

TINJAUAN TERMODINAMIKA DAN KESETIMBANGAN KIMIA DALAM HUBUNGAN PERUBAHAN SUHU TERHADAP KONVERSI REAKSI EPOKSIDASI ASAM OLEAT BERBASIS SAWIT

Maisaroh^{1,*}, Wahyu Purwanto²

^{1,2} Pusat Teknologi Agroindustri, Kedepuitan Teknologi Agroindustri dan Bioteknologi, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT) Gedung 610 LAPTIAB, Kawasan PUSPIPTEK, Serpong, Tangerang Selatan 15314

*maisaroh@bppt.go.id

ABSTRAK

Termodinamika adalah suatu tool yang sangat berguna dalam memahami kesetimbangan kimia yang terjadi secara alami. Energi Bebas Gibbs adalah salah satu dari parameter termodinamika yang menyatakan apakah kelangsungan suatu reaksi terjadi secara spontan atau tidak spontan. Komposisi setimbang reaksi ditentukan oleh ΔG° dan K . Nilai G akan berubah seiring dengan perubahan komposisi kimia reaktan menjadi produk. Kesetimbangan reaksi atau pergeseran reaksi kimia antara lain dipengaruhi oleh suhu reaksi. Epoksidasi asam oleat merupakan reaksi eksotermis reversible. Pada reaksi eksotermis *reversible*, bila suhu dinaikkan (T_2 lebih besar dari T_1), maka nilai K akan menurun (K_2 lebih kecil dari K_1) sehingga X_2 lebih kecil dari X_1 . Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui hubungan antara perubahan suhu terhadap konversi reaksi ditinjau secara termodinamika dan kesetimbangan kimia. Metode penelitian ini menggunakan metode reaksi epoksidasi dalam suatu sistem katalis padat. Epoksidasi asam oleat dengan asam performat yang dibentuk secara *in situ* dalam suatu sistem reaksi katalis padat. Pengolahan data dilakukan berdasarkan hasil analisa bilangan iodin pada produk epoksi asam oleat. Konversi maksimum terjadi pada suhu reaksi 65°C. Berdasarkan tinjauan termodinamika dan kesetimbangan kimia, pengaruh suhu reaksi terhadap konversi epoksidasi asam oleat sesuai dengan persamaan Van't Hoff dan prinsip Le Chatelier.

Kata kunci: Termodinamika, Kesetimbangan kimia, Konversi reaksi, Epoksidasi

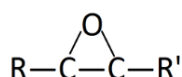
ABSTRACT

Thermodynamics is a useful tool in order to understand chemical equilibrium. Free energy Gibbs is one of thermodynamic parameters that indicates whether a chemical reaction occurs spontaneously or not. The equilibrium composition of reaction is determined by G and K . The value of G changes in accordance with the change of the composition of reactants into products. The reaction equilibrium or chemical reaction shift is affected by temperature of the reaction. Epoxidation of oleic acid is a reversible exothermic reaction. In such a reaction if the temperature of the reaction is raised ($T_2 > T_1$), the K value will decrease ($K_2 < K_1$) so that X_2 become less than X_1 ($X_2 < X_1$). This research is to learn the effects of temperature of the reaction to the conversion in term of thermodynamics and chemical equilibrium. In this research, an epoxidation reaction in solid state catalyst system was used. Epoxidation of oleic acid with performic acid which was generated in situ was carried out with mole ratio of oleic acid : formic acid: hydrogen peroxide. Data processing was done based on iodine value of the product i.e. epoxidized oleic acid. The maximum conversion occurs at a reaction temperature of 65°C. The results show that in term of thermodynamics and chemical equilibrium, the effects of temperature of the reaction to the conversion of oleic acid into epoxidized oleic acid in accordance with Van't Hoff equation and le Chatelier principles.

Keywords: Thermodynamics, Chemical equilibrium, Conversion of reactions, Epoxidation

1. PENDAHULUAN

Epoksidasi adalah reaksi pembentukan gugus oksiran atau epoksida, yaitu reaksi antara ikatan rangkap olefin maupun aromatik dengan asam peroksida (Okieimen dkk., 2002). Epoksida terjadi ketika eter siklik terbentuk pada inti ikatan tidak jenuh ($C=C$) etilena yang terletak di sepanjang rantai asam lemak dengan penambahan atom oksigen (Turco, 2012). Sudut ikatan sekitar 60° , membuat cincin bertegangan tinggi dan sangat reaktif (Mungroo dkk., 2008). Secara umum bentuk senyawa epoksida dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Molekul Epoksi

Senyawa epoksida banyak digunakan dalam industri pembuatan poliuretan, PVC, pelumas, dan senyawa kimia. Senyawa ini dibentuk melalui reaksi epoksidasi. Reaksi epoksidasi adalah reaksi oksidasi ikatan rangkap dalam minyak oleh oksigen aktif membentuk senyawa epoksida.

Metoda epoksidasi terhadap ikatan rangkap adalah salah satu modifikasi kimia terhadap berbagai senyawa yang memiliki ikatan π . Berdasarkan pada kereaktifan yang tinggi dari cincin oksiran epoksida dapat dipakai sebagai zat antara untuk menghasilkan berbagai senyawa kimia yakni alkohol, alkanol amin, senyawa karbanil, ester, bahan polimer.

Epoksidasi dari minyak nabati atau dari asam lemak yang berasal dari minyak nabati bersifat tidak beracun, tidak menyebabkan karat, dan *biodegradable*, karena itulah epoksi ini sangat baik digunakan untuk substitusi pialat, plastik yang diperoleh dari minyak bumi, di banyak negara Uni Eropa telah melarang penggunaannya karena sifat toksitasnya (Mungroo, 2008).

