

Kesan Kepekatan Asid Performik Terhadap Pengepoksidaan Minyak Sawit Olein (Effect of Performic Acid Concentration on Epoxidation of Palm Olein)

DARFIZZI DERAWI & JUMAT SALIMON*

ABSTRAK

Kajian pengoptimuman tindak balas pengepoksidaan minyak sawit olein (PO_o) dengan menggunakan mangkin asid performik ($HCOOOH$) telah dijalankan. Kesan tindak balas terhadap nisbah kepekatan $HCOOH : H_2O_2$ dan masa tindak balas telah dikaji pada suhu $45^\circ C$. Kandungan oksigen oksirana (OOC) optimum sebanyak 3.61% diperoleh dengan menggunakan nisbah mol 1 : 5 : 2 pada 150 min dan sebanyak 96.5% penukaran dapat dicapai. Hasil tindak balas adalah sebanyak 91.3%. Puncak kromatografi cecair berprestasi tinggi (HPLC) bagi minyak sawit olein terepoksida (EPO_o) telah berubah sepenuhnya berbanding puncak HPLC PO_o . Spektrum transformasi Fourier infra-merah (FTIR) telah menunjukkan kehadiran puncak ikatan gelang oksirana pada 844 cm^{-1} .

Kata kunci: Kandungan oksigen oksirana; minyak sawit olein; pengepoksidaan

ABSTRACT

Optimization study on palm olein (PO_o) epoxidation by using performic acid ($HCOOOH$) catalyst was carried out. The effect of concentration ratio of $HCOOH : H_2O_2$ and reaction time was studied at $45^\circ C$. The optimum content of oxygen oxirane (OOC) obtained was 3.61% and 96.5% of conversion was achieved by using mol ratio of 1 : 5 : 2 at 150 min. The reaction yield was 91.3%. High performance liquid chromatography (HPLC) peaks for epoxidized palm olein (EPO_o) showed complete conversion compared to the HPLC peaks of PO_o . Fourier transform infra-red spectrum showed the presence of oxirane peaks at 844 cm^{-1} .

Keywords: Epoxidation; oxygen oxirane content; palm olein

PENGENALAN

Proses pengepoksidaan alkena dan rantai hidrokarbon tak tepu merupakan salah satu tindak balas yang amat berguna dalam sintesis sebatian organik. Ini disebabkan, kumpulan epoksi adalah sebatian perantara yang aktif untuk ditukarkan kepada sebatian lain yang dikehendaki. Minyak dan lemak ialah sumber semula jadi yang boleh diperbaharui dan dapat diubahsuai secara kimia atau enzim untuk menghasilkan sebatian baru yang boleh menggantikan sumber daripada petroleum (Gan et al. 1995; Rios et al. 2005). Minyak terepoksida telah digunakan secara meluas sebagai bahan penstabil dan juga pemplastik dalam polivinilklorida (PVC). Ester terepoksida pula boleh digunakan sebagai pelarut untuk menggantikan pelarut organik yang meruap di dalam cat. Ester terepoksida ini juga telah dikaji secara aktif dalam penghasilan lubrikan dengan menindakbalaskan kumpulan epoksi dengan alkohol berantai lurus atau bercabang (Gunstone 2004). Pengepoksidaan minyak kacang soya untuk menghasilkan bahan pemplastik dan penstabil polimer secara industri telah dijalankan (Biermann et al. 2000; Klaas & Warwell 1999; Wallace 1978).

