

PROSIDING

Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2012

“The Challenge of Chemical Engineering Institutions
in Product Innovation for a Sustainable Future”



Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Depok, Jawa Barat, Indonesia
20-24 September 2012

Diterbitkan oleh:



Asosiasi Pendidikan Tinggi
Teknik Kimia Indonesia

Didukung oleh:



Disponsori oleh:



PERTAMINA
LUBRICANTS



WIKA
PT WILAYA KARYA (Persero) Tbk



SUEK AG



Pengaruh Konsentrasi Katalis Tahap Esterifikasi Etilen Glikol dan Asam Oleat pada Pembuatan Polyol

La Ifa*, Nurjannah

Jurusan Teknik Kimia, Universitas Muslim Indonesia, Makassar

*E-mail: laifa_ere@yahoo.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh konsentrasikatalis tahap esterifikasi etilen glikol dan asam oleat pada pembuatan polyol. Penelitian dilakukan dengan mereaksikan asam oleat dengan etilen glikol. Variabel dalam penelitian ini meliputi pengaruh konsentrasi katalis benzoil peroksida (1%; 2%; 3% dan 4%). Kemudian direaksikan dengan asam asetat dan hidrogen peroksida dengan katalis asam sulfat untuk membentuk asam oleat teroksidasi. Selanjutnya asam oleat teroksidasi direaksikan dengan campuran isopropanol dan metanol untuk membentuk polyol. Peralatan utama yang digunakan dalam percobaan pembuatan polyol adalah labu leher tiga 500 mL dilengkapi dengan kondensor reflux, termometer, water bath dan magnetic stirrer. Polyol produk dianalisa bilangan hidroksil dengan cara titrasi dan dianalisis dengan Infra Red (IR) Spectroscopy. Polyol yang terbaik adalah dihasilkan pada konsentrasi katalis 4%, memiliki bilangan hidroksil 154,5 mg KOH/g sampel dengan viskositas 106,9 cp.

Kata kunci: esterifikasi, etilen glikol, asam oleat, polyol

1. Pendahuluan

Polyol merupakan suatu alkohol polyhidrat atau senyawa alkohol yang mempunyai gugus OH atau gugus hidroksil lebih dari satu. Polyol juga dikenal sebagai polyhidrik alkohol. Polyol yang banyak digunakan secara komersial dalam pembuatan polyuretan secara umum terbagi menjadi dua, yakni polyol alami dan polyol yang dibuat secara sintesis baik dari bahan yang dapat diperbaharui maupun dari bahan yang tidak dapat diperbaharui seperti *petroleum*. Contoh polyol dari bahan alami dimana ditemukan fungsi hidroksil secara alami, yaitu pada *ricinoleic acid* yang terdapat dalam minyak jarak yang banyak mengandung tiga gugus hidroksil dimana akan menghasilkan *cross-linked polymer* [2]. Polyol yang dibuat secara sintesis, terbagi menjadi dua grup, yakni polyester polyol dan polyeter polyol. Polyeter polyol dan polyester polyol hanya terlarut sebagian (*partially miscible*) satu dan lainnya. Secara termal, polyeter polyol lebih tidak stabil dan lebih mudah teroksidasi dari

pada polyester polyol, namun polyeter polyol lebih stabil untuk reaksi saponifikasi [2].

Polyester adalah sebuah polymer (sebuah rantai dari unit yang berulang-ulang) dimana masing-masing unit dihubungkan oleh sebuah sambungan ester. Sebuah polyester dibuat dengan sebuah reaksi yang melibatkan sebuah asam dengan dua gugus -COOH, dan sebuah alkohol dengan dua gugus -OH. Polyester polyol adalah polyol pertama yang digunakan dalam permulaan pengembangan polyuretan, dan dihasilkan dengan polykondensasi diasam dengan diol berlebih.

Polyester polyol dibentuk dengan reaksi di atau polykarboksil dengan di atau polyhidrik alkohol. Asam oleat yang berbasis minyak sawit dapat dibuat sebagai polyester karena mempunyai struktur rantai karbon panjang seperti pada minyak bumi, material ini dipilih karena mempunyai sifat biodegradabilitas dan merupakan bahan yang dapat diperbaharui.