Epoksidasi adalah reaksi dari suatu alkena dengan suatu asam peroksi organik, baik dalam bentuk langsung asam peroksi maupun yang dibentuk in-situ dengan mereaksikan asam asam karboksilat (biasanya asam asetat) sebagai pembawa oksigen dengan hydrogen sebagai donor oksigen (Campanella et al. 2005). Epoksidasi juga dapat didefinisikan sebagai reaksi pembentukan gugus oksiran dengan cara oksidasi ikatan rangkap menggunakan oksidasi

peroksi asam asetat dan katalis (Sinaga, 2007). Pada dasarnya ada 4 teknologi yang dikenal untuk menghasilkan epoksida dari olefin (Turco, 2012). Epoksidasi dengan asam perkarboksilat (reaksi *Prileschajew*), asam perkarboksilat dibentuk oleh reaksi asam karboksilat dan hydrogen peroksida, dikatalisasi oleh asam atau enzim (Klass, 1999; Rios et al. 2005);

Epoksidasi asam oleat Reaksi pembentukan asam performat merupakan reaksi eksotermis yang reversible.

Pembentukan asam performat



Epoksidasi



Ada dua reaksi utama yang terlibat dalam reaksi epoksidasi seperti yang disebutkan di atas. Selama tahap pertama, asam peroksi terbentuk dari reaksi asam format atau asam asetat dan hydrogen peroksida sedangkan pada tahap kedua minyak terepoksidasi dihasilkan dari reaksi antara peracid dan ikatan rangkap dalam minyak (Gan dkk, 1992).

Reaksi asam oleat dengan asam peroksiformat (asam performat) akan menghasilkan asam oleat terepoksidasi seperti ditunjukkan pada persamaan (1) dan (2). Mekanisme reaksi antara asam format dengan hydrogen peroksida dan asam performat dengan asam oleat diperlukan dalam rangka mempelajari reaksi pembentukan asam oleat terepoksidasi. Pembatas proses ini adalah laju pembentukan asam performat.

Asam oleat terepoksidasi bila dilanjutkan dengan proses penambahan gugus hidoksil ($-OH$) akan membentuk suatu hidrosil asam lemak yang dikenal dengan nama DHSA.

Asam 9,10-dihidroksi stearat (DHSA) dengan rumus molekul $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$ merupakan senyawa hidrosil asam lemak yang memiliki sifat yang unik untuk berbagai aplikasi antara lain sebagai emulsifier antara fasa minyak/lilin gel dan air dalam formulasi kosmetik. DHSA memiliki berat molekul 316,476 g/mol, merupakan asam lemak rantai panjang yang mengandung dua gugus hidrosil didalam struktur molekulnya (Koay dkk., 2006).

Struktur unik DHSA yang memiliki gugus fungsi hidroksi (-OH) dan gugus fungsi karboksil (-COOH), diterjemahkan ke dalam sifat-sifat yang menarik seperti polaritas yang baik, berperilaku seperti asam lemak rantai panjang dan dapat dengan mudah mengikat senyawa polar (Aldrin dkk., 2005).

DHSA dianggap sebagai hidroksil asam lemak yang bernilai tinggi dan secara luas digunakan dalam industri kosmetik sebagai pengental, pembentuk gel, bahan pengikat, pendorong sifat mekanik dan meningkatkan dispersi pigmen dalam formulasi industri dekoratif kosmetik (Koey dkk., 2009). DHSA sebagai bahan kosmetik banyak digunakan dalam formulasi pada lipstik, alas bedak cair, maskara, bedak padat, sabun, produk make-up dan emulsi (Rigano, 2003; Awang dkk., 2001; Ismail, 2006; Rosnah dkk., 2004).

Termodinamika

Komposisi setimbang ditentukan oleh ΔG° dan K. Pada P dan T konstan, perubahan kimia akan bergerak ke arah penurunan energi bebas Gibbs. Nilai G akan berubah seiring dengan perubahan komposisi kimia ketika reaktan menjadi produk. Hubungan tetapan kesetimbangan (K) dengan suhu menggunakan persamaan Van't Hoff berikut ini (Fogler, 2006)

Kesetimbangan Kimia

Nilai tetapan kesetimbangan (K) berbanding lurus dengan konversi (X). Pada reaksi eksotermis *reversible*, bila suhu dinaikkan ($T_2 > T_1$), maka nilai K akan menurun ($K_2 < K_1$) sehingga $X_2 < X_1$. Pada reaksi eksotermis *reversibel*, semakin tinggi suhu konversi setimbang akan semakin kecil (Prinsip Le Chatelier). Kecepatan reaksi epoksidasi ini dinyatakan dengan konversi bilangan iodin (IV) (Campanella, 2005).

Pada penelitian ini dilakukan proses epoksidasi asam oleat untuk melihat pengaruh suhu terhadap konversi reaksi berdasarkan tinjauan termodinamika dan kesetimbangan kimia.

2. METODE

Bahan dan Alat

Asam oleat dengan kemurnian 77% diperoleh dari PT. Cisadane Raya Chemical, asam format dari PT. Barco, larutan hydrogen peroksida 50 b/b% dari PT. Peroksidasi Indonesia Pratama, sedangkan bahan kimia

lainnya yang digunakan untuk Analisa bilangan iodin diperoleh dari PT. Merck Indonesia Tbk.

Peralatan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor volume 500 mL. Pemisahan produk menggunakan sentrifuse "Centurion Scientific, Benchtop Centrifuges Serial No. 213778-2, spektrofotometer FTIR Spectrum 1000, analisa bilangan iodin dan bilangan oksiran melalui metode titrasi menggunakan Buret Eppendorf Top Buret H".

Proses Epoksidasi Asam Oleat

Metode Epoksidasi yang digunakan pada penelitian ini adalah Metode Epoksidasi *In-Situ*, menggunakan pereaksi asam format dan hydrogen peroksida. Mula-mula sejumlah asam oleat dimasukkan ke dalam reaktor. Dilanjutkan dengan penambahan asam format dan katalis padat sambil dilakukan pengadukan. Kemudian sejumlah H_2O_2 encer ditambahkan tetes demi tetes. Waktu reaksi dihitung mulai selesainya penambahan H_2O_2 dan suhu stabil mencapai suhu yang ditetapkan. Perbandingan mol reaktan dibuat berdasarkan perbandingan mol asam oleat : asam format : hydrogen peroksida. Kemudian terhadap produk epoksi dilakukan pencucian, dan pemisahan produk. Reaksi epoksidasi dilakukan dengan variasi temperatur reaksi dan waktu reaksi untuk melihat pengaruhnya terhadap bilangan iodin dan bilangan oksiran epoksi asam oleat.

