

Kinetika Reaksi Alkyd Resin Termodifikasi Minyak Jagung dengan Asam Phtalat Anhidrat

Heri Heriyanto^{1,*}, Rochmadi², Arief Budiman²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gajah Mada

Abstract

Esterification of phthalic anhydride with monoglyceride is a condensation reaction to form a linear chain polymer. The present work aimed at investigating reaction kinetics of alkyd resin modified with corn oil in the absence of catalyst. The work consisted of two steps i.e. alcoholysis and esterification.

In the alcoholysis step, corn oil and glycerol were brought into reaction with a molar ratio of 1:2 at 250°C. Every 30 minutes during 3 hour reaction, reaction products were sampled to analyse the remaining free glycerol by iodometry method (FBI-AO2-03). In the esterification step, phthalic anhydride was put in the batch reactor with a glycerol-phthalic anhydride molar of 3:2. Samples were taken and the hydroxyl ions were analysed by acetate anhydride method. The variables investigated in the present work were reaction temperatures varied from 230°C to 260°C and equivalent OH/COOH ratio from