

## STUDI KINETIKA DEHIDRASI RISINOLEAT DARI MINYAK JARAK

M. Sitorus<sup>1</sup>, S. Ibrahim<sup>2</sup>, H. Nurdin<sup>2</sup> and D. Darwis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorium Kimia Organik FMIPA UNIMED Medan; Program S<sub>3</sub> PPs UNAND Padang.

<sup>2</sup>Laboratorium Kimia Organik Sintesis FMIPA UNAND Padang.

email: marham.sitorus@gmail.com

### ABSTRACT

Dehydration of ricinoleic of castor oil into mixed of linoleic acid (LA) and conjugated linoleic acid (CLA) named DCO (dehydrated Castor Oil) was conducted by using P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at temperature 125°C and 175°C were held time variety at 1, 2, 3 and 4 hour. Dehydration was maintained under reduced pressure 50 to 70 mmHg, gentle bubbling with Nitrogen, magnetically stirred between 800 to 1000 rpm and 0.1 g Zn powder as antipolymerization agent. The concentration changes of the ricinoleic and DCO followed by concentration GC. The elucidation of ricinoleic, LA and CLA were analyzed by GC-MS. The result showed that reaction was first order with rate constant (k) was  $1.0 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  at 125°C and  $0.9631 \text{ h}^{-1}$  at 175°C and energy of activation (E<sub>a</sub>) was 191.152 kJmol<sup>-1</sup> and

**Keywords:** Dehydration, Kinetic, Ricinoleic, LA and CLA.

### PENDAHULUAN

Reaksi senyawa organik pada umumnya berlangsung relatif lambat dibanding dengan reaksi-reaksi senyawa anorganik pada umumnya. Reaksi kimia dapat ditinjau berdasarkan kontrol termodinamika yaitu berdasarkan energi bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) yang menyatakan reaksi akan berlangsung spontan apabila  $\Delta G < 0$ , dimana bila energi bebas makin kecil maka reaksi makin spontan<sup>[1]</sup>. Aspek termodinamika tidak dapat digunakan sebagai acuan untuk memperkirakan kecepatan reaksi.

Kecepatan atau laju reaksi dapat diperkirakan berdasarkan kontrol kinetika yaitu berdasarkan harga orde atau tingkat reaksi yang menentukan harga konstanta kecepatan reaksi (k) dan energi aktivasi (E<sub>a</sub>). Reaksi akan makin cepat apabila k makin besar atau E<sub>a</sub> makin kecil. Selanjutnya berdasarkan orde, k dan E<sub>a</sub> maka mekanisme atau jejak suatu reaksi dapat ditentukan. Dengan mengetahui mekanisme suatu reaksi, maka reaksi dapat diarahkan untuk menghasilkan suatu produk selektif yang diinginkan berdasarkan manipulasi harga k dan E<sub>a</sub>, karena pada umumnya reaksi molekul organik merupakan

produk campuran<sup>[2]</sup>, dan dalam skala industri akan menjadi pedoman untuk mendesain reaktor yang sesuai dengan reaksi yang dilakukan<sup>[3]</sup>.

Reaksi dehidrasi merupakan jenis reaksi eliminasi yaitu pengurangan molekul air (H<sub>2</sub>O) dari suatu molekul alkohol (mengandung gugus -OH) yang bertetangga dengan suatu H<sub>α</sub>. Reaksi dehidrasi sudah sangat umum dilakukan namun untuk molekul besar dan multi gugus fungsional seperti dehidrasi risinoleat maka dehidratornya harus spesifik untuk mencegah berbagai reaksi samping dari dua gugus lain yaitu alkena (C=C) dan triester<sup>[4,5]</sup>.

Dehidrasi risinoleat menghasilkan minyak jarak terdehidrasi (DCO = dehydrated castor oil) yaitu campuran antara linoleat (LA) [18 : 2 (9, 12)] dan linoleat terkonjugasi (CLA = conjugated linoleic acid) [18 : 2 (9,11)] karena terdapat dua H<sub>α</sub> terhadap alkohol. Risinoleat mempunyai nama kimia 12-hidroksi-9-cis enoat dengan notasi [18: 1 (9), 12 (-OH)]. Persamaan reaksi dehidrasi risinoleat dalam bentuk asam lemaknya adalah seperti yang terlihat pada Gambar 1.