Prosedur Analisa

Analisa kualitatif menggunakan spektrofotometer FTIR dilakukan untuk mengetahui struktur molekul dan ikatan yang terdapat pada asam oleat, produk epoksi asam oleat. Analisis struktur pada bahan yang berbentuk cairan menggunakan alat spektrofotometer FTIR Spectrum 1000. Dari hasil uji FTIR dilakukan pembacaan terhadap spektrum FTIR sehingga akan diketahui keberadaan gugus molekul ikatan rangkap pada asam oleat, dan cincin oksiran pada epoksi asam oleat.

Analisa bilangan iodin (*iodine value/IV*) menggunakan standar AOCS Official Method Cd 1d - 92.

Perhitungan Bilangan Iodin (IV g I_2 /100 g sampel):

$$\text{Bilangan Iod} = \frac{(V_0 - V_s) \times 12,69 \times N_{Na_2S_2O_3}}{\text{berat sampel, g}} \quad (3)$$

dimana V_0 adalah mL volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titran untuk blangko (tanpa sampel), V_s adalah mL volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titran untuk sampel, N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ adalah konsentrasi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yang digunakan 0,1 N.

Analisis bilangan oksiran hasil percobaan (oxirane oxygen content/ OOC_e) menggunakan AOCs Official Method Cd 9-57.

Perhitungan Bilangan Oksiran (OOC_e):
Bilangan Oksiran = $\frac{V_s \times 1,6 \times N_{\text{HBr}}}{\text{beratsampel},g}$ (4)

OOC_e adalah nilai oksiran yang diperoleh dari hasil percobaan, V_s adalah volume HBr titran untuk sampel, N HBr adalah konsentrasi HBr yang digunakan 0,1 N.

Tinjauan Termodinamika

Tinjauan ini dimaksudkan untuk mengetahui hubungan antara perubahan suhu terhadap konversi reaksi. Penentuan parameter termodinamika (ΔH , ΔS , dan ΔG) pada proses epoksidasi.

Tinjauan Kestimbangan Kimia

Pada penelitian ini dilakukan tinjauan kestimbangan kimia untuk melihat hubungan antara tetapan kestimbangan kimia dengan konversi bila suhu dinaikkan. Pada tahap ini, parameter kinetika (konstanta kestimbangan kimia (K) didapatkan dengan cara mengolah data penelitian, yaitu perubahan bilangan iodin pada setiap waktu dan suhu.

Cara Pengolahan Data (Analisis)

Data-data hasil percobaan epoksidasi yang berupa bilangan iodin bahan baku asam oleat dan produk epoksi asam oleat selanjutnya diolah menjadi nilai konversi epoksidasi.

Penentuan konversi (X) reaksi pada senyawa ikatan rangkap adalah ekuivalen dengan bilangan iodin (IV) (Campanella, 2005), seperti persamaan berikut ini:

$$X (\%) = \left[\frac{(IV_0 - IV)}{IV_0} \right] \times 100 \quad (5)$$

dengan:

IV_0 = bilangan iodin mula-mula (bahan baku asam oleat)

IV = bilangan iodin produk epoksi

Bilangan iodin digunakan untuk menghitung bilangan oksiran teoritis (*the theoretical oxirane oxygen content* (OOC_t)).

Perhitungan bilangan oksiran teoritis, OOC_t :

$$\text{OOC}_t = \left[\frac{(IV_0/2A_1)}{100 + (IV_0/2A_1)A_0} \right] A_0 \times 100 \quad (6)$$

Dengan A_1 (126,9045) dan A_0 (16,0000) adalah berat atom iodium dan berat atom oksigen. IV_0 adalah bilangan iodin dari sampel mula-mula.

Bilangan oksiran digunakan untuk menghitung persen relatif konversi menjadi epoksi yaitu dengan menggunakan persamaan berikut:

$$Y = \frac{\text{OOC}_{maks}^e}{\text{OOC}_t} \times 100 \quad (7)$$

Yield epoksi relatif, % (Y) dihitung berdasarkan perbandingan bilangan oksiran maksimal yang dicapai pada eksperimen terhadap bilangan oksiran teoritis.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Bahan Baku Asam Oleat

Asam oleat terdiri dari senyawa asam lemak jenuh dan tidak jenuh. Asam oleat yang digunakan diperoleh dari distributor oleokimia PT. Cisadane Raya Chemicals. Komposisi asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh yang terdapat dalam asam oleat, berdasarkan spesifikasi produk asam oleat yang diberikan PT. Cisadane Raya Chemicals, ditampilkan pada Tabel 1.

Berdasarkan data pada Tabel 1, diperoleh bahwa $\pm 96,06\%$ asam lemak penyusun bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah asam lemak tidak jenuh. Asam lemak tidak jenuh ini didominasi oleh asam oleat yaitu 77,61%. Keberadaan asam lemak tidak jenuh ini ditandai dengan bilangan iodin yang cukup tinggi. Sebelum digunakan dalam proses, asam oleat di analisa bilangan iodin, diperoleh hasil analisa sebesar 86,9 g I_2 / 100 g.