Unsaturated polyester disebut juga sebagai polyester, resin ini terbentuk melalui reaksi kondensasi antara *dibasic acid* dan *dihydric alcohol* (glykol), serta melalui tahap reaksi adisi dengan mekanisme radikal bebas antara polyester resin dengan monomer. Dalam proses pembentukan *unsaturated* polyester resin selain ketiga unsur di atas (*dibasic acid*, *dihydric alcohol*, dan monomer) juga diperlukan katalis dan inhibitor yang mempengaruhi kedua tahap reaksi di atas.

Sifat-sifat dari polyester yang dihasilkan tergantung dari: jenis dan jumlah dari *dibasic acid* yang digunakan, jenis alkohol yang digunakan, jenis dan jumlah ikatan silang antar, monomer, berat molekul dari polyester dan sistem inhibitor.

Dibasic acid yang dapat digunakan dalam pembuatan polyester terdiri dari *saturated acid* atau *unsaturated acid*. Sebagai *dihydric alcohol* (alkohol yang mengandung dua gugus hidroksil) digunakan etilen glykol dan monomer yang dapat digunakan antara lain stiren, etilen dan propilen.' Sistem katalis dan inhibitor sangat diperlukan untuk membantu reaksi dan mengendalikan reaksi, untuk itu sebagai katalis dapat digunakan *benzoil peroxide* dan sebagai inhibitor adalah *hydroquinone*.

Polyester yang dihasilkan oleh reaksi kondensasi berbentuk linier dengan sifat-sifatnya seperti resin termoplastik dan oleh reaksi adisi berbentuk jaringan dengan sifat-sifatnya seperti resin *thermosetting*. Karena sifat-sifat polyester, yang dipengaruhi oleh bahan baku, maka polyester ini memegang peranan didalam memenuhi kebutuhan seperti dalam bentuk polyester padat yang telah dicampur dengan, *filler*.

Alkohol sangat besar pengaruhnya terhadap sifat-sifat polyester. Pemilihan jenis alkohol sangat penting karena akan mempengaruhi sifat polyester seperti fleksibilitas, kekristalan dan kesensitifan terhadap air dan panas. Jenis alkohol yang digunakan adalah *dihydric alcohol*. *Monohydric alcohol* digunakan untuk pertumbuhan rantai, sedangkan *polyhydric alcohol* akan mengakibatkan pertumbuhan cabang-cabang

dalam rantai polyester yang sukar dikontrol. Bertambah panjangnya rantai *dihydric alcohol* (glykol) akan menyebabkan bertambahnya fleksibilitas, kekuatan dan kesensitifan terhadap air dan panas [1].

Untuk menjaga kestabilan dari polyester tidak jenuh yang dihasilkan, maka diperlukan suatu sistem inhibitor setelah reaksi kondensasi berlangsung untuk mencegah reaksi menyerang ikatan rangkap yang ada pada suatu rantai polyester oleh ikatan rangkap yang ada pada rantai polyester yang lain selama dalam penyimpanan. Pada dasarnya inhibitor ini berfungsi untuk menjaga agar ikatan rangkap dalam rantai polyester tidak aktif sebelum proses *curing* terjadi.

Senyawa dengan dua gugus fungsional menghasilkan polyester polyol yang linier. Bila ditambahkan senyawa yang memiliki lebih dari dua gugus fungsional akan menghasilkan polyol yang bercabang [2]. Asam yang paling digunakan adalah asam *adipic* dan *phthalics*. Polyol polyester berbasis asam *adipic* digunakan dalam aplikasi dimana fleksibilitas yang diinginkan, sebagai fleksibel *foam* dan *elastomer*. Polyol berbasis asam *phthalics* atau (*phthalics* anhidrida), mempunyai rantai kaku dan digunakan pada *foam* yang kaku dan pada pelapis kinerja tinggi.

Polyol dapat dibuat melalui dua tahap, yaitu tahap epoksidasi dan tahap hidroksilasi. Pada tahap epoksidasi, melibatkan penambahan asam peroksi (*peroxyacid*) pada ester antara asam oleat dengan etilen glikol untuk membentuk etanal asam oleat terepoksidasi sedangkan pada tahap hidroksilasi melibatkan penambahan gugus OH pada etanal asam oleat terepoksidasi untuk membentuk polyol berbasis asam oleat.