Dinda et al. (2008) melaporkan, terdapat beberapa kaedah untuk menghasilkan minyak terepoksida. Di antaranya adalah pengepoksidaan minyak menggunakan asid perkarbosilik (Guenter et al. 2003); dimungkinkan

oleh asid atau enzim (Klaas & Warwel 1999; Rios et al. 2005); peroksida organik atau tak organik, dimungkinkan oleh logam pertengahan (Sharpless et al. 1983); halohidrin menggunakan asid hipokalus (HOX) dan garamnya (Guenter et al. 2003) dan pengepoksidaan dengan molekul oksigen (Guenter et al. 2003). Pengepoksidaan sebatian olefin menggunakan perasid organik telah meluas dikaji sejak kajian terhadap penghasilan gelang oksirana daripada tindak balas sebatian etilena dengan asid perbenzoik (Wang et al. 1997). Minyak terepoksida juga dihasilkan daripada tindak balas dengan asid peroksi (RCO_3H) dan hidrogen peroksida (H_2O_2) secara *in situ* (Gunstone 2004; Gunstone & Padley 1997). Asid performik adalah campuran asid formik ($HCOOH$) sebagai pembawa oksigen dan hidrogen peroksida (H_2O_2) sebagai penderma oksigen secara *in situ* (Goud et al. 2005). Asid performik adalah perasid organik yang sangat aktif tetapi memiliki ketidakstabilan dan perlu disediakan secara *in situ* (Wang et al. 1997).

Minyak sawit olein (PO_o) adalah sebatian yang terhasil daripada proses penyulingan minyak sawit mentah (CPO) dan mengandungi triasilgliserol (TAG) mono tak tepu, POP sebanyak 42.8% dan di-tak tepu, POO sebanyak 35.7%. Nilai iodin PO_o adalah 51.0 – 61.0 (O'Brien 1998). Sebanyak 40.0% asid lemak oleik terdapat dalam PO_o (Scrimgeour 2005). Proses pengepoksidaan terhadap PO_o masih tidak dibangunkan lagi terutamanya terhadap penghasilan

nilai OOC minyak sawit olein terepoksida (EPO_o) yang optimum. Walau bagaimanapun, kajian kinetik terhadap pengepoksidaan dan pemutusan oksirana oleh metil ester minyak sawit olein (MEPOL) pernah dilakukan (Gan et al. 1992). Pengepoksidaan terhadap MEPOL dilakukan menggunakan asid performik sebagai mangkin. Nilai OOC yang tertinggi adalah ~2.8% pada suhu 80°C selama 8 jam dengan kehadiran benzena (bagi mengurangkan pemutusan gelang oksirana). Asid performik juga telah digunakan sebagai mangkin dalam pengepoksidaan metil ester minyak kacang soya (FAME) secara *in situ* (Campanella et al. 2008). Hasil pengepoksidaan yang tinggi dapat dicapai pada suhu 40°C menggunakan kepekatan hidrogen peroksida yang tinggi (60 bt%). Kajian pengepoksidaan separa dan lengkap terhadap minyak tumbuhan menggunakan mangkin perhidrolisis lipase telah dijalankan (Klaas & Warwel 1998). Pengepoksidaan minyak tumbuhan tak tepu dijalankan secara industri oleh pengepoksidaan-Prileshajev menggunakan rantai pendek asid peroksi secara *in situ*. Minyak biji sesawi, bunga matahari, kacang soya dan biji rami diepoksidaan secara selektif menggunakan Novozym® 435 dan hidrogen peroksida dengan penukaran melebihi 90% diperolehi.

Dalam kajian ini, pengepoksidaan PO_o secara *in situ* menggunakan asid performik dikaji. Kesan parameter kepekatan asid formik, masa tindak balas dan kepekatan H₂O₂ terhadap nilai OOC EPO_o telah diperolehi. Ujian-ujian pengecaman dilakukan bagi membuktikan bahawa ikatan tak tepu pada PO_o telah bertukar kepada ikatan gelang oksirana.