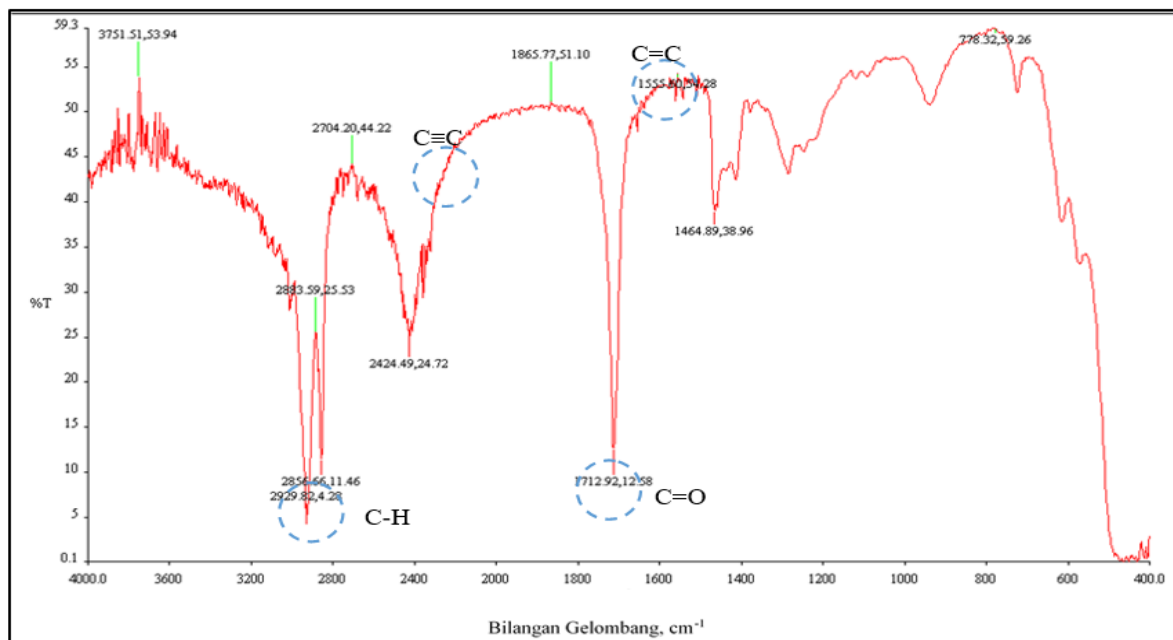
Tabel 1. Kandungan Asam Lemak pada Bahan Baku

Asam Lemak	Jumlah Karbon	Komposisi (%)
Asam Palmitat	C16:0	1,08
Asam Stearat	C18:0	2,55
Asam Oleat	C18:1	77,61
Asam Linoleat	C18:2	17,25
Asam Linolenat	C18:3	1,20

Keberadaan ikatan rangkap dua dan ikatan rangkap tiga menunjukkan bahwa asam oleat yang digunakan tidak dalam bentuk murni tetapi juga merupakan campuran asam lemak tidak jenuh (C18:2 dan C18:3). Secara kuantitatif, keberadaan asam lemak jenuh dan tidak jenuh dapat dilihat pada Tabel 1.

Pada asam oleat dilakukan uji kualitatif menggunakan spektrofotometer FTIR untuk

mengetahui atau mengidentifikasi keberadaan gugus ikatan rangkap. Berdasarkan hasil analisa FTIR, gugus fungsi dalam asam oleat ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 2. Spektra FTIR Asam Oleat

Gambar 2. menunjukkan spektrum FTIR asam oleat yang digunakan pada penelitian ini. Pada spektrum tersebut terlihat adanya serapan pada bilangan gelombang 2929 cm⁻¹ yaitu serapan spesifik untuk ikatan C-H, bilangan gelombang 1555 cm⁻¹ yaitu serapan spesifik ikatan rangkap dua (C=C), bilangan 2100-2250 cm⁻¹ yaitu serapan spesifik ikatan rangkap tiga (C≡C), bilangan panjang gelombang 1712 cm⁻¹ serapan spesifik untuk gugus karboksil (C=O).

Epoksidasi Asam oleat

Pada penelitian ini telah dilakukan reaksi epoksidasi dengan memvariasikan suhu reaksi untuk mengetahui pengaruhnya terhadap bilangan iodin asam oleat terepoksidasi. Variasi suhu yang dibuat yaitu 60-70°C (Mungroo dkk., 2008), dengan perbandingan mol asam oleat : asam format : hidrogen Peroksida = 1 : 1 : 2,5, penambahan katalis asam padat sebesar 1%-b/b, dihasilkan produk asam oleat terepoksidasi

dengan bilangan iodin terendah 0,08 g I₂/100 g diperoleh dari suhu reaksi 65°C dan waktu reaksi 120 menit.

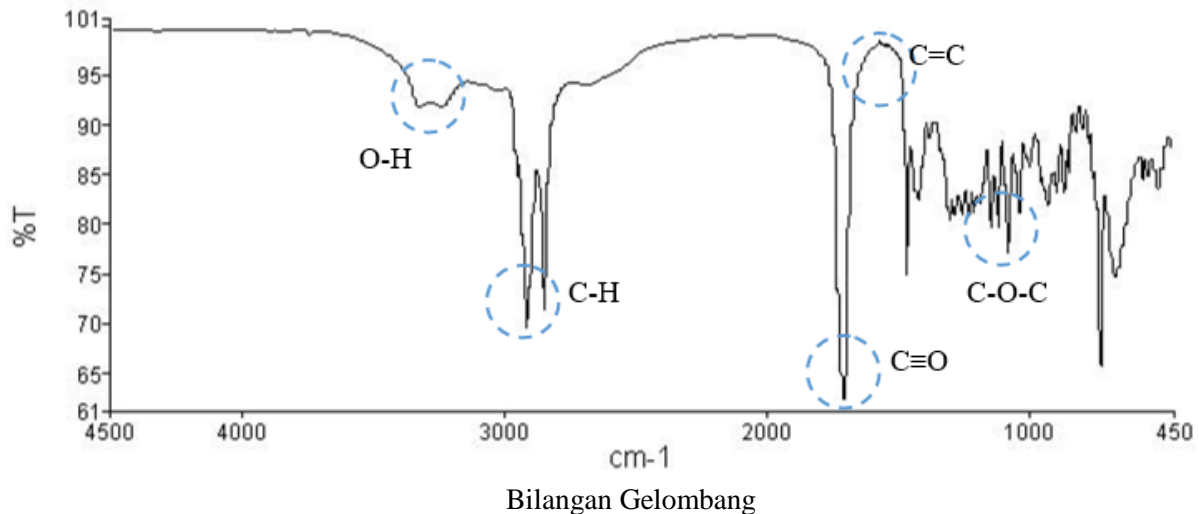
Analisis menunjukkan bahwa kecenderungan ion iodida untuk melekat pada struktur asam oleat lebih tinggi daripada asam oleat yang terepoksidasi, yang berarti bahwa ada lebih sedikit lokasi tidak jenuh yang tersedia dalam struktur sebelumnya. Analisis tersebut dengan jelas menunjukkan bahwa sebagian besar ikatan rangkap tak jenuh ganda (C=C) yang tersedia dalam asam oleat bahan baku telah dipecah dan diubah menjadi struktur cincin oksiran. Gambar 1 menunjukkan bahwa nilai yodium berkurang per satuan waktu dengan meningkatkan suhu dan waktu reaksi.