Penentuan orde reaksi adalah dengan membuat grafik orde 1 ( $\ln C$  vs  $t$ ), orde 2 ( $1/C$  vs  $t$ ) dan orde 3 ( $1/C^2$  vs  $t$ ). Grafik yang paling linier dengan  $R^2$  paling mendekati satu adalah merupakan orde reaksi untuk dehidrasi pada  $125^\circ\text{C}$  dan  $175^\circ\text{C}$ .

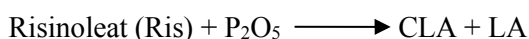
Penentuan  $E_a$  adalah dengan membandingkan dua data konstanta kecepatan reaksi ( $k$ ) pada  $125^\circ\text{C}$  dan  $175^\circ\text{C}$  dengan menggunakan persamaan Arhenius .

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Penentuan Orde Konstanta Kecepatan Reaksi dan Energi Aktivasi

Minyak jarak yang digunakan adalah minyak jarak yang diperdagangkan (komersil) dengan komposisi komponennya berdasarkan data GC-MS (kromatogram gambar 1) adalah 1,57% palmitat; 5,64% linoleat; 4,86% 9-oktadekanoat dan 85,26% risinoleat.

Persamaan reaksi dehidrasi risinoleat dengan  $\text{P}_2\text{O}_5$  secara umum adalah:



Laju reaksinya adalah:

$$-d[\text{Ris}]/dt = d[\text{LACLA}]/dt = k [\text{Ris}] [\text{P}_2\text{O}_5]$$

Hasil penelitian reaksi dehidrasi risinoleat dengan variasi waktu pada suhu  $125^\circ\text{C}$  dan  $175^\circ\text{C}$  adalah seperti tabel 1.

Selanjutnya untuk menentukan orde reaksi maka diujikan grafik orde 1 ( $\ln C$  vs  $t$ ), orde 2 ( $1/C$  vs  $t$ ) dan orde 3 ( $1/C^2$  vs  $t$ ). Berdasarkan uji pembuatan grafik maka diperoleh hasil harga linieritas ( $R^2$ ) seperti tabel 2 berikut.

Hasil uji grafik persamaan orde reaksi menunjukkan bahwa reaksi adalah orde 1 karena mempunyai linieritas paling besar (paling mendekati 1) yaitu 0,833 pada temperatur  $125^\circ\text{C}$  (398 K) dan 0,9262 untuk temperatur  $175^\circ\text{C}$  (448 K) dengan grafik seperti gambar 2 dan 3.

Berdasarkan gambar 2 maka besar *slope* adalah -0,01 dan gambar 3 *slope* -0,9631 maka konstanta kecepatan reaksi  $k$  pada  $125^\circ\text{C}$  (398 K) adalah  $0,01 \text{ Jam}^{-1}$  dan pada suhu  $175^\circ\text{C}$  (448 K) adalah  $0,9631 \text{ Jam}^{-1}$ .

Perhitungan harga energi aktivasi dilakukan dengan membandingkan dua data  $k$  dengan menggunakan persamaan Arhenius:

$$k = e^{-E_a/RT}$$

Dengan membandingkan dua data  $k$  yaitu  $k$  pada  $125^\circ\text{C}$  (398 K) dan  $175^\circ\text{C}$  (468 K) maka diperoleh persamaan untuk menghitung  $E_a$  sebagai berikut:

$$\ln (k_1/k_2) = - (E_a/R) \times \{ (T_1 - T_2)/(T_1 \times T_2) \}$$

Dengan memasukkan harga  $k_1 = 0,01 \text{ Jam}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,963$ ,  $T_1 = 398 \text{ K}$ ,  $T_2 = 448 \text{ K}$  dan konstanta  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  maka diperoleh harga energi aktivasi ( $E_a$ ) sebesar  $191,152 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