BAHAN DAN KAEDAH

Sampel minyak sawit olein (PO_o) berjenama Seri Murni (FFM Marketing Sdn. Bhd.) diperolehi secara terus dari pasaran tempatan. Asid formik (99%) dibeli dari Univar dan hidrogen peroksida (30%) dibeli dari J.T. Baker. Proses pengepoksidaan dijalankan di dalam kelalang tiga leher (250 mL) dengan dilengkapi oleh batu magnet, termometer dan kondenser refluks. PO_o (50 mL) ditimbang dan dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher. PO_o akan diasidkan dengan asid formik dan seterusnya hidrogen peroksida ditambahkan setitis demi setitis. Setelah tindak balas pengepoksidaan tamat, sampel akan dikeluarkan dan dibasuh dengan natrium bikarbonat (5 bt%), air suling dan natrium klorida (5 bt%) bagi memisahkan hasil organik daripada campuran. Hasil kemudiannya diuji nilai OOC (AOCS Cd 9-57) (AOCS 1998; Paquot 1979) dan nilai iodin mengikut kaedah Wijs (BS 684: Section 2.13:1976) (Jumat et al. 2006). Seterusnya, ujian pengecaman kromatografi cecair berprestasi tinggi (HPLC) dan transformasi Fourier infra-merah (FTIR) dijalankan bagi menentukan kehadiran gelang oksirana pada EPO_o.

HASIL DAN PERBINCANGAN

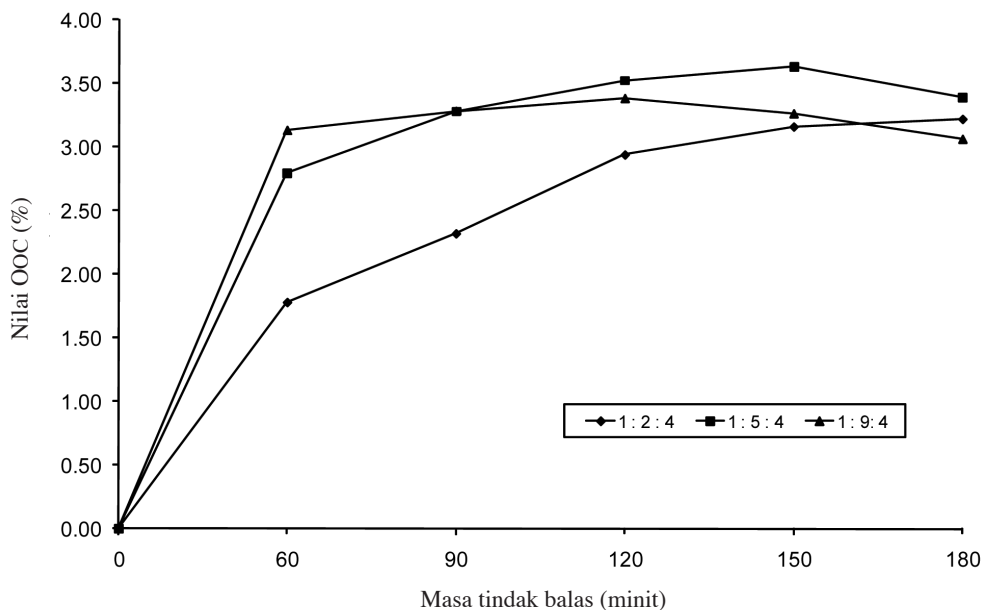
Peringkat pertama kajian membincangkan tentang kesan kepekatan HCOOH terhadap nilai OOC EPO_o dalam julat

masa (60 – 180 minit). Beberapa set kajian dengan nisbah mol PO_o : HCOOH : H₂O₂ yang berbeza (1 : 2 : 4, 1 : 5 : 4 dan 1 : 9 : 4) telah digunakan. HCOOH bertindak sebagai mangkin dalam tindak balas pengepoksidaan untuk menghasilkan gelang oksirana tetapi boleh juga bertindak sebagai reaktan bagi menghidrolisis gelang oksirana. Penghasilan nilai OOC optimum bergantung kepada jumlah HCOOH optimum yang terkandung dalam asid performik yang disediakan. Rajah 1 menunjukkan kesan kepekatan HCOOH yang digunakan terhadap nilai OOC EPO_o. Nilai OOC maksimum (3.63%) diperolehi dengan menggunakan nisbah mol 1 : 5 : 4 selama 150 min tindak balas. Peratus penukaran yang dicatatkan sebanyak 97.1%. Bagi nisbah mol 1 : 9 : 4, nilai OOC dicatatkan menurun secara mendadak selepas 120 min tindak balas. Ini kerana tindak balas pengepoksidaan bersifat eksotermik dan kepekatan asid peroksi yang tinggi harus dielakkan (Gunstone 2004).