Untuk mengetahui gugus fungsi dalam epoksi asam oleat tersebut, dilakukan analisis menggunakan spektrofotometer FTIR. Berdasarkan hasil analisa FTIR, gugus fungsi

komposisi dalam epoksi asam oleat seperti terlihat pada Gambar 3.

Gambar 3. menunjukkan spektrum FTIR epoksi asam oleat yang dihasilkan pada penelitian ini. Pada spektrum tersebut terlihat adanya serapan pada bilangan gelombang 2913

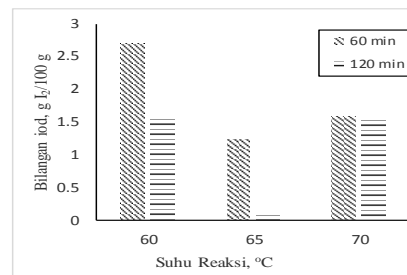
cm^{-1} yaitu serapan spesifik untuk ikatan C-H, bilangan gelombang 3326 cm^{-1} yaitu serapan spesifik ikatan hidroksil (O-H), bilangan panjang gelombang 1702 cm^{-1} serapan spesifik untuk gugus karboksil (C=O).



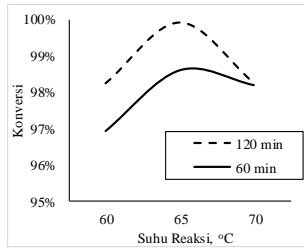
Gambar 3. Spektra FTIR Asam Oleat Terepoksidasi yang Dilakukan dengan Perbandingan mol asam oleat : asam format : hidrogen Peroksida = 1 : 1 : 2,5; katalis *Amberlite IR-120*; Suhu reaksi 65oC dan waktu reaksi 120 menit.

Pengaruh suhu 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 dkk., 2006). Namun pada titik suhu tertentu, hubungan antara suhu dan kecepatan reaksi konversi tidak berbanding lurus pada epoksidasi eksotermis, yaitu semakin tinggi suhu reaksi eksotermis reversible, maka konversi reaksinya semakin menurun. Pengaruh temperature reaksi terhadap bilangan iodin dan konversi ikatan rangkap dapat dilihat pada Gambar 4 dan 5.

Gambar 4 menunjukkan bahwa bilangan iodin asam oleat terepoksidasi menurun secara drastis dengan meningkatnya suhu reaksi. Namun pada suhu 70°C, terlihat bilangan iodin mengalami kenaikan dibandingkan pada suhu 65°C.



Gambar 4. Pengaruh Temperatur Reaksi Reaksi Terhadap Bilangan Iodin pada Reaksi Epoksidasi Asam Oleat yang Dilakukan dengan Perbandingan mol asam oleat : asam format : hidrogen Peroksida = 1 : 1 : 2,5; katalis *Amberlite IR-120*, variasi temperatur dan variasi waktu reaksi.



Gambar 5. Pengaruh Temperatur Reaksi Terhadap Konversi Reaksi pada Reaksi Epoksidasi Asam Oleat yang Dilakukan dengan Perbandingan mol asam oleat : asam format : hidrogen Peroksida = 1 : 1 : 2,5; katalis Amberlite IR-120, variasi temperatur dan variasi waktu reaksi.

Gambar 5 menunjukkan bahwa konversi maksimum 99,91% diperoleh pada suhu 65°C dengan bilangan iodsine terendah yaitu 0,08 dicapai pada menit ke-120. Dari grafik dapat dilihat bahwa konversi reaksi epoksidasi pada suhu 70°C kembali menurun.

Epoksidasi asam oleat dengan perbandingan mol asam oleat : asam format : hidrogen Peroksida = 1 : 1 : 3 dilakukan untuk melihat pengaruh temperatur terhadap *yield* epoksi. Data hasil penelitian dapat dilihat pada Tabel 2.

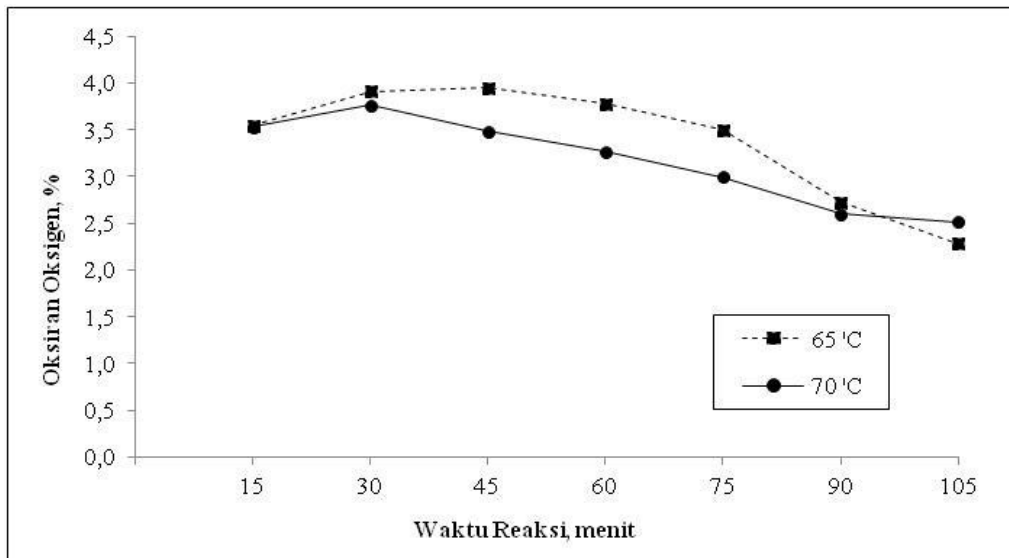
Tabel 2. Nilai-nilai Variabel Reaksi dan Maksimum Oksiran Epoksi pada Epoksidasi Asam Oleat