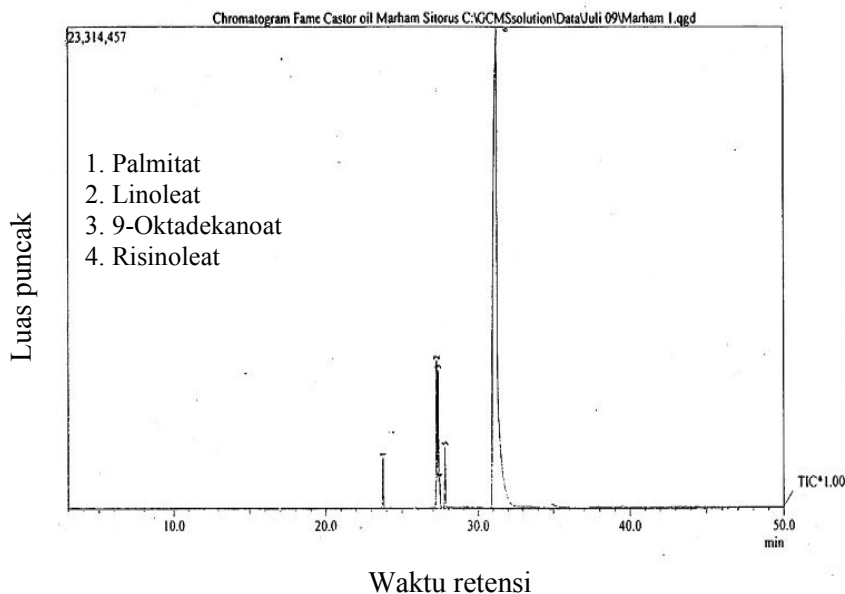
### Elusidasi Struktur Hasil Dehidrasi

Hasil utama dari dehidrasi risinoleat adalah linoleat (LA = linoleic acid) dan linoleat terkonjugasi (CLA = conjugated linoleic acid) dengan produk dominan adalah CLA yang dapat mencapai 70%, karena distabilkan oleh resonansi sesuai dengan hukum Zeithzev<sup>[6,7]</sup>. Disamping dua produk utama di atas maka reaksi samping juga umum terjadi pada reaksi senyawa organik. Beberapa reaksi samping dapat diproteksi atau diminimalisasi seperti pada dehidrasi risinoleat ini dengan menambahkan serbuk Zn sebagai anti polimerisasi alkena dan aliran gas nitrogen untuk mengusir oksigen sehingga mencegah oksidasi ikatan rangkap.

Temuan baru pada penelitian ini adalah mempelajari kinetika reaksi risinoleat secara *in situ* atau mereaksikannya secara langsung dalam bentuk minyak jarak (castor oil), tanpa memisahkannya terlebih dahulu. Komposisi risinoleat hasil dehidrasi (DCO = dehydrated castor oil) adalah 9,90% LA dan CLA (C,C); 23,23% LA dan CLA (C,Z) yang merupakan isomer paling esensial; 6,01% LA dan CLA (Z,Z), 20,09% sisa risinoleat, dan terbentuk

16,16% senyawa 8, 11-oktadekadienat yang juga suatu isomer linoleat<sup>[4,5,15]</sup> dengan kromatogram seperti gambar 4 berikut.

Karena perubahan risinoleat tidak hanya menjadi LA dan CLA tapi juga senyawa 8, 11-oktadekadienat sebanyak 16,16%, maka studi kinetik kurang akurat bila dilakukan berdasarkan laju pertambahan produk.



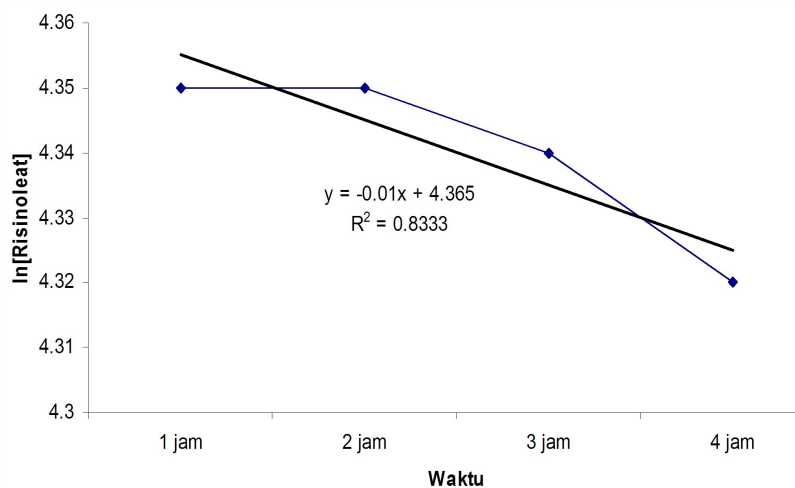
Gambar 1. Kromatogram GC-MS Minyak jarak