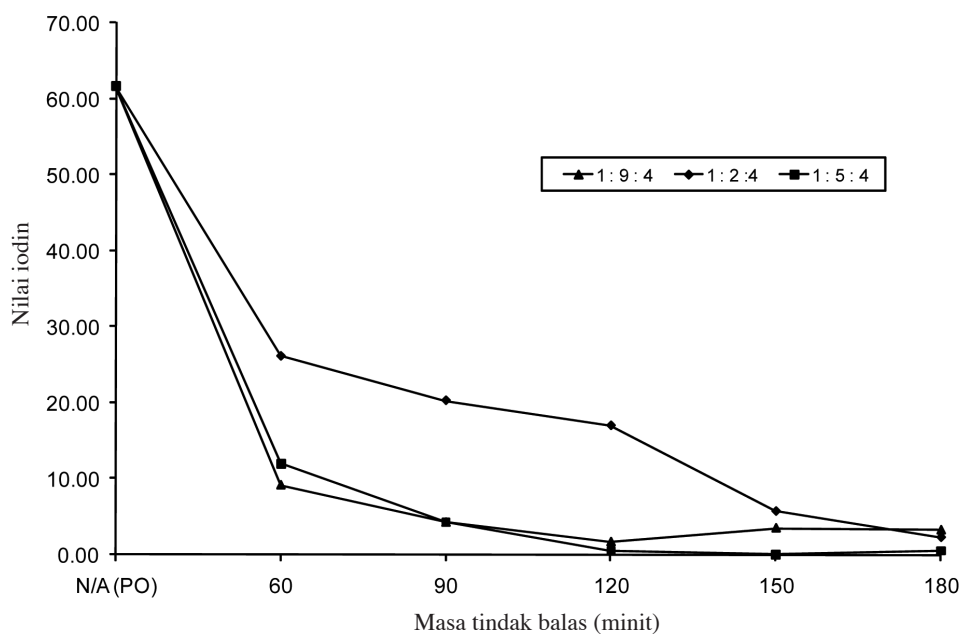
Nilai iodin EPO_o yang diperolehi bagi kepekatan asid formik yang berlainan ditunjukkan pada Rajah 2. Nilai iodin minyak sawit olein (PO_o) dalam kajian ini adalah 61.67. Nilai iodin EPO_o menurun dengan mendadak terutamanya bagi tindak balas dengan nisbah mol 1 : 5 : 4. Ini kerana, jumlah ikatan ganda dua bagi PO_o telah berkurangan apabila diepoksidaan untuk menghasilkan gelang oksirana pada EPO_o. Semakin tinggi nilai OOC yang dicapai, semakin rendah nilai iodin EPO_o yang diperolehi. Pada nilai OOC optimum, nilai iodin adalah sifar. Ini menunjukkan, kesemua ikatan ganda dua yang ada pada PO_o telah diepoksidaan menjadi gelang oksirana.

Rajah 3 menunjukkan kesan kepekatan H₂O₂ terhadap nilai OOC EPO_o. Nilai OOC bertambah apabila kepekatan H₂O₂ bertambah. Nilai OOC yang dicatatkan pada nisbah mol 1 : 5 : 2 (3.61%) adalah hampir sama dengan nilai OOC bagi nisbah mol 1 : 5 : 4 dengan peratus penukaran sebanyak 96.5%. Walau bagaimanapun, pada nisbah mol 1 : 5 : 6 nilai OOC yang diperolehi menurun. Ini kerana kesterikan ikatan gelang oksirana yang tinggi dan menjadikan gelang oksirana tidak stabil. Oleh itu, pemutusan ikatan gelang oksirana lebih mudah berlaku jika kepekatan H₂O₂ yang digunakan terlampau tinggi. Kepekatan H₂O₂ mempengaruhi nilai iodin EPO_o. Pada nisbah mol 1 : 5 : 2 dan 1 : 5 : 4, nilai iodin yang dicatatkan menghampiri sifar. Ini kerana berlaku sepenuhnya penukaran ikatan ganda dua pada PO_o kepada gelang oksirana untuk menghasilkan EPO_o.