Run	T (°C)	t (menit)	OOC_{max}^e	Y^c (%)
1	65	15	3,543	68,27
2	65	30	3,912	75,38
3	65	45	3,952	76,15
4	65	60	3,780	72,83
5	65	75	3,496	67,36
6	65	90	2,721	52,43
7	65	105	2,284	44,01
8	65	120	2,421	46,65
9	70	15	3,531	68,03
10	70	30	3,760	72,45
11	70	45	3,481	67,07
12	70	60	3,265	62,91
13	70	75	2,997	57,75
14	70	90	2,600	50,10
15	70	105	2,511	48,38
16	70	120	2,000	38,54

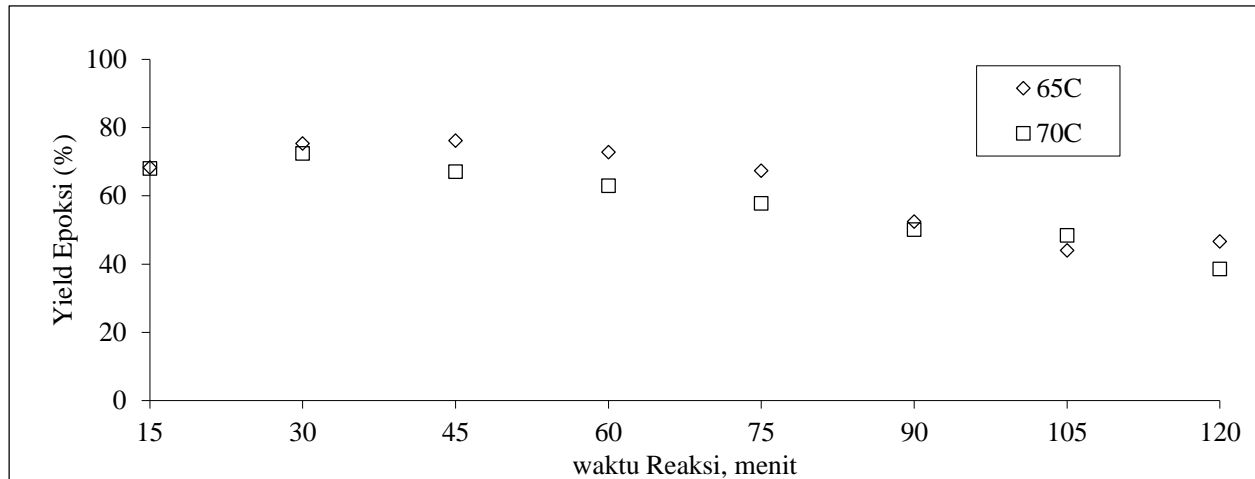
^aIV (iodine value), bilangan iod. $IV_0 = 86,9$ dengan $OOC_t = 5,19\%$.

^bKonversi ikatan rangkap, X.

^cyield epoksi, Y.



Gambar 6. Pengaruh Temperatur Reaksi Terhadap Bilangan Oksiran pada Reaksi Epoksidasi Asam Oleat yang Dilakukan dengan Perbandingan mol asam oleat : asam format : hidrogen peroksida = 1:1:3; dan variasi temperature 65°C dan 70°C.

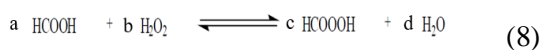


Gambar 7. Pengaruh Temperatur Reaksi Terhadap Yeld Epoksi pada Reaksi Epoksidasi Asam Oleat yang Dilakukan dengan Perbandingan mol asam oleat : asam format : hidrogen peroksida = 1:1:3; dan variasi temperatur 65°C dan 70°C.

Pengaruh temperatur reaksi terhadap oksiran oksigendan yield epoksi dapat dilihat pada Gambar 6 dan 7. Pada Gambar ini terlihat peningkatan suhu menunjukkan efek menguntungkan pada pembentukan asam performat. Hal ini mengakibatkan epoksidasi terjadi lebih cepat. Reaksi pada suhu 65°C menunjukkan tren nilai OOC lebih tinggi sejak pada awal reaksi dibandingkan suhu 70°C. Hasil ini memperoleh tingkat optimal dari epoksidasi dapat dicapai pada suhu 65°C, yaitu dengan bilangan oksiran 3,952, yield epoksi maksimal 76,15%.

Tinjauan Termodinamika

Tinjauan ini dimaksudkan untuk mengetahui hubungan antara perubahan suhu terhadap konversi reaksi. Komposisi setimbang ditentukan oleh ΔG° dan K. Pada P dan T konstan, perubahan kimia akan bergerak ke arah penurunan energi bebas Gibbs. Nilai G akan berubah seiring dengan perubahan komposisi kimia ketika reaktan menjadi produk. Pembatas proses ini adalah laju pembentukan asam performat.



$$a = b = c = d = 1$$

$$K_C = \frac{[\text{HCOOOH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCOOH}][\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (9)$$

Kp merupakan fungsi suhu, hubungan Kp dengan suhu seperti pada persamaan Van't Hoff berikut ini (Fogler, 2006):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_{Rx}^\circ(T_R) + \Delta C_p(T - T_R)}{RT^2} \quad (10)$$

Diintegrasikan,

$$\ln \frac{K_p(T)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H_{Rx}^\circ(T_R) - T_R \Delta C_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T}{T_1} \quad (11)$$

$$K_p(T) = K_p(T_1) \exp \left[\frac{\Delta H_{Rx}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (12)$$

Hubungan Kp dengan Kc,

$$K_p = K_c (RT)^\delta \quad (13)$$

$$\delta = c + d - a - b = 0$$

$$\text{maka } K_p = K_c = K \quad (14)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H_{Rx}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (15)$$

Hubungan energi Gibbs dengan kesetimbangan kimia:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (16)$$

Pada saat setimbang, $\Delta G = 0$, maka:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (17)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad \text{atau } K = \exp \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

Menurut Van't Hoff "bila pada sistem kesetimbangan suhu dinaikkan, maka

kesetimbangan reaksi akan bergeser ke arah yang membutuhkan kalor (ke arah reaksi endoterm)”).