Tabel 1: Konsentrasi Risonoleat dengan Variasi Waktu

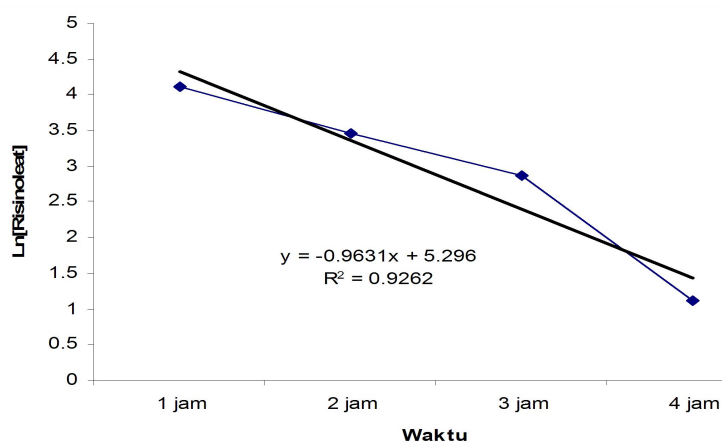
Waktu (Jam)	[% Risonoleat]	
	Suhu 125°C	Suhu 175°C
1	77,52	61,67
2	77,85	31,77
3	76,90	17,48
4	75,38	3,36

Tabel 2: Hasil Linieritas Uji Orde Reaksi

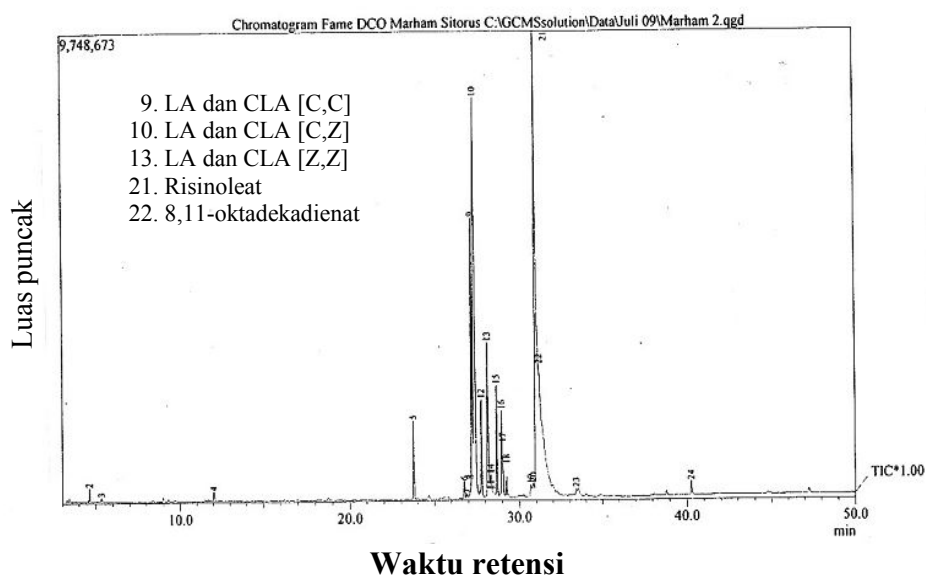
Uji orde reaksi	Harga linieritas (R <sup>2</sup> )	
	125°C	175°C
1	0,8333	0,9262
2	0,7353	0,7193
3	0,7781	0,6273



Gambar 2. Grafik ln [Risinoleat] vs Waktu 125°C



Gambar 3. Grafik ln [Risinoleat] vs Waktu 175°C



Gambar 4. Kromatogram GC-MS minyak jarak hasil dehidrasi (DCO)