Rajah 4 menunjukkan kromatogram HPLC PO_o dan Rajah 5 menunjukkan kromatogram HPLC EPO_o. Berdasarkan perbandingan antara kedua-dua kromatogram, didapati puncak-puncak kromatogram asal (PO_o) telah berubah sepenuhnya. Ini menunjukkan struktur triasilgliserol (TAG) tak tepu yang terkandung dalam PO_o telah mengalami pengepoksidaan dan terhasilnya TAG terepoksida. Rajah 6 menunjukkan spektrum FTIR bandingan antara PO_o dengan EPO_o. Socrates 2001



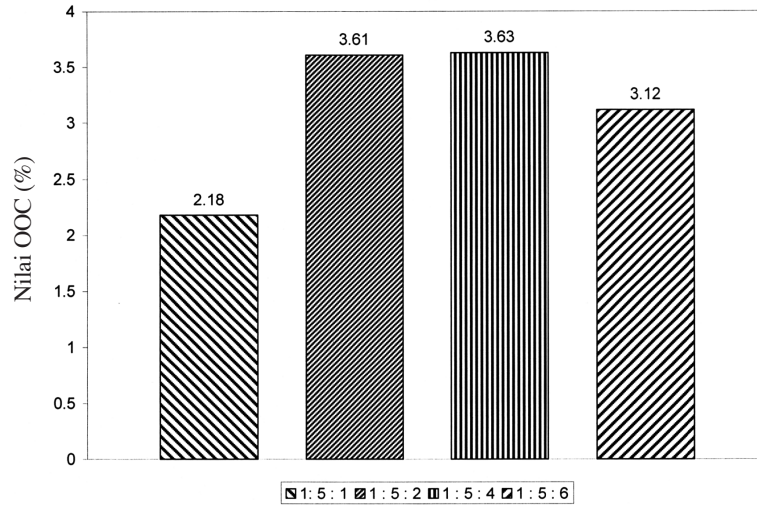
RAJAH 1. Kesan kepekatan asid formik terhadap nilai OOC EPO_o (PO_o : HCOOH : H₂O₂)



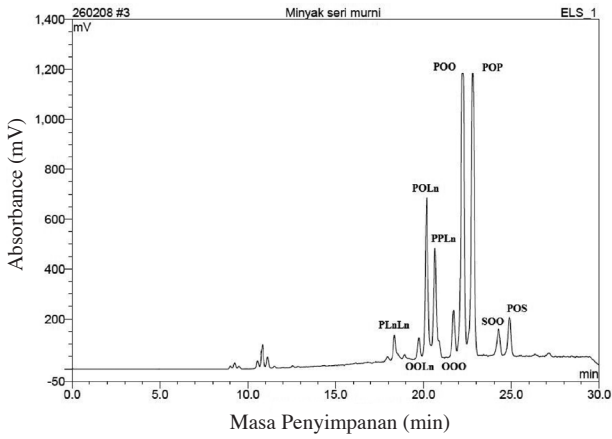
RAJAH 2. Kesan kepekatan asid formik terhadap nilai iodin EPO_o (PO_o : HCOOH : H₂O₂)

menyatakan bahawa puncak gelang oksirana dikesan pada 750 – 880 cm⁻¹ dan 815 – 950 cm⁻¹, puncak getaran regangan 'overtone' ikatan C=O (ester) pada ~3450 cm⁻¹, puncak getaran regangan =CH pada 3050-3000 cm⁻¹ dan puncak ikatan HC=CH (cis) pada 1650-1600 cm⁻¹. Spektrum FTIR PO_o mempunyai puncak getaran regangan 'overtone' ikatan C=O (ester) pada 3473 cm⁻¹, puncak getaran regangan =CH (3003 cm⁻¹) dan puncak yang mewakili ikatan ganda dua HC=CH (cis) (1651 cm⁻¹). Berdasarkan spektrum FTIR EPO_o, puncak yang mewakili ikatan ganda dua (1651 cm⁻¹) dan puncak