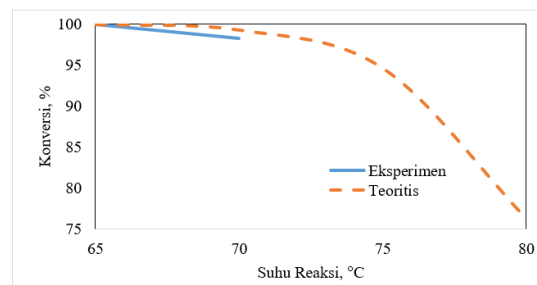
Tinjauan Kesetimbangan Kimia

Reaksi pembentukan asam performat secara *in situ* (persamaan 1) merupakan reaksi *reversible* dan eksotermik (reaksi ke kanan eksotermik sedangkan reaksi ke kiri adalah endotermik). Pergeseran kesetimbangan reaksi kimia antara lain dipengaruhi oleh suhu reaksi. Kesetimbangan kimia terjadi apabila kecepatan reaksi ke kanan sama dengan kecepatan reaksi ke kiri. Bila dalam suatu reaksi eksotermis dilakukan perubahan suhu reaksi, maka kesetimbangan reaksi kimia akan bergeser ke arah reaksi endotermik (ke arah kiri), sehingga produk yang terbentuk menjadi berkurang.

Hal ini karena persamaan reaksi (1) yang merupakan reaksi eksotermis *reversible* dimana pada suhu tinggi asam performat yang terbentuk akan terdekomposisi yang mengakibatkan kesetimbangan bergeser ke kiri, sehingga asam performat sebagai reaktan pada persamaan (2) jumlahnya menjadi berkurang untuk bereaksi dengan asam oleat membentuk senyawa epoksi menjadi tidak optimal (Dinda dkk., 2008, Gryglewicz dkk., 2003, Campanella dkk., 2008) yang ditandai dengan bilangan iod yang masih tinggi pada suhu 70°C dibandingkan suhu 65°C dengan waktu reaksi yang sama. Selain itu pada suhu tinggi hasil epoksida tidak hanya menurun, tetapi juga cincin oksiran yang telah terbentuk terdekomposisi menjadi produk samping. Fenomena ini juga terjadi pada hasil penelitian Dinda dkk. (2008), Gryglewicz dkk. (2003), Campanella dkk. (2008). Greespan & Gall (1954) telah melaporkan epoksidasi asam lemak dengan asam perasetat secara *in situ* menggunakan katalis asam sulfat dilakukan pada suhu 60-65°C.

Menurut Van't Hoff “bila pada sistem kesetimbangan suhu dinaikkan, maka kesetimbangan reaksi akan bergeser ke arah yang membutuhkan kalor (ke arah reaksi endoterm)”).

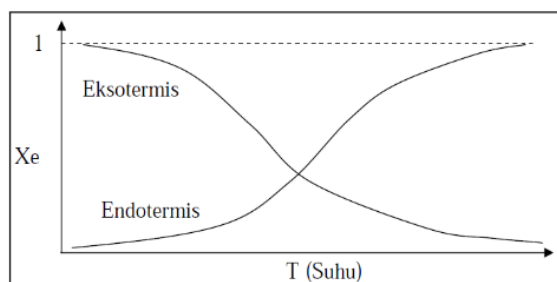
Berdasarkan data eksperimen dari penelitian ini, ΔH_{Rx}° reaksi pembentukan asam performat adalah -412.683 J, dengan mengacu konversi bilangan iod pada suhu 65°C sebesar 99,91% terhadap asam oleat. Perhitungan terlampir. Dari perhitungan teoritis dan hasil eksperimen dibuat dalam satu grafik.



Gambar 8. Grafik Pengaruh Konversi terhadap Suhu Reaksi Hasil Eksperimen dan Teoritis

Berdasarkan Gambar 8 dari hasil perhitungan teoritis terlihat setelah mencapai konversi maksimal, semakin tinggi suhu reaksi maka konversinya semakin rendah. Ini sesuai dengan persamaan Van't Hoff (Fogler, 2006) dan prinsip Le Chatelier dimana tetapan kesetimbangan kimia berbanding terbalik dengan suhu namun berbanding lurus dengan konversi, atau dengan kata lain konversi berbanding terbalik dengan suhu reaksi.

Konversi ikatan rangkap pada reaksi epoksidasi (X). Nilai tetapan kesetimbangan (K) berbanding lurus dengan konversi (X). Pada reaksi eksotermis *reversible*, bila suhu dinaikkan ($T_2 > T_1$), maka nilai K akan menurun ($K_2 < K_1$) sehingga $X_2 < X_1$. Hal ini sesuai dengan teori bahwa untuk reaksi eksotermis *reversibel*, semakin tinggi suhu konversi setimbang akan semakin kecil (Prinsip Le Chatelier). *Yield* epoksi relatif (Y) yang dihitung berdasarkan perbandingan bilangan oksiran maksimal yang dicapai pada eksperimen terhadap bilangan oksiran teoritis, menunjukkan bahwa semakin tinggi nilai Y, maka semakin besar konversi asam oleat menjadi asam oleat terepoksidasi. Pernyataan ini dapat ditunjukkan dengan Gambar 9.



Gambar 9. Grafik Pengaruh Konversi terhadap Suhu Reaksi (Prinsip Le Chatelier)

4. KESIMPULAN

Berdasarkan Gambar 5, 6, 7 dan Gambar 8 terlihat setelah mencapai konversi ikatan rangkap (X) ataupun *yield* epoksi (Y) maksimal, semakin tinggi suhu reaksi maka konversinya atau *yield* nya semakin rendah. Ini sesuai dengan persamaan Van't Hoff (Fogler, 2006) dan prinsip Le Chatelier dimana tetapan kesetimbangan kimia berbanding terbalik dengan suhu namun berbanding lurus dengan konversi, atau dengan kata lain konversi berbanding terbalik dengan suhu reaksi.

