



**KAJIAN PENGOPTIMUMAN TINDAK BALAS PENGEPOKSIDAN MINYAK SAWIT  
OLEIN  
(STUDY ON EPOXIDATION REACTION OPTIMIZATION OF PALM OLEIN)**

DARFIZZI DERAWI & JUMAT SALIMON\*

Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti  
Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia.

\*emel: jumat@ukm.my, faks: +603-89215410

**ABSTRAK**

*Kajian pengoptimuman tindak balas pengepoksidaan minyak sawit olein ( $PO_o$ ) dengan menggunakan mangkin asid performik ( $HCOOOH$ ) telah dijalankan. Asid performik dihasilkan daripada campuran asid formik ( $HCOOH$ ) sebagai pembawa oksigen dan hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) sebagai penderma oksigen. Kesan tindak balas terhadap nisbah kepekatan  $HCOOH : H_2O_2$  dan masa tindak balas telah dikaji. Proses pengepoksidaan dijalankan pada suhu  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . Kandungan oksigen oksirana ( $OOC$ ) optimum sebanyak 3.61 % diperolehi dengan menggunakan nisbah mol 1 : 5 : 2 pada 150 minit dan sebanyak 96.5 % penukaran dapat dicapai. Puncak kromatografi cecair berprestasi tinggi (HPLC) bagi minyak sawit olein terepoksida (EPO) telah berubah sepenuhnya berbanding puncak HPLC  $PO_o$ . Manakala, spektrum transformasi fourier infra-merah (FTIR) telah menunjukkan kehadiran puncak yang mewakili ikatan gelang oksirana pada nombor gelombang  $844\text{ cm}^{-1}$ .*

**Kata kunci:** Minyak sawit olein; pengepoksidaan; kandungan oksigen oksirana

**ABSTRACT**

*Optimization study on palm olein ( $PO_o$ ) epoxidation by using performic acid ( $HCOOOH$ ) catalyst was carried out. Performic acid produced by mixture of formic acid ( $HCOOH$ ) as oxygen carrier and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) as oxygen donor. The effect of concentration ratio of  $HCOOH : H_2O_2$  and reaction time was studied. Epoxidation was done at temperature of  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . The optimum of oxygen oxirane content ( $OOC$ ) obtained was 3.61 % and 96.5 % of conversion was achieved by using mol ratio of 1 : 5 : 2 at 150 minutes. High performance liquid chromatography (HPLC) peaks for epoxidized palm olein (EPO) totally have been changed compared to the HPLC peaks*

of  $PO_6$ . While, fourier transformation infra-red spectrums have been shown the present of oxirane peaks at wavenumber  $844\text{ cm}^{-1}$ .

**Keywords:** Palm olein; epoxidation; oxygen oxirane content

## PENGENALAN

Proses pengepoksidaan alkena dan rantai hidrokarbon tak tepu merupakan salah satu tindak balas yang amat berguna dalam sintesis sebatian organik. Ini kerana, kumpulan epoksi adalah sebatian perantara yang aktif untuk ditukarkan kepada sebatian-sebatian yang dikehendaki. Minyak dan lemak merupakan sumber semulajadi yang boleh diperbaharui dan dapat diubah suai secara kimia ataupun 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 menindak balaskan 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 (Wallace 1978; Klaas & Warwell 1999; Biermann et al. 2000).

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 ataupun 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 & Padley 1997; Gunstone 2004). 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 ( $PO_6$ ) 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<sub>o</sub> adalah 51.0 – 61.0 (O'Brien 1998). Sebanyak 40.0 % asid lemak oleik terdapat dalam PO<sub>o</sub> (Scrimgeour 2005). Proses pengepoksidaan terhadap PO<sub>o</sub> masih tidak dibangunkan lagi terutamanya terhadap penghasilan nilai OOC minyak sawit olein terepoksida (EPO) yang optimum. Walaubagaimanapun, 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 dan 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<sub>o</sub> secara *in situ* menggunakan asid performik dikaji. Kesan parameter kepekatan asid formik, masa tindak balas dan kepekatan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> terhadap nilai OOC EPO telah diperolehi. Ujian-ujian pengecaman dilakukan bagi membuktikan bahawa ikatan tak tepu pada PO<sub>o</sub> telah bertukar kepada ikatan gelang oksirana.