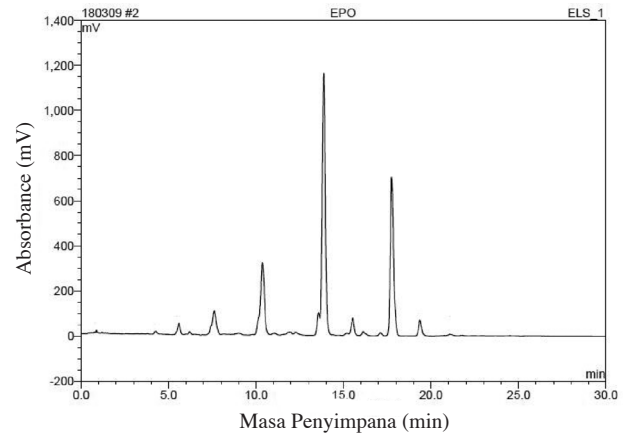
getaran regangan =CH (3003 cm⁻¹) telah tidak kelihatan dan terdapat puncak yang mewakili gelang oksirana pada 844 cm⁻¹. Ini menunjukkan bahawa ikatan ganda dua pada PO_o telah berjaya ditukarkan hampir sepenuhnya (96.5% penukaran) kepada gelang oksirana bagi menghasilkan EPO_o. Produk sampingan iaitu sebatian di-hidroksil-PO_o (poliol) (~ 3.5% penukaran) terhasil akibat daripada tindak balas pemutusan gelang oksirana dengan air yang terkandung semasa tindak balas pengepoksidaan. Kelikatan EPO_o adalah sebanyak 1012.9 cSt dengan ketumpatan 0.9626 g mL⁻¹.



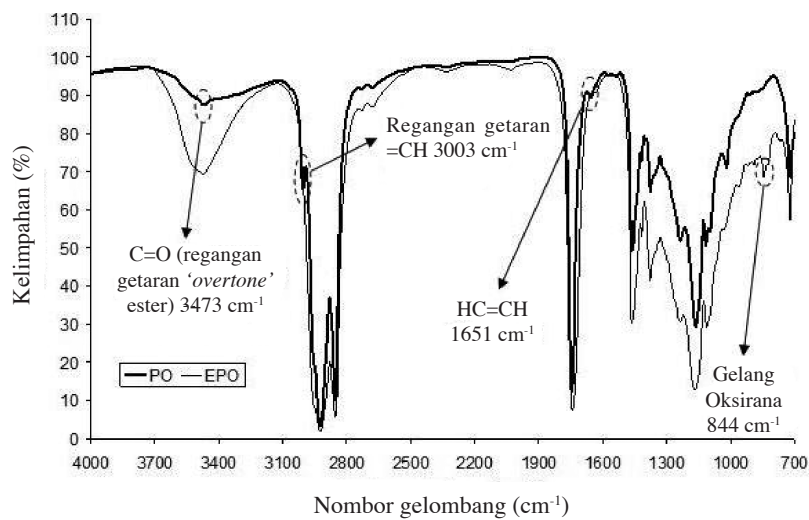
RAJAH 3. Kesan Kepekatan H₂O₂ Terhadap Nilai OOC EPO₀ (PO₀ : HCOOH : H₂O₂)



RAJAH 4. Kromatogram HPLC PO₀



RAJAH 5. Kromatogram HPLC EPO₀



RAJAH 6. Spektrum FTIR Bandingan antara PO₀ dengan EPO₀

KESIMPULAN

Kepekatan asid formik yang tinggi menghasilkan nilai OOC yang tinggi dalam masa tindak balas yang singkat. Manakala, kepekatan hidrogen peroksida yang terlampau tinggi akan merendahkan nilai OOC yang diperolehi. Keadaan optimum bagi pengepoksidaan minyak sawit olein menggunakan asid performik secara *in situ* telah diperolehi menggunakan nisbah mol 1 : 5 : 2 (PO_2 : HCOOH : H_2O_2) pada suhu 45°C selama 150 min. Sebanyak 3.61% nilai OOC diperolehi dengan peratus penukaran sebanyak 96.5%. Hasil tindak balas adalah sebanyak 91.3%. EPO₂ amat sesuai untuk dijadikan sebagai produk pertengahan bagi tindak balas penghasilan stok asas biolubrikan berdasarkan kelikatannya yang tinggi.