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan dengan variasi perbandingan mol reaktan, dan waktu reaksi, menunjukkan suhu reaksi optimum dalam penelitian ini adalah 65°C.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Prof. Dr. Ir. Mohammad Nasikin, M.Eng selaku dosen pembimbing pertama dan Bapak Ir. Indra Budi Susetyo, M.Sc selaku dosen pembimbing kedua dalam penyusunan tesis saya tahun 2015 dan Kementeian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi yang telah membiayai kegiatan ini melalui Program Insentif Riset Sistem Inovasi Nasional Tahun Anggaran 2017.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, S., Hoong, S., Sattar, N., Yusof, Y.M., Hassan, H.A., and Awang, R., (2009), Palm-based hydroxy fatty acid, United States Patent No. US 7560578 B2. (Jul. 14, 2009).
- Aldrin, A.H.Z., Ismail, R., and Ahmad, S., (2005), Safety Evaluation for Dermal

and Ocular Irritation of Palm Dihydroxystearic Acid as a Cosmetics Ingredient, *Journal of Oil Palm Research* vol. 17 December 2005, pp. 160-167.

AOCS Official Method Cd 1d-92, (2011), Iodine Value of Fats and Oils Cyclohexane-Acetic Acid Method.

AOCS Official Method Cd 9-57, (2011), Oxirane Oxygen.

Awang, R., Ahmad, S., Kang, Y.B., and Ismail, R., (2001), Characterization of dihydroxystearic acid from palm oleic acid, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, pp. 1249-1252.

Campanella A, M.A. Baltan'as, (2005), Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin, *Catal, Today* 107-108, 208-214.

Gan, L.H., Goh, S.H., Ooi, K.S., 1992. Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69, 347-351.

Goud V V, Patwardhan A V and Pradhan N C, (2006), Epoxidation of Karanja (*Pongamia glabra*) oil by H₂O₂, *Journal of the American Oil Chemists Society*, July 2006, Volume 83, pp 635-640.

Guenther S, Rieth R, and Rowbottom KT. 2003, sixth ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 12 Wiley-VCH.

Ismail, Z., (2006), Private Communication. Advanced Oleochemical Technology Division, Malaysian Palm Oil Board, Lot 9 & 11, Jalan P/14, Seksyen 10, 43650 Bandar Baru Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia.

Jumat Salimon and Darfizzi Derawi, (2010), Optimizing on Epoxidation of Palm Olein by Using Performic Acid, *E-journal of Chemistry* 2010, 7(4), 1440-1448.

Klaas, MR and Warwel S, (1999), Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalysed perhydrolysis, *Ind. Crops Prod.* 9 (2):125-132.

Koay, G. F. L., Abdullah, L. C., Yunus, R., Choong, S. Y. T., Siwayanan, P. & Salmiah, A, (2006), Crystallization of dihydroxystearic acid (DHSA) produced from commercial grade palm oil based crude oleic acid employing isopropyl alcohol as solvent, *International Journal*

- of Engineering and Technology, 3, 115–124.
- Koay, G.F.L., Guan, C.T., Zainal-Abidin, S., Ahmad, S. and Choong, T.S.Y., (2009), Habit and morphology study on the palm-based 9,10-dihydroxystearic acid (DHSA) crystals, *Materials Chemistry and Physics*, 114, pp. 14–17.
- Maisaroh, (2015). *Sintesis Bahan Kosmetik Asam 9,10-Dihidroksi Stearat (DHSA) dari Asam Oleat dan Asam Performat Menggunakan Katalis Asam Padat Amberlite IR-120*. (Unpublished master's thesis) Universitas Indonesia. Okieimen F E, Bakare O I and Okieimen C O, *Ind Crops Prod.*, 2002, 15, 139-144.
- Mungroo R., Narayan C. Pradhan., Goud V.V., Dalai A K. (2008). Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin. *J Am Oil Chem Soc*, 85: 887-896.
- Priya Deshpande, Sujay Mahajan, Ravindra Kulkarni, Pramod, (2013), Synthesis and Characterization of Chemically Modified Epoxidized Mustard Oil for Biolubricant Properties, *International Journal of applied Engineering Research*;ISSN 0973-4562.
- Rigano, L.M., (2003), Use and advantages of palm oil derivatives in decorative cosmetics, In: *Proceedings of the PIPOC 2003 International Palm Oil Congress (Oleochemical)*, 7-14. Malaysian Palm Oil Board, Malaysia.
- Rios LA, Weckes P, Schuster H, and Hoelderich WF, (2005), Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetables oils. *J. Catal.* 232:19–26.
- Rosnah, I., Zahariah, I., Salmiah, A., Roila, A. and Rigano, L M., (2004), Dihydroxystearic acid, a new palm oil derivative and its esters: properties and application in decorative cosmetics, Poster presentation at 23rd IFSCC Congress 2004, Orlando, USA.
- Scala JL, Wool RP, (2002), The effect of fatty acid composition on the acrylation kinetics of epoxidized triacylglycerols, *J Am Oil Chem Soc* 79(1):59–63.
- Sharpless KB, Woodard SS, and Finn MG, (1983), On the mechanism of titanium-tartrate catalyzed asymmetric epoxidation, *Pure Appl. Chem.* 55:1823–1836.
- Sinaga, (2007), Pengaruh katalis H₂SO₄ pada reaksi epoksidasi metil ester PFA (Palm Fatty Acid Distillate), *Jurnal Teknologi Proses*, 6 (1), pp. 70-74.
- Siti Khadijah Jamaludin, Noorfazlida Mohamed, Mohd Jumain Jalil, Ahmad Rafizan Mohamad Daud, (2014), Formation of Dihydroxystearic Acid from Hydrolysis of Palm Kernel Oil Based Epoxidized Oleic Acid, *Journal of Applied Science and Agriculture*, 9(11) Special 2014, 86-92.
- Turco, R., (2012), *Industrial Catalytic Processes Intensification Through the Use of Microreactors*, PhD Thesis in Chemical Sciences 24th cycle, University of Naples Federico II. Department of Chemistry. 21-30