2. Metode Penelitian

Penelitian pembuatan polyol dibagi menjadi dua tahap, yakni tahap epoksidasi dan hidroksilasi dimana merupakan tahapan berurutan yang tidak ada jeda waktu diantaranya. Penelitian ini menyelidiki polyol secara keseluruhan tidak hanya epoksidasi, tetapi juga hidroksilasi dan hanya mengacu pada hasil akhir saja yakni



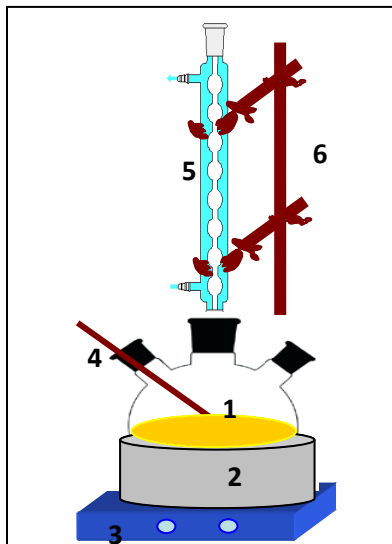
bilangan hidroksil setelah tahap hidroksilasi, karena dalam pembuatan polyol ini reaksinya berjalan berurutan yang tidak boleh dihentikan. Apabila proses selanjutnya tidak langsung dilakukan akan memicu timbulnya beberapa produk samping yang tidak diinginkan

Metode penelitian untuk membuat polyol dari asam oleat adalah dengan mengganti ikatan rangkap dari asam oleat kedalam gugus hidroksil. Molekul-molekul asam oleat, secara kimia dapat ditransformasi membentuk gugus epoksi pada tekanan atmosfer melalui reaksi epoksidasi, dan hidroksilasi dengan penambahan alkohol untuk membentuk gugus hidroksil. Hasil ini disebut polyol berbasis asam oleat. Besaran yang diukur setelah polyol diperoleh adalah bilangan hidroksil. Bilangan hidroksil diukur dengan metode IR-Spectroscopy untuk melihat secara kualitatif dan secara kuantitatif menggunakan titrasi

Bahan dasar utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam oleat. Bahan lain yang

digunakan adalah etilen glikol, benzoid peroksida, hydroquinone, asam sulfat, asam asetat glasial, metanol, isopropanol, hidrogen peroksida, natrium sulfat, aquades dan sebagainya.

Peralatan penelitian pembuatan polyol ini disajikan pada Gambar 1. Peralatan ini pada prinsipnya merupakan reaktor *batch* yang terbuat dari *pyrex* berbentuk labu leher tiga dengan volume 500 mL yang dilengkapi oleh pengaduk, termometer, kondesor reflux dan *water bath* untuk mempertahankan suhu. Peralatan tambahan yang digunakan adalah alat-lat gelas yang umum digunakan di laboratorium seperti labu pemisah (*separating flask*), gelas piala (*beaker glass*), erlenmeyer dan *hot plate magnetic stirrer*. Peralatan analisis yang digunakan terdiri dari IR-Spectroscopy untuk mengidentifikasi gugus hidroksil dari polyol, viskosimeter Ostwald menggunakan metode ASTM D-445 untuk analisa viskositas kinematik.



Keterangan:

1. Labu leher tiga
2. Water bath
3. Hot plate magnetik stirrer
4. Termometer
5. Kondesor balik
6. Statif

Gambar 1. Peralatan pembuatan polyol



Mula-mula asam oleat dimasukkan kedalam labu leher tiga berkapasitas 500 ml yang dilengkapi dengan termometer, *water bath*, kondensor *reflux* dan pengaduk. Asam peroksi asetat yang terdiri dari 1 mol asam asetat *glassial*, hidrogen peroksida dan asam sulfat ditambahkan kedalam asam oleat secara perlahan-lahan. Campuran diaduk dengan magnetik *stirrer* untuk mendapatkan larutan yang homogen. Suhu epoksidasi dipertahankan pada 50 °C. Reaksi dihentikan setelah 8,5 jam. Setelah itu campuran didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang kedalam corong pisah dengan maksud memisahkan fase minyak pada lapisan atas dan sisa reaktan pada fase bawah. Minyak pada lapisan atas dan campuran alkohol dimasukkan kedalam labu leher tiga. Larutan diaduk dengan magnetik *stirrer* untuk mendapatkan larutan yang homogen sambil diaduk ditambahkan asam sulfat. Temperatur dipertahankan pada suhu 50 °C. Setelah dua jam reaksi dihentikan.