#### BAHAN DAN KAEDAH

Sampel minyak sawit olein (PO<sub>o</sub>) 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. 50 ml PO<sub>o</sub> ditimbang dan dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher. PO<sub>o</sub> akan diasidkan dengan asid formik dan seterusnya hidrogen peroksida ditambahkan setitis demi setitis. Lebihan pembentuk oksigen akan berlaku akibat pemutusan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pada suhu yang tinggi apabila hidrogen peroksida dimasukkan sekali gus ke dalam campuran tindak balas dan ini tidak digalakkan (Wang et al. 1997). 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) (Paquot 1979;

A.O.C.S. 1998) 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.

## HASIL DAN PERBINCANGAN

Peringkat pertama kajian membincangkan tentang kesan kepekatan HCOOH terhadap nilai OOC EPO dalam julat masa (60 – 180 minit). Beberapa set kajian dengan nisbah mol  $PO_0$  : HCOOH :  $H_2O_2$  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. Nilai OOC maksimum (3.63 %) diperolehi dengan menggunakan nisbah mol 1 : 5 : 4 selama 150 minit tindak balas. Peratus penukaran yang dicatatkan sebanyak 97.1 %. Bagi nisbah mol 1 : 9 : 4, nilai OOC dicatatkan menurun secara mendadak selepas 120 minit tindak balas. Ini kerana, tindak balas pengepoksidaan bersifat eksotermik dan kepekatan asid peroksi yang tinggi harus dielakkan (Gunstone 2004).

Nilai iodin EPO yang diperolehi bagi kepekatan asid formik yang berlainan ditunjukkan pada Rajah 2. Nilai iodin minyak sawit olein ( $PO_0$ ) dalam kajian ini adalah 61.67. Nilai iodin EPO menurun dengan mendadak terutamanya bagi tindak balas dengan nisbah mol 1 : 5 : 4. Ini kerana, jumlah ikatan ganda dua bagi  $PO_0$  telah berkurangan apabila diepoksidakan untuk menghasilkan gelang oksirana pada EPO. Semakin tinggi nilai OOC yang dicapai, semakin rendah nilai iodin EPO yang diperolehi. Pada nilai OOC optimum, nilai iodin adalah sifar. Ini menunjukkan, kesemua ikatan ganda dua yang ada pada  $PO_0$  telah diepoksidakan menjadi gelang oksirana.

Rajah 3 menunjukkan kesan kepekatan  $H_2O_2$  terhadap nilai OOC EPO. Nilai OOC bertambah apabila kepekatan  $H_2O_2$  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 % . Walaubagaimanapun, 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  $H_2O_2$  yang digunakan terlampau tinggi. Rajah 4 menunjukkan kesan kepekatan  $H_2O_2$  terhadap nilai iodin EPO. 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<sub>o</sub> kepada gelang oksirana untuk menghasilkan EPO.

Rajah 5 menunjukkan kromatogram HPLC PO<sub>o</sub> dan Rajah 6 menunjukkan kromatogram HPLC EPO. Berdasarkan perbandingan antara kedua-dua kromatogram, didapati puncak-puncak kromatogram asal (PO<sub>o</sub>) telah berubah sepenuhnya. Ini menunjukkan struktur triasilgliserol (TAG) tak tepu yang terkandung dalam PO<sub>o</sub> telah mengalami pengepoksidaan dan terhasilnya TAG terepoksida. Rajah 7 menunjukkan spektrum FTIR bandingan antara PO<sub>o</sub> dengan EPO. Socrates 2001 menyatakan bahawa puncak gelang oksirana dikesan pada nombor gelombang 750 – 880 cm<sup>-1</sup> dan 815 – 950 cm<sup>-1</sup>, puncak getaran regangan 'overtone' ikatan C=O (ester) pada nombor gelombang ~3450 cm<sup>-1</sup>, puncak getaran regangan =CH pada nombor gelombang 3050 – 3000 cm<sup>-1</sup> dan puncak ikatan HC=CH (cis) pada nombor gelombang 1650 – 1600 cm<sup>-1</sup>. Spektrum FTIR PO<sub>o</sub> mempunyai puncak getaran regangan 'overtone' ikatan C=O (ester) pada nombor gelombang 3473 cm<sup>-1</sup>, puncak getaran regangan =CH (3003 cm<sup>-1</sup>) dan puncak yang mewakili ikatan ganda dua HC=CH (cis) (1651 cm<sup>-1</sup>). Berdasarkan spektrum FTIR EPO, puncak yang mewakili ikatan ganda dua (1651 cm<sup>-1</sup>) dan puncak getaran regangan =CH (3003 cm<sup>-1</sup>) telah tidak kelihatan dan terdapat puncak yang mewakili gelang oksirana pada nombor gelombang 844 cm<sup>-1</sup>. Ini menunjukkan bahawa ikatan ganda dua pada PO<sub>o</sub> telah ditukarkan sepenuhnya kepada gelang oksirana bagi menghasilkan EPO.

