

PENGARUH RASIO MOL PEROKSIDA DAN PERSENTASE KATALIS PADA EPOKSIDASI METIL OLEAT DENGAN KATALIS PADAT

Herry Purnama¹, Tri Yogo Wibowo², Novita Widiana¹, Kiswari Diah Puspita¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Surakarta

Jl. A. Yani Tromol Pos 1 Pabelan Kartasura Surakarta 57102 Telp. (0271) 717417 ext. 224

²Pusat Teknologi Agroindustri, Badan Pengkajian Penerapan dan Teknologi

Jl. MH. Thamrin 8 Jakarta 10340

Email: hp269@ums.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan penelitian pengaruh rasio mol peroksida dan persentase katalis pada epoksidasi metil oleat dengan katalis padat. Penelitian bertujuan untuk membuat plasticizer yang ramah lingkungan dan mengetahui perbandingan normalitas H_2O_2 dan persen katalis pada proses epoksidasi metil oleat dengan katalis padat (amberlite). Variabel yang digunakan dalam penelitian adalah (1) Variabel tetap, yang meliputi mol metil oleat, normalitas asam asetat, waktu, suhu, kecepatan pengadukan, dan volume asam asetat, cyclohexane, Wijs, KI, aquades (2) Variabel berubah, yang meliputi (a) normalitas H_2O_2 (1,3 N; 1,5 N; 1,7 N; 1,9 N), dan (b) prosentase katalis padat (5%, 10%, 20%, 30%). Tahapan penelitian meliputi proses epoksidasi, penentuan bilangan oksiran, penentuan bilangan oksidasi, dan proses pencucian. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat ditarik kesimpulan bahwa (1) Metil oleat dapat diepoksidasi dengan baik melalui proses in-situ dalam pembuatan plasticizer, (2) Perbedaan konsentrasi H_2O_2 dan persen katalis mempengaruhi terhadap bilangan oksiran pada senyawa epoksi yang dihasilkan, dan (3) Konsentrasi H_2O_2 1,9 N dan 5% katalis merupakan perbandingan yang paling bagus untuk senyawa epoksi yang dihasilkan.

Kata kunci: epoksidasi; metil oleat; peroksida; amberlite

Pendahuluan

Tidak dapat dipungkiri bila manusia tidak dapat lepas dari konsumsi plastik. Di Indonesia, konsumsi plastik mencapai 2,8 juta ton. Untuk tahun ini konsumsi plastik di Indonesia diperkirakan naik sekitar 5-6% seiring pertumbuhan ekonomi. Hal ini akan berpengaruh pada penggunaan bahan baku plastik secara berlebihan. Jika penggunaan plastik secara berlebihan, maka akan menjadi sumber pencemaran lingkungan. Untuk mencegah pencemaran lingkungan dibutuhkan jenis plastik atau polimer yang dapat *direct cycle* atau diolah kembali. Hal ini telah diterapkan oleh pemerintah Australia, UK, dan Amerika Utara bahwa semua jenis polimer seperti botol plastik, kantong plastik, dan *food packaging* harus berbahan baku dari bahan *recyclable* atau *biodegradable*.

Salah satu kemajuan teknologi yaitu penemuan material baru plastik, serta plasticizer yang sangat bermanfaat dalam kehidupan masyarakat saat ini. *Plasticizer* merupakan senyawa adiktif yang ditambahkan kepada polimer untuk menambah fleksibilitas dan *workability*-nya. *Plasticizer* dapat diaplikasikan terutama pada vinil resin seperti polivinil klorida (PVC). Di antara 300 jenis *plasticizer* yang telah dikembangkan yaitu DOP (*diocetyl phthalate*) yang sering digunakan. Konsumsi DOP pada industri PVC mencapai 50-70% dari total *plasticizer*.

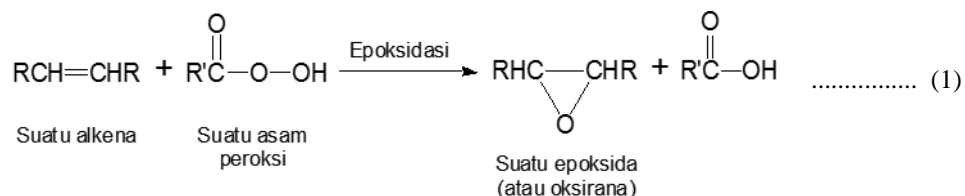
Namun demikian, pemakaian DOP sebagai *plasticizer* PVC, terutama yang diaplikasikan seperti *food-drug packaging* atau mainan anak-anak mulai sering kali sebagai permasalahan disebabkan oleh adanya migrasi senyawa aromatik tersebut dari PVC dalam jumlah yang cukup besar dan dapat membahayakan bagi masyarakat banyak yaitu timbulnya sel kanker. Saat ini diupayakan bahan *plasticizer* pengganti DOP dari turunan minyak sawit yang ramah lingkungan.

Berdasarkan uraian di atas, dapat dicari bahan baku alternatif yang dapat diperbaharui dan memiliki sifat *degradable*. Salah satu bahan baku alternatif yang diteliti yaitu epoksidasi metil oleat dengan katalis padat.

Penelitian ini bertujuan untuk membuat plasticizer yang ramah lingkungan dan mengetahui perbandingan normalitas H_2O_2 dan persen katalis pada proses epoksidasi metil oleat dengan katalis padat. Dengan penelitian ini diharapkan dapat diproduksi plasticizer yang ramah lingkungan, dapat diketahui perbandingan konsentrasi H_2O_2 dan persentase katalis pada proses epoksidasi metil oleat dengan katalis padat.

Epoksidasi

Epoksida merupakan eter siklik dengan cincin tiga anggota. Dalam tatanama IUPAC, epoksida disebut oksirana. Reaksi epoksidasi yaitu suatu reaksi oksidasi ikatan rangkap dalam minyak oleh oksigen aktif yang membentuk senyawa epoksida. Metode yang sering digunakan untuk mensintesa epoksida adalah reaksi dari suatu alkena dengan suatu asam peroksi organik, yaitu suatu proses yang disebut epoksidasi.



Epoksidasi merupakan suatu proses yang mengubah minyak sayur menjadi resin epoksidasi polimer (Goud et al, 2006). Epoksidasi juga dapat didefinisikan sebagai reaksi pembentukan gugus oksiran dengan proses oksidasi ikatan rangkap yang terdapat pada metil ester menggunakan oksidasi peroksi asam asetat dan katalis (Sinaga, 2007). Berikut merupakan jenis-jenis proses epoksidasi:

1. Epoksidasi *in situ* dengan *peroxyacetic* atau *peroxyformic acid*
Epoksidasi *in situ* dengan *peroxyacetic* atau *peroxyformic acid* menunjukkan tingginya konversi ke bilangan oksiran (Dinda et al, 2008). Proses epoksidasi *in situ* ini banyak digunakan di laboratorium dan industri. Epoksidasi ini menggunakan katalis yang bersifat asam seperti H_3SO_4 , H_2SO_4 , dan enzim. Akan tetapi katalis yang sering digunakan adalah resin penukar ion atau *acidic ion exchange resin* (AIER) (Mungroo et al, 2008).
2. Epoksidasi dengan molekul oksigen (*molecular oxygen*)
Epoksidasi dengan molekul oksigen menggunakan perak sebagai katalis untuk epoksidasi heterogen. Akan tetapi epoksidasi ini mempunyai kekurangan yaitu prosesnya sangat lambat pada konversi ikatan ganda. Epoksidasi ini jika digunakan pada epoksidasi minyak sayur tidak efektif karena akan mengarah pada degradasi minyak untuk senyawa volatil seperti keton dan aldehid yang mempunyai rantai pendek asam *dicarboxylic*. Metode sangat tidak efektif jika digunakan pada epoksidasi minyak sayur. Meskipun demikian epoksidasi dengan molekul oksigen efektif digunakan pada substansi etilen yang simple dan juga epoksidasi ini menggunakan O_2 sebagai pengoksidasi yang ramah lingkungan dan murah (Goud, 2006).
3. Epoksidasi dengan katalis peroksida organik dan anorganik
Epoksidasi ini menggunakan transisi katalis logam. Katalis yang sering digunakan adalah nitril hidrogen peroksida dan katalis ini termasuk katalis anorganik.
4. Epoksidasi dengan *halohydrines*
Epoksidasi dengan *halohydrines* ini menggunakan *hypohalous acid* (HOX) dan garam sebagai reagen pada epoksidasi olefin dengan elektron rangkap dua. Epoksidasi dengan *halohydrines* ini tidak ramah lingkungan.

Proses epoksidasi dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu: (1) Katalis. Pengaruh katalis pada proses epoksidasi metil oleat penbanding lurus dengan luas permukaan katalis. Semakin besar konsentrasi katalis maka semakin banyak ikatan ganda yang akan diubah menjadi epoksi (Cooney, 2009). (2) Suhu. Pengaruh suhu atau temperatur ini sangat penting dalam proses epoksidasi karena suhu juga menentukan besar tidaknya jumlah oksiran. Jika semakin tinggi suhu pada waktu proses epoksidasi maka kecepatan reaksi konversi oksiran akan meningkat (Goud et al, 2006). (3) Kecepatan pengadukan. Pengaruh kecepatan pengadukan menentukan prosentase bilangan oksiran hasil epoksidasi metil oleat (Goud, 2006). Semakin cepat proses pengadukan maka semakin besar pula prosentase bilangan oksirannya. (4) Konsentrasi reaktan. Semakin besar konsentrasinya maka semakin besar pula bilangan oksiran yang dihasilkan. Besarnya konsentrasi juga dapat membantu mempercepat terjadinya tumbukan antar molekul-molekul

Metodologi

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Teknologi Argo (LTA) Puspitek Serpong. Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah metil oleat ($\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$), asam asetat, hidrogen peroksida, sodium bikarbonat, dan katalis padat IR-120 (amberlite).

Metil oleat merupakan asam lemak tidak jenuh yang dapat ditemukan pada tumbuhan serta hewan. Metil oleat mempunyai satu ikatan rangkap di antara karbon, yaitu pada C9-C10. Asam oleat adalah asam lemak tak jenuh terbanyak yang terkandung dalam kelapa sawit. Asam oleat mempunyai sifat fisik cairan berminyak, berbau lemak,, tidak larut dalam air, serta mempunyai titik leleh pada suhu 13°C dan titik didih 360°C .

IR-120 atau amberlite ini merupakan *acidic ion exchange resin* (AIER) yang berupa butiran yang berwarna kuning. Suhu maksimum untuk penggunaan katalis ini adalah 121°C. Penambahan katalis ini pada proses epoksidasi metil oleat hanya 5-25% saja (Cooney, 2009). Gambar berikut menunjukkan wujud dari amberlite (IR-20).



Gambar 1. Katalis padat IR-120 (amberlite)

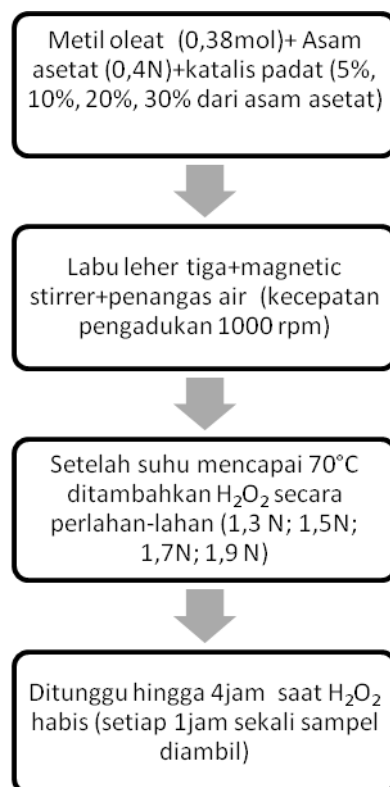
Variabel yang digunakan dalam penelitian adalah (1) Variabel tetap, yang meliputi (a) mol metil oleat (0,38 mol), (b) normalitas asam asetat (0,4 N), (c) waktu (4jam), (d) suhu 70 °C, (e) kecepatan pengadukan 1000 rpm, dan (f) volume asam asetat, cyclohexane, Wijs, KI, aquadest (10ml, 10ml, 25ml, 10ml, 50ml); (2) Variabel berubah, yang meliputi (a) normalitas H₂O₂ (1,3 N; 1,5 N; 1,7 N; 1,9 N), dan (b) prosentase katalis padat (5%, 10%, 20%, 30%).

Penelitian ini mempunyai beberapa tahapan seperti berikut:

1. Proses epoksidasi

Reaksi epoksidasi dilakukan di dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk (*magnetic stirrer*), termometer, dan penangas air. Setelah itu memasukkan 100 gr metil oleat, amberlite 20%, asam asetat 24 gr ke dalam labu leher tiga dan diaduk dengan kecepatan pengadukan 1000 rpm. Kemudian dipanaskan hingga suhu 70°C jika sudah mencapai suhu tersebut, maka H₂O₂ dimasukkan secara perlahan-lahan. Untuk yang pertama menggunakan perbandingan ratio mol H₂O₂ 1,3 N. Setelah H₂O₂ habis tunggu hingga 4 jam namun setiap selang 1 jam sampel diambil.

Proses oksidasi metil oleat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2. Proses oksidasi metil oleat

2. Analisa bilangan oksiran

Pembentukan gugus oksiran dapat direduksi dengan menggunakan kurang dari satu mol asam organik untuk setiap mol asam lemak tak jenuh (Kirk dan Othmer, 1982). Reaksi pembentukan gugus oksiran dimana senyawa olefin atau ikatan rangkap pada ester asam lemak tak jenuh akan pecah menjadi ester siklik segitiga disebut oksiran.

Setelah 1 jam pertama sampel diambil dan dimasukkan ke dalam *spectrafuge* selama 3 menit. Kemudian sampel tersebut diambil 0,49 gr setelah itu ditambahkan asam asetat glasial sebanyak 10 ml dan 1 tetes indikator *crystal violet*. Standardisasi dengan HBr hingga berubah warna. Langkah tersebut dilakukan 2 kali.

Penentuan bilangan oksiran ditentukan dengan persamaan:

$$\text{Bilangan oksiran} = (\text{volume HBr} \times N \text{ HBr} \times 1,6) / (\text{berat sampel}) \dots\dots\dots (2)$$

3. Analisa bilangan iod

Bilangan iod merupakan parameter suatu minyak atau lemak yang dinyatakan dalam perbandingan besarnya iod yang diserap per 100 gr sampel. Uji bilangan iod dapat diaplikasikan pada trigliserida dan asam bebas lemak jenuh yang terhidrogenasi. Semakin besar bilangan iod, maka semakin banyak ikatan rangkap pada minyak sehingga kadar oksirannya tinggi.

Analisis iodin dilakukan dengan mengambil 0,49 gr sampel yang ditambahkan *cyclohexane* 10 ml dan 25 ml Wijs, lalu dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditutup. Setelah itu disimpan dalam lemari hingga 30 menit. Kemudian menambahkan 10 ml KI dan aquades sebanyak 50 ml. Standardisasi dengan tio sulfat hingga warnanya menjadinya kuning. Setelah berubah warna sampel tersebut ditambahkan indikator pati yang kemudian dititrasi kembali hingga warnanya pudar. Proses tersebut dilakukan hingga 2 kali.

Penentuan bilangan iodin sesuai persamaan berikut:

$$\text{Bilangan iod} = ((\text{volume blangko} - \text{volume tio}) \times 12,69 \times N \text{ tio}) / (\text{berat sampel}) \dots\dots\dots (3)$$

4. Proses pencucian

Setelah berjalan selama 4 jam proses dihentikan. Hasil epoksidasi yang terbentuk didinginkan hingga mencapai suhu kamar. Kemudian hasil epoksidasi tersebut dipisahkan antara katalis, air, dan epoksi. Katalis yang tersaring dikeringkan dan air yang sudah dipisahkan dari epoksi dibuang. Hasil epoksi yang terbentuk ditambahkan 5gr NaHCO₃ kemudian diaduk menggunakan stirrer selama 24 jam. Setelah 24 jam epoksi dilakukan analisis oksiran dan iodin.

Hasil dan Pembahasan

Proses epoksidasi metil oleat dengan katalis padat digunakan untuk menghasilkan epoksidasi metil oleat yang dapat dimanfaatkan sebagai plasticizer. Untuk mendapatkan hasil epoksidasi yang optimum maka menggunakan variabel-variabel yang bervariasi. Pada penelitian epoksidasi metil oleat dengan katalis padat ini menggunakan variasi variabel Konsentrasi H₂O₂ (1,3 N; 1,5 N; 1,7 N; 1,9 N) dan variabel persen katalis (5%, 10%, 20%, 30%).

1. Pengaruh Perbandingan Konsentrasi H₂O₂ terhadap Hasil Epoksidasi Metil Oleat

Penelitian ini mempunyai variasi pada konsentrasi H₂O₂ (1,3 N; 1,5 N; 1,7 N; 1,9 N) dan variabel tetap suhu (70 °C), waktu (4 jam), kecepatan pengadukan (1000 rpm), mol metil oleat (0,38 mol), normalitas asam asetat (0,4 N), volume asam asetat (10ml), *cyclohexane* (10ml), Wijs (25ml), KI (10ml), aquadest (50ml) dengan menggunakan persen katalis sebesar 20% yang menghasilkan tabel seperti di bawah ini:

Tabel 1. Hasil epoksidasi metil oleat dengan perbandingan konsentrasi H₂O₂ sebelum pencucian

Jam ke	Bilangan oksiran (%)			
	1,3 N	1,5 N	1,7 N	1,9 N
1	3,297	3,706	3,706	3,350
2	4,353	4,317	4,317	3,904
3	2,980	3,713	3,713	4,648

Tabel 2. Hasil epoksidasi metil oleat dengan perbandingan konsentrasi H₂O₂ setelah pencucian

H ₂ O ₂ (N)	Bilangan oksiran
1,3	4,363
1,5	3,886
1,7	4,023
1,9	4,014

Kecepatan pembukaan rantai epoksi 9,10-epoksi stearat asam oleat terepoksidasi berlangsung 1% /jam pada 25°C dan 100% per 1-4 jam pada suhu 65-100 °C (Kirk dan Othmer, 1982). Dari pernyataan tersebut maka bilangan oksiran terbesar dihasilkan pada perbandingan H₂O₂ 1,9 N yaitu sebesar 4,648%. Hal ini mendasari bahwa perbandingan H₂O₂ 1,9 N merupakan hasil epoksidasi metil oleat yang terbaik.

Dari data yang pada Tabel 1 terlihat bahwa besarnya konsentrasi peroksida cukup berpengaruh terhadap pembentukan bilangan oksiran. Semakin besar konsentrasi hidrogen peroksida, maka semakin besar pula bilangan oksiran yang dihasilkan. Besarnya konsentrasi peroksida dapat membantu mempercepat terjadinya tumbukan antara molekul-molekul yang bereaksi.

2. Pengaruh Perbandingan Persen Katalis terhadap Hasil Epoksidasi Metil Oleat

Setelah didapat hasil epoksidasi metil oleat yang terbaik dari perbandingan konsentrasi H₂O₂ maka hasil tersebut dijadikan sebagai variabel tetap untuk perbandingan persen katalis (5%, 10%, 20%, 30%) dengan menggunakan suhu (70°C), waktu (4 jam), kecepatan pengadukan (1000 rpm), mol metil oleat (0,38 mol), normalitas asam asetat (0,4 N), volume asam asetat (10ml), cyclohexane (10ml), Wijs (25ml), KI (10ml), aquadest (50ml) dan menghasilkan data seperti di bawah ini:

Tabel 3. Hasil epoksidasi metil oleat dengan perbandingan persen katalis sebelum pencucian

Jam ke	Bilangan Oksiran (%)			
	5%	10%	20%	30%
1	2,906	2,195	2,033	3,440
2	4,432	2,509	3,473	4,474
3	5,547	2,760	5,246	4,988
4	5,619	2,949	5,422	3,440

Tabel 4. Hasil epoksidasi metil oleat dengan perbandingan persen katalis setelah pencucian

Katalis (%)	Oksiran (%)
5	4,960
10	2,090
20	5,304
30	4,450

Dari Tabel 3 diperoleh hasil epoksidasi metil oleat yang paling baik yaitu pada perbandingan persen katalis 5% dengan bilangan oksiran sebesar 5,619%. Pengaruh katalis pada proses epoksidasi metil oleat berbanding lurus dengan luas permukaan katalis. Semakin besar konsentrasi katalis, maka semakin banyak ikatan ganda yang akan diubah menjadi epoksi (Cooney, 2009), namun demikian pada penelitian ini tidak diperoleh hasil seperti teori yang dikemukakan. Ketidakteraturan data yang diperoleh seiring penambahan konsentrasi katalis padat menunjukkan adanya kemungkinan mekanisme lain dalam reaksi epoksidasi.

Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Metil oleat dapat diepoksidasi dengan baik melalui proses in-situ dalam pembuatan plasticizer.
2. Perbedaan konsentrasi H₂O₂ dan persen katalis mempengaruhi terhadap bilangan oksiran pada senyawa epoksi yang dihasilkan.
3. Konsentrasi H₂O₂ 1,9 N dan 5% katalis merupakan perbandingan yang paling bagus untuk senyawa epoksi yang dihasilkan.

Daftar Pustaka

- Cooney, Tyson, 2009, *Epoxidised Resins from Natrural Renewable Resources*, University of Southern Queensland
- Goud, V.V., Patwardhan, A.V., and Pradhan N.C., 2006, *Studies on the Epoxidation of Mahua Oil (Madhumica Indica) by Hydrogen Peroxide*, Bioresour Technol
- Green, A dan Catizone, 2009, *Helping Wean the Chemicals Industry off Crude Oil*, CSRI media release
- Kirk, R.E. dan Othmer, D.F., 1982, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 8-9 Third Edition, John Wiley and Sons. New York
- Mungroo, Pardhan, N.C., Goud VV, and Dalai, A.K., 2008, *Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchanger Resin*, J Am Chem Soc
- Sinaga, Mersi, 2007, *Pengaruh Katalis H₂SO₄ pada Reaksi Epoksidasi Metil Ester PFAD (Palm Fatty Acid Distilate)*, Universitas Sumatera Utara
- Williams, C.K., 2008, *Polymer from Renewable Resources: A perspective for a Special Issue of Polymer Review*, Polymer Reviews