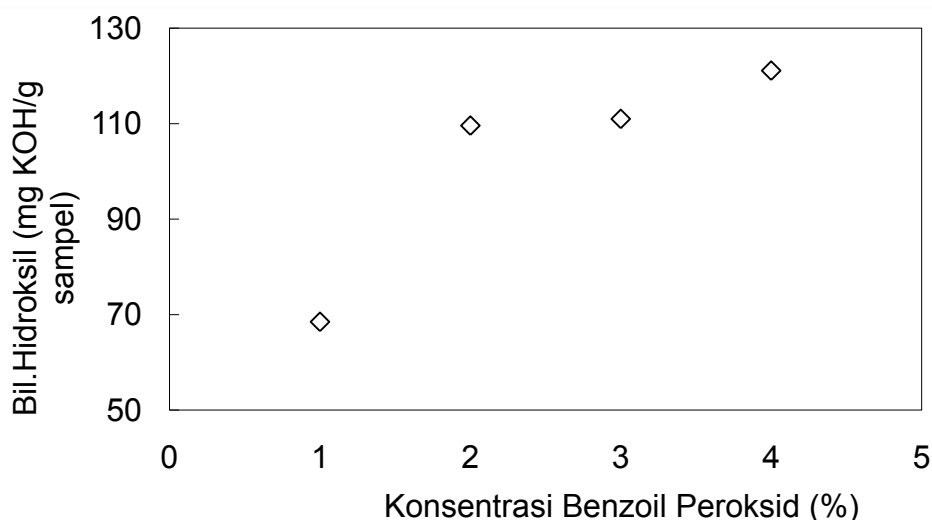
Larutan didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang pada corong pisah (*separator funnel*) dengan maksud memisahkan produk mentah dengan sisa reaktan. Produk mentah dicuci dengan air hangat untuk menghilangkan sisa alkohol sambil dikocok dan didiamkan beberapa jam, sehingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas adalah produk mentah yang berwarna kuning dan lapisan bawah adalah sisa reaktan yang jernih. Produk dipisahkan dari lapisan bawah. Produk mentah dipanaskan secara perlahan-lahan sampai suhu 110 °C untuk mengurangi kandungan air.

Dengan prosedur yang sama percobaan diulangi dengan variasi konsentrasi katalis benzoil peroksida (2%, 3%, 4% berat asam oleat). Produk polyol dianalisa bilangan hidroksil dengan titrasi, kemudian dibuat grafik hubungan bilangan hidroksil dengan konsentrasi benzoil peroksida. Dari grafik tersebut dapat dibaca konsentrasi katalis benzoil peroksida terbaik yang memberikan bilangan hidroksil maksimum. Diagram alir percobaan pengaruh konsentrasi katalis pada tahap epoksidasi.

3. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh konsentrasi katalis benzoil peroksida terhadap bilangan hidroksil polyol dipelajari dengan mereaksikan asam oleat dengan asam gliserol masing-masing pada 1%, 2%, 3%, 4%. Bilangan hidroksil untuk konsentrasi katalis benzoil peroksida dilukiskan pada Gambar 2. Katalis merupakan salah satu faktor lain yang berpengaruh pada proses epoksidasi-hidroksilasi selain rasio molar. Kisaran konsentrasi katalisator yang diteliti adalah 1%, 2%, 3%, 4%.

Suatu reaksi kimia dapat berlangsung karena molekul-molekul reaktan pada suatu waktu tertentu mengalami keadaan aktif yaitu apabila energi molekul tersebut dalam keadaan energi pengaktifan. Dalam keadaan demikian ikatan kimia dalam molekul dapat pecah sehingga terbentuk produk. Fungsi katalisator adalah mempercepat reaksi kimia dengan cara menurunkan energi aktivasinya.



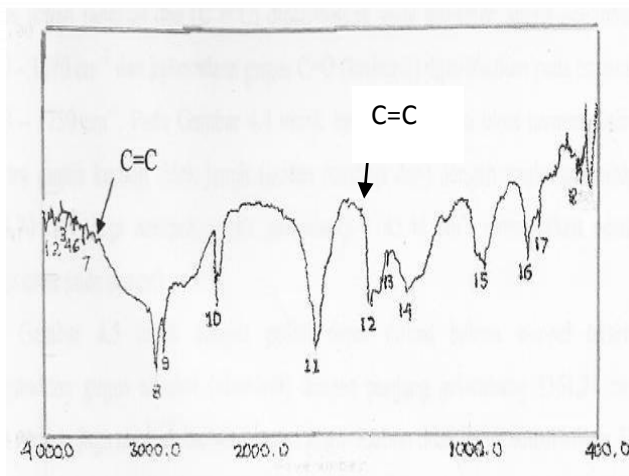
Gambar 2. Hubungan Bilangan Hidroksil dengan Konsentrasi Katalis Benzoyl

Dari Gambar 2 dapat diketahui bahwa secara keseluruhan bilangan hidroksil cenderung bertambah besar jika konsentrasi katalis meningkat. Penambahan jumlah katalis akan semakin mengaktifkan zat-zat pereaksi sehingga semakin memperbesar peluang reaktan untuk saling bertumbukan menghasilkan produk. Katalis asam sulfat pada tahap epoksidasi ini membantu mempercepat reaksi oksidasi. Konsentrasi katalis yang semakin besar menyebabkan penurunan energi aktivasi.

Konsentrasi katalisator dapat mempengaruhi konstanta kecepatan reaksi. Makin besar konsentrasi ion hidrogen makin besar kecepatan reaksinya, sehingga konversi reaksi semakin besar. Pada penelitian ini konversi reaksi tidak diukur tetapi secara langsung konversi reaksi berpengaruh pada hasil yang dicapai, baik dari segi kualitas maupun kuantitas. Jadi jika bilangan hidroksil yang diperoleh semakin besar maka bisa dikatakan konversi reaksinya juga akan semakin besar. Jumlah bilangan hidroksil terjadi kenaikan konsentrasi 1% ke 2% cukup signifikan sedang pada konsentrasi katalis 2% - 4% kenaikannya tidak signifikan. Hal ini kemungkinan disebabkan karena pada konsentrasi di atas 2% energi aktivasi sudah minimal sehingga penambahan konsentrasi

katalisator tidak bisa lebih menurunkan energi aktivasi.

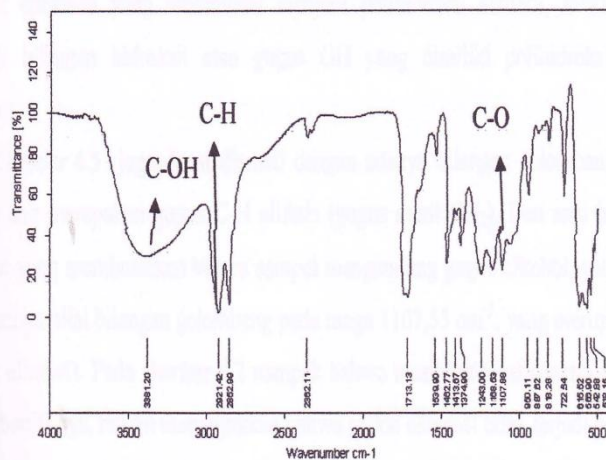
Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa polyol yang dihasilkan untuk katalis 2% memiliki bilangan hidroksil dengan range 103,2-142,25 mg KOH/g sampel sedangkan untuk katalis 4 % diperoleh bilangan hidroksil sebesar 110,73-154,15 mg KOH/g sampel. Sebagai pembandingan, jumlah dan bilangan hidroksil yang diperoleh salmiah yaitu berkisar 110-250 mg KOH/ g sampel sedangkan polyol yang telah diperoleh dari asam oleat didapat bilangan hidroksil dari range 103,2-154,15 mg KOH/ g sampel. Penelitian pengaruh suhu terhadap bilangan hidroksil pada tahap hidroksil memperoleh bilangan hidroksil paling tinggi adalah 148 mg KOH/g sampel [3]. Hal ini sebagai pertanda bahwa polyol yang dihasilkan berbahan dasar asam oleat sudah memenuhi syarat sebagai bahan baku pembuatan poliuretan. Produk polyol dianalisa bilangan hidroksil dengan cara titrasi dan dianalisa dengan *Fourier Transform Infra Red (FTIR) Spectroscopy*. Hasil analisis dengan sinar infra merah berbentuk grafik dengan sistem koordinat kartesian yang mana ordinatnya merupakan % transmitasi dan absisnya merupakan bilangan gelombang (cm^{-1}) seperti pada Gambar 3 dan 4.



