jumlah oksigen yang dibawa juga semakin besar. Sedangkan suhu reaksi berperan dalam peningkatan kecepatan reaksi dan difusifitas. Peningkatan laju reaksi dapat dilihat dari persamaan Arrhenius (Levenspiel, 1999):

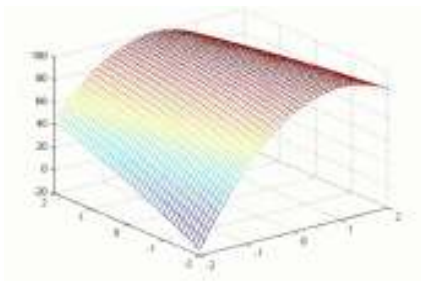
$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Dari persamaan Arrhenius di atas dapat dijelaskan apabila nilai suhu reaksi dinaikkan, maka laju reaksi akan semakin meningkat karena semakin besar nilai k. Hasil yang sama diperoleh pada penelitian yang

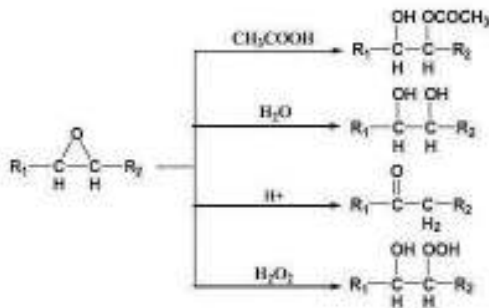
dilakukan oleh Chuansang dkk (2007) yaitu laju reaksi meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi epoksidasi.



Gambar 1. Pengaruh suhu (X_1) dan rasio mol (X_2) terhadap konversi reaksi



Gambar 2. Pengaruh suhu (X_1) dan rasio mol (X_2) terhadap bilangan oxirane



Gambar 3. Reaksi pembukaan cincin oxirane

Hasil analisis response surface untuk pengaruh suhu reaksi (X_1) dan rasio mol MEMS/ CH_3COOH (X_2) terhadap bilangan oxirane dan diwakili oleh persamaan $Y_2 = 2,5365 - 0,6105X_1 - 0,1869X_2 - 0,6273X_1^2 - 0,0806X_2^2 - 0,2172X_1X_2$. Nilai R^2 dan signifikansi F untuk persamaan ini masing-masing adalah 0,91 dan 0,00178 sehingga menunjukkan korelasi yang bagus dan signifikan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kandungan gugus oxirane (bilangan oxirane) meningkat dengan bertambahnya suhu reaksi dan rasio mol MES/ CH_3COOH kemudian mencapai titik maksimum dan monoton turun. Hal ini dapat disebabkan karena setelah mencapai

titik maksimum terdapat kemungkinan adanya reaksi antara gugus oxirane dengan reaktan (asam perasetat dan hi-drogen peroksida) yang mengakibatkan kandungan

oxirane yang telah terbentuk menjadi berkurang (Petrovic dkk, 2002). Kemungkinan reaksi samping yang terjadi pada reaksi epoksidasi dapat ditunjukkan seperti pada Gambar 3. Gugus oxirane memiliki tingkat reaktifitas yang tinggi dan cincin oxirane mudah terbuka baik dalam suasana asam ataupun basa (Yahdiana, 2011). Oleh karena itu, produk samping dari reaksi pembukaan gugus oxirane memiliki banyak produk samping.

Variabel operasi penelitian yang memberikan pengaruh signifikan terhadap kandungan gugus oxirane adalah suhu reaksi yaitu bilangan oxirane merupakan fungsi kuadrat dari suhu reaksi epoksidasi. Terlihat bahwa kurva (Gambar 2) untuk pengaruh suhu reaksi lebih curam apabila dibandingkan dengan rasio mol MEMS/ CH_3COOH .

Kondisi optimal pada reaksi epoksidasi metil ester minyak sawit digunakan parameter bilangan oxirane yang tertinggi dengan cara melakukan partial derivatif terhadap persamaan bilangan oxirane (Y_2) yaitu diturunkan terhadap X_1 dan X_2 sehingga didapat titik optimal terletak pada kode $X_1 = -0,3729$ dan $X_2 = -0,6570$. Nilai kode X_1 dan X_2 perlu diubah kembali ke nilai aktual untuk mengetahui kondisi operasi sebenarnya pada reaksi epoksidasi sehingga diperoleh kondisi reaksi yang optimum pada reaksi epoksidasi MEMS adalah suhu reaksi $56,3^\circ\text{C}$ dan rasio mol MEMS terhadap asam asetat sebesar 1:0,43.

SIMPULAN

Minyak epoksida dapat disintesa dari metil ester minyak sawit (MEMS) melalui reaksi epoksidasi. Konversi reaksi epoksidasi meningkat dengan bertambahnya rasio mol EMS/ CH_3COOH dan suhu reaksi. Suhu reaksi memberikan pengaruh yang lebih signifikan terhadap konversi reaksi epoksidasi. Bilangan oxirane meningkat dengan bertambahnya suhu reaksi dan rasio mol EMS/ CH_3COOH sebelum mencapai titik maksimum dan kemudian monoton turun. Kondisi optimum pada reaksi epoksidasi MEMS adalah rasio mol MEMS-/ $\text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 0,43$ dan suhu reaksi $56,3^\circ\text{C}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Chuanshang C, Honghai D, Rongsheng C. (2007). "Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils". *Eur. J. Lipid Sci. Technology* 110, 341-346.
- Frank GD. (2002). "Vegetable Oils in Food Technology". Blackwell Publishing.

- Jon VG. (2005). "*Biodiesel processing and production*". Fuel Processing Technology 86, 1097-1107.
- Levenspiel O. (1999). "*Chemical Reaction Engineering*". John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Petrovic ZS, Zlatanovic A, Lava CC, & Sinadinovic-Fiser S. (2002). "*Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids—kinetics and side reactions*". European Journal of Lipid Science and Technology 104, 293-299.
- Purwanto E, Fatmawati A, Setyoprato P, Junedi, & Rosmiati M. (2006). "*Influence of epoxidation reaction period and temperature on the quality of polyol synthesized from soybean oil*". Proceedings of the 13th Regional Symposium on Chemical Engineering 2006 Advanced in Chemical Engineering and Biomolecular Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, pp. 277-279.
- resin". Journal of the American Oil Chemists' Society 85, 887-896.
- Srikanta D, Anand VP, Vaibhav VG, Narayan CP. (2008). "*Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids*". Bioresource Technology 99, 3737-3744.
- Syawaluddin N. (2009). "Pembuatan senyawa epoksi dari metil ester asam lemak sawit destilat menggunakan katalis amberlite". MT, Thesis, Universitas Sumatera Utara.
- Yahdiana H. (2011). "Eter dan Epoksida". Tersedia <http://staff.ui.ac.id/internal/131882471/material/Eter.pdf>.
- Rubeena M, Narayan CP, Vaibhav VG, & Ajay KD, (2008). "*Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange*