PENGHARGAAN

Ribuan terima kasih ditujukan kepada pihak Universiti Kebangsaan Malaysia atas bantuan kewangan melalui geran penyelidikan UKM-OUP-NBT-29-150/2010 dan segala kemudahan penyelidikan yang telah disediakan. Terima kasih juga kepada pihak Kementerian Sains, Teknologi dan Inovasi (MOSTI) atas biasiswa National Science Fellowship (NSF) yang telah diberikan.

RUJUKAN

- A.O.C.S. 1998. *Official Methods and Recommended Practices of AOCS*. Illinois: AOCS.
- Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Luhs, W., Machmuller, G., Metzger, J. O., Klaas, M.R., Schafer, H. J. & Schneider, M. P. 2000. New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39: 2206-2224.
- Campanella, A., Fontanini, C. & Baltanás, M.A. 2008. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated *in-situ*. *Chem. Eng. Journal*. 144: 466-475.
- Dinda, S., Patwardhan, A.V., Goud, V.V. & Pradhan, N.C. 2008. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresour. Technol.* 99: 3737-3744.
- Gan, L.H., Goh, S.H. & Ooi, K.S. 1992. Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 69(4): 347-351.
- Gan, L.H., Ooi, K.S., Gan, L.M. & Goh, S.H. 1995. Effect of epoxidation on the thermal oxidative stabilities of esters of fatty acids derived from palm olein. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 72: 439-442.
- Goud, V.V., Patwardhan, A.V. & Pradhan, N.C. 2005. Studies on the epoxidation of the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresour. Technology*. 97(2006): 1365-1371.
- Guenter, S., Rieth, R. & Rowbottom, K.T. 2003. Edisi Ke-6. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 12: 269-284. Wiley-VCH.
- Gunstone, F.D. 2004. *The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses*. UK: Blackwell Publishing Ltd.
- Gunstone, F.D. & Padley, F.eB. 1997. *Lipid Technologies and Applications*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Jumat Salimon, Mamot Said, Suria Ramli & Mohamad Azwani Shah Mat Lazim. 2006. *Oils and Fats Analysis*. Bangi: Pusat Penerbitan dan Percetakan UKM.
- Klaas, M. R. & Warwel, S. 1998. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products* 9 (1999): 125-132.
- Klaas, M. R. & Warwel, S. 1999. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products* 9: 125-132.
- O'Brien, R. D. 1998. *Fats and Oils; Formulating and Processing for Applications*. Switzerland: Technomic Publishing AG.
- Paquot, C. 1979. *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives Part-1*. Edisi Ke-5. Germany: Pergamon Press.
- Rios, L. A., Weckes, P., Schuster, H. & Hoelderich, W. F. 2005. Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils. *J. Catal.* 232: 19-26.
- Scrimgeour, C. 2005. *Chemistry of Fatty Acids*. Edisi Ke-6. Scotland: John Wiley & Sons, Inc.
- Sharpless, K. B., Woodard, S. S. & Finn, M. G. 1983. On the mechanism of titanium tartrate catalyzed asymmetric epoxidation. *Pure Appl. Chem.* 55: 1823-1836.
- Wang, X., Zhang, H., Wang, Z. & Jiang, B. 1997. *In Situ* epoxidation of ethylene propylene diene rubber by performic acid. *Polymer* 38(21): 5407-5410.
- Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor D.E.
Malaysia
- *Pengarang untuk surat-menyurat; email: jumat@ukm.my
- Diserahkan: 16 Jun 2010
Diterima: 17 Disember 2010