#### 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<sub>o</sub> : HCOOH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pada suhu 45 °C selama 150 minit. Sebanyak 3.61 % nilai OOC diperolehi dengan peratus penukaran sebanyak 96.5 %.

#### PENGHARGAAN

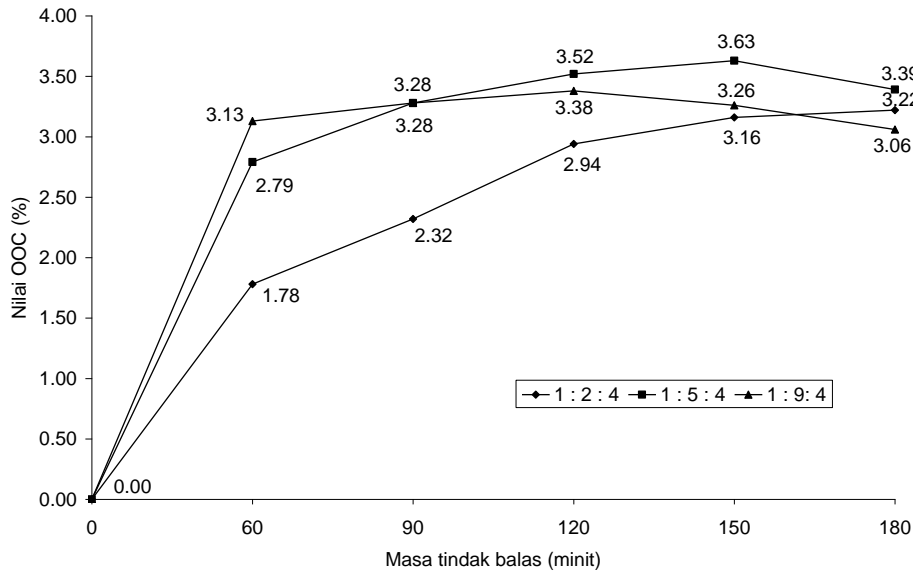
Ribuan terima kasih ditujukan kepada pihak Universiti Kebangsaan Malaysia atas bantuan kewangan melalui geran penyelidikan UKM-GUP-NBT-08-27-113 dan segala kemudahan penyelidikan yang telah disediakan.

RUJUKAN

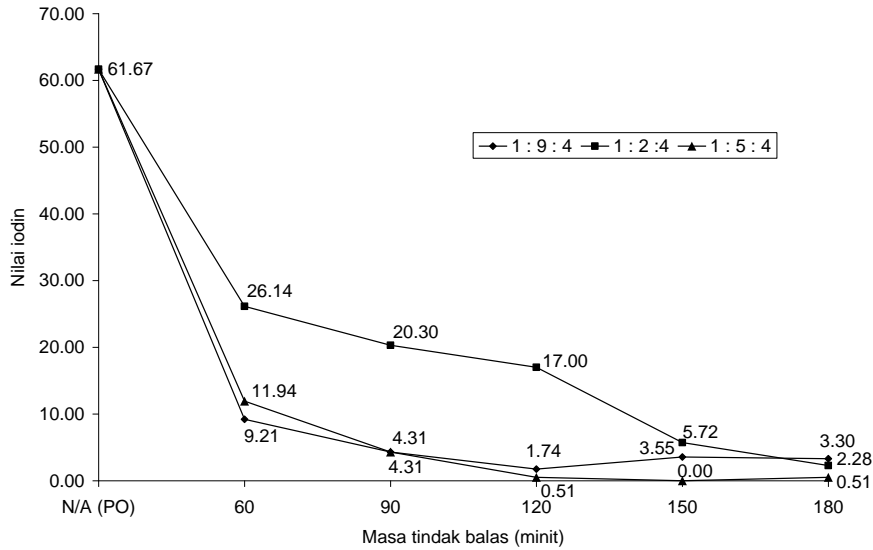
- A.O.C.S. 1998. *Official Methods and Recommended Practices of AOCS*. Illionis: AOCS
- Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Luhs, W., Machmuller, G., Metzger, J. O., Klaas, M. R., Schafer, H. J. & Schneider, M. P. 2000. New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry. *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*.
- Dinda, S., Patwardhan, A. V., Goud, V. V. & Pradhan, N. C. 2007. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology*. 99(2008): 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. Am. 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. Am. 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. *Bioresource Technology*. 97(2006): 1365-1371
- Guenter, S., Rieth, R. & Rowbottom, K. T. 2003. Edisi Ke-6. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. t.tp.: John Wiley and Sons.
- Gunstone, F. D. 2004. *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses*. UK: Blackwell Publishing Ltd.
- Gunstone, F. D. & Padley, F. B. 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-catalysed perhydrolysis. *Ind. Crops Prod.* 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
- Socrates, G. 2001. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Edisi Ke-3. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Wallace, J. C. 1978. *Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures*. New York: Wiley Interscience.
- 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

LAMPIRAN

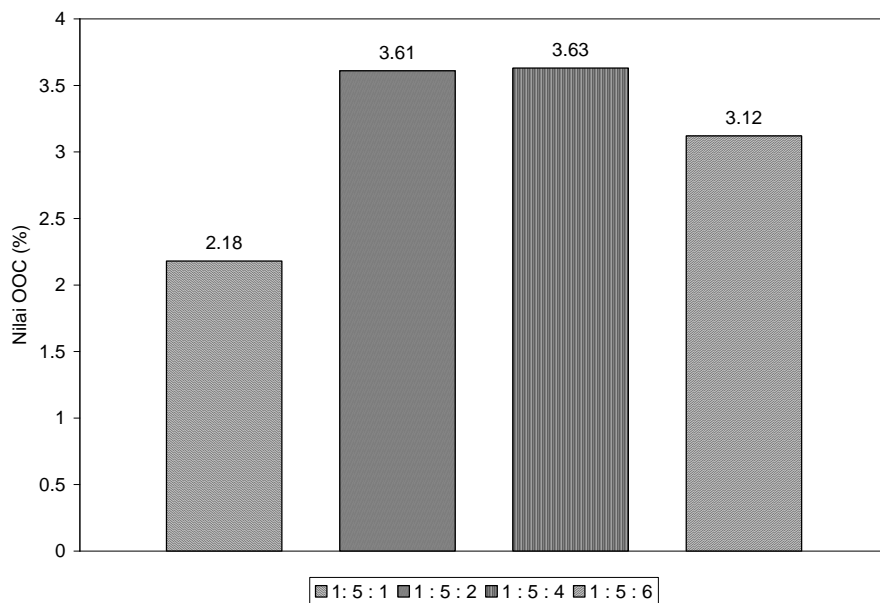


RAJAH 1 Kesan Kepekatan Asid Formik Terhadap Nilai OOC EPO  
( $PO_0$  :  $HCOOH$  :  $H_2O_2$ )

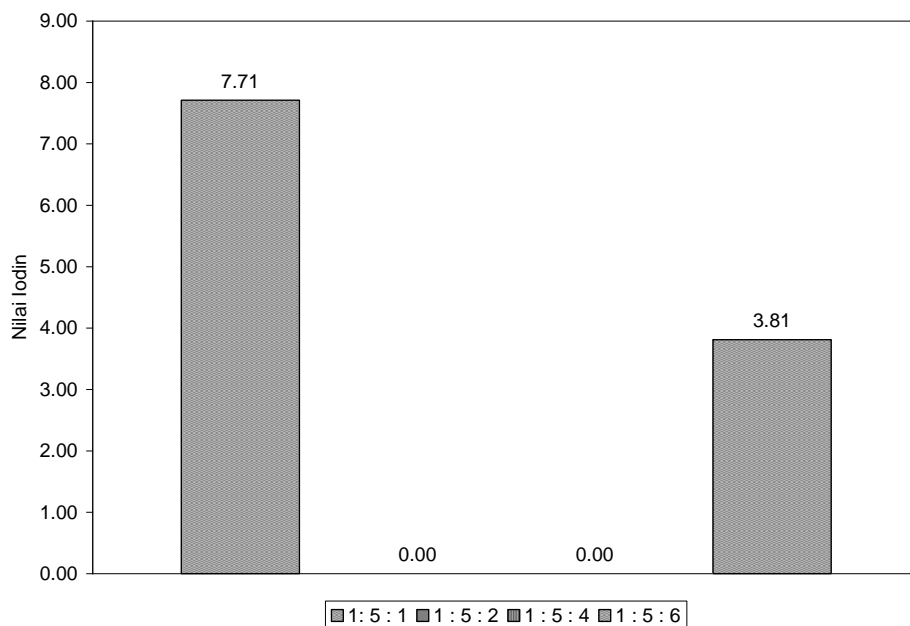


Rajah 2 Kesan Kepekatan Asid Formik Terhadap Nilai Iodin EPO  
( $PO_0$  :  $HCOOH$  :  $H_2O_2$ )

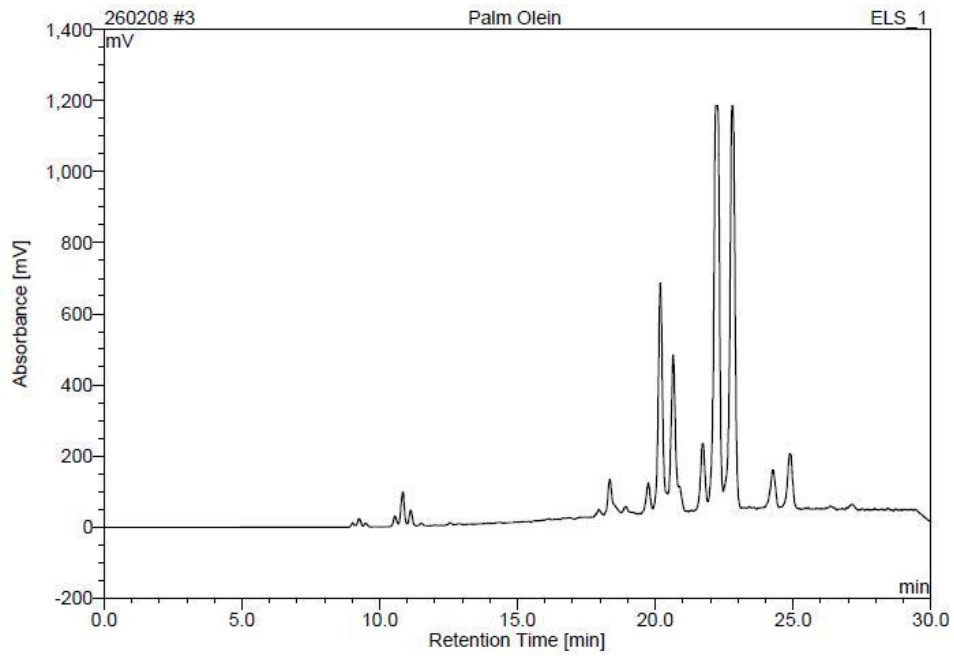




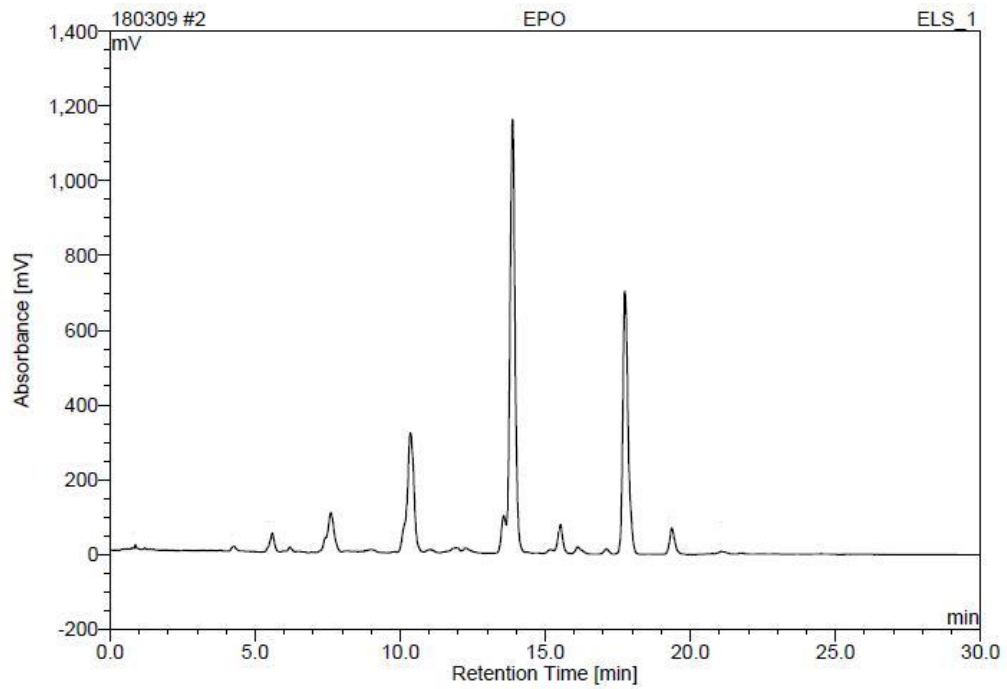
RAJAH 3 Kesan Kepekatan  $H_2O_2$  Terhadap Nilai OOC EPO  
( $PO_o : HCOOH : H_2O_2$ )



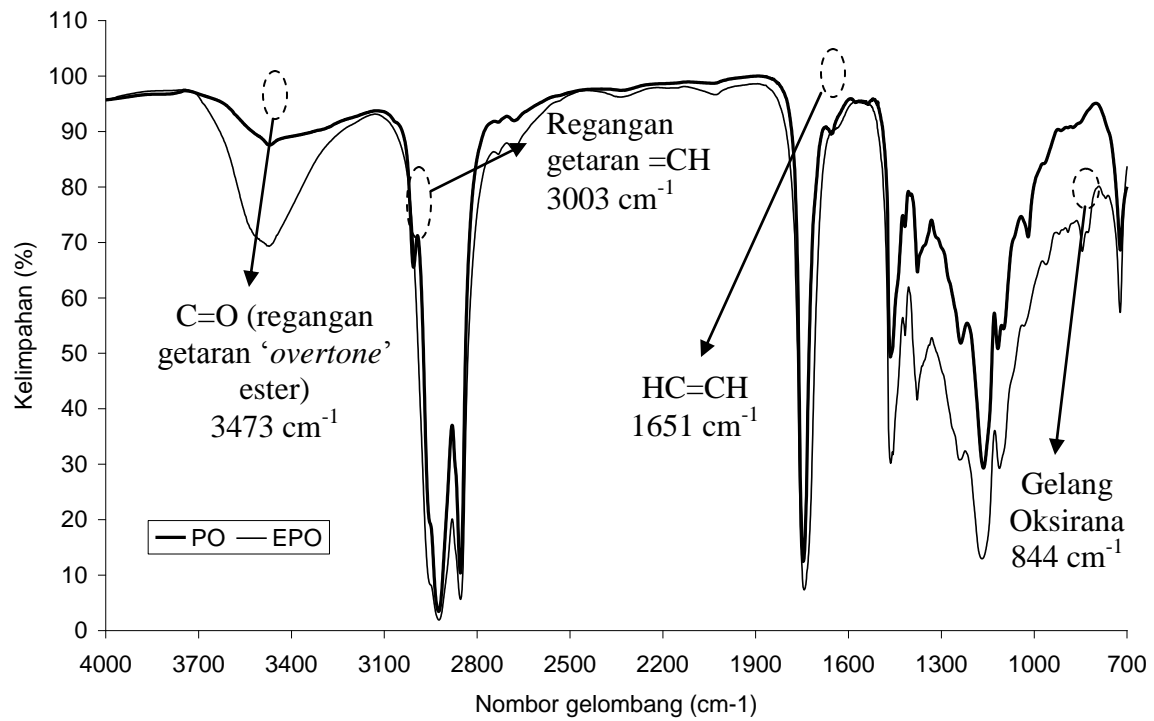
RAJAH 4 Kesan Kepekatan  $H_2O_2$  Terhadap Nilai Iodin EPO  
( $PO_o : HCOOH : H_2O_2$ )



Rajah 5 Kromatogram HPLC PO<sub>o</sub>



RAJAH 6 Kromatogram HPLC EPO



RAJAH 7 Spektrum FTIR Bandingan antara PO<sub>o</sub> dengan EPO