Gambar 3. Spektrum FTIR asam oleat

Keberadaan gugus hidroksil diperlihatkan dengan transmisi pada angka gelombang $3300 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, keberadaan gugus ikatan rangkap dua ($\text{C} = \text{C}$) diperlihatkan pada transmisi angka gelombang $1550 - 1670 \text{ cm}^{-1}$ dan keberadaan gugus $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) diperlihatkan pada transmisi $1680 - 1750 \text{ cm}^{-1}$. Pada Gambar 3 untuk bahan baku asam oleat nampak bahwa spektra gugus karbon tidak jenuh (ikatan rangkap dua) dengan angka gelombang $1583,70 \text{ cm}^{-1}$ juga nampak angka gelombang $1743,48 \text{ cm}^{-1}$ menandakan adanya gugus ester pada sampel.

Gambar 4 untuk sample polyol dapat dilihat bahwa sampel tersebut mengandung gugus alkohol (hidroksil) dengan panjang gelombang $3361,21 \text{ cm}^{-1}$. Pada Gambar juga nampak bahwa serapan gugus karbon tidak jenuh sudah hilang. Hal ini berarti telah terjadi reaksi terhadap ikatan rangkap yang ada pada bahan baku menjadi uluran karbon tunggal, sehingga dapat dipastikan bahwa seluruh epoksida (eter) yang terdapat dalam sampel terkonversi menjadi polyol melalui reaksi epoksida dan dilanjutkan dengan reaksi hidroksilasi. Hal ini sangat diharapkan karena semakin banyak epoksida yang terkonversi menjadi polihidroksi alkohol, maka semakin banyak bilangan hidroksil atau gugus OH yang dimiliki polihidroksil alkohol tersebut.



4. Spektrum FTIR polyol dari asam oleat

Gambar 4 juga dapat diamati dengan adanya bilangan gelombang $2921,42 \text{ cm}^{-1}$, yang merupakan gugus C-H alifatik (gugus metil CH_3). Dan satu lagi daerah serapan yang membuktikan bahwa sampel mengandung gugus alkohol, yaitu dengan terdapatnya nilai bilangan gelombang pada range $1107,53 \text{ cm}^{-1}$, yang merupakan uluran C-O (untuk alkohol). Pada Gambar 4 nampak bahwa masih terdapat spektra gugus $\text{C} = \text{O}$ (karbonil) nya, hal ini menunjukkan bahwa reaksi oksidasi tidak terjadi pada gugus karbonil tetapi pada gugus alkenanya (ikatan rangkap tidak jenuh).

4. Kesimpulan

Dari penelitian dan analisa yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Semakin besar konsentrasi katalis pada proses esterifikasi diperoleh bilangan hidroksil yang semakin besar pula yaitu konsentrasi katalis 4% dengan bilangan hidroksil $154,15 \text{ mg KOH/g sampel}$
2. Berdasarkan uji *Fourier transform Infra Red* (FTIR) *Spectroscopy* dapat



disimpulkan bahwa produk yang dihasilkan adalah polyol dengan diperoleh gugus hidroksil (gugus OH)

Daftar Pustaka

- [1] Handayani, AS., Meidiasari, Nasikin, M. dan Sudibandrio, M. (2006), "Mempelajadri Kondisi proses pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Etilen Glikol sebagai bahan Bakun Polyester", Prosiding Symposium Nasional Polimer VI
- [2] Kircher Klaus, (1987), Chemical Reactions in Plastics Processing, Hanser Publisher, Munich Vienna New York
- [3] Faleh Setia Budi dan Zainal Abidin. (2002), "The Study of Conversion CPO to Polyol ", *Prosiding*, Seminar Nasional Universitas Diponegoro, Semarang