## KESIMPULAN

Dehidrasi risinoleat menghasilkan dua produk utama linoleat terkonjugasi (CLA) dan linoleat (LA) yang berdasarkan data GC-MS masih bergabung karena keduanya merupakan isomer dengan perbedaan posisi ikatan rangkap sehingga mempunyai sifat fisik yang berdekatan. Reaksi dehidrasi risinoleat dilakukan dalam bentuk minyak jarak dengan hasil reaksi merupakan orde satu dengan konstanta kecepatan reaksi ( $k$ ) pada  $125^{\circ}\text{C}$  (398 K) sebesar  $0,01 \text{ Jam}^{-1}$  dan pada  $175^{\circ}\text{C}$  (448 K) sebesar  $0,9631 \text{ Jam}^{-1}$ . Energi aktivasi ( $E_a$ ) yang dihitung dengan membandingkan dua data menggunakan persamaan Arrhenius adalah sebesar  $191,152 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Studi kinetika kurang akurat bila ditentukan berdasarkan pertambahan produk karena menghasilkan produk samping selain CLA dan LA.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada DP<sub>2</sub>M Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi (DIKTI) Departemen Pendidikan Nasional yang telah mendanai penelitian ini melalui proyek Penelitian Hibah Bersaing (HB) untuk Tahun Anggaran 2009/2010. Terima kasih juga disampaikan kepada Marida, Purnama, J. Purba, M. Sinaga dan M. Nizam atas kontribusinya pada penelitian untuk bahan tulisan ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. M. Sitorus, *Kimia Organik Fisik*, Graha Ilmu, Yogyakarta, 2008.
2. A. Kadarohman, *Isomerisasi Hidrogenasi Eugenol dan Sintesis Turunan Kariofiline* Disertasi S<sub>3</sub> Ilmu Kimia PPs UGM (Tidak diublikasi), Yogyakarta, 2003.
3. Nurhayati dan Subagjo, *Analisis Termodinamika Dehidrasi n-butanol*, Prosiding Seminar Nasional Fundamental Dan Aplikasi Teknik Kimia, (Surabaya, 24-25 Nopember 1999), 1999.
4. M. Sitorus, S. Ibrahim, H. Nurdin dan D. Darwis, *Optimasi Kondisi Reaksi Pada Pembuatan Minyak Jarak Terdehidrasi (DCO)*, *Jurnal Sains Indonesia*, Fakultas MIPA UNIMED, Medan, 33(1):51-56, (2009).
5. M. Sitorus, S. Ibrahim, H. Nurdin and D. Darwis, Transformation of Ricinoleic of Castor Oil Into Linoleic (Omega-6) and Conjugated Linoleic Acid, *Indo. J. Chem.*, 9(2):278-284, (2009).
6. D. N. Bhowimick and A. N. Sarma, *Dehydration of Castor Oil*, Ind. Eng. Chem. Prod, Departement of Oil and Paint Technology, Kampur India, 1987.
7. W.G. Priest, J. D. Von Mikusch, *Composition and Analysis of Dehydrated Castor Oil*, Woburn Degreasing Company of New Jersey, New York, 1997.
8. H. P. Peterson, J. H. Bryan and T. A. Keevil, A Kinetic Study of The Isomerzation of Eugenol, *J. Chem. Edu.*, 70(4):A96-A98, (1993).
9. A. I. Allahverdiev, G. Gunduz and D. Y. Murzin, Kinetics of Alpha-Pinene Isomerization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 2373-2377, (1998).
10. K. S. Sharma, V. K. Srivastava, P. H. Pandya and R. V. Jasra, Solvent-free Isomerization of Methyl Chavicol to trans-Anethole Using Transition Metal Complexes as Catalyst, *Catalysis Communication*, 6:205-209, (2005).
11. S. J. Sekewael, I. Telussa dan H. J. Sohilit, *A Kinetic Study of The Isomerization of Safrol*, Skripsi S<sub>1</sub> Kimia FMIPA UNPATTI, Ambon, 2006.
12. Nurhayati, M. Laniwati dan Subagjo, *Kinetika Dehidrasi N-butanol Pada Katalis Alumina Aktif*, Prosiding Seminar Nasional Fundamental Dan Aplikasi Teknik Kimia, (Surabaya, 24-25 Nopember 1999), 1999.
13. S. Findik and G. Gunduz, Isomerization of  $\alpha$ -Pinena to Champene, *JAOCS*, 4(9):1145-1151, (1997).
14. F. S. Guner, Castor Oil Dehydration Kinetics, *JAOCS*, 74(4):409-412, (1997).
15. M. Sitorus. *Spektroskopi Elusidasi Struktur Molekul Organik*, Graha Ilmu Yogyakarta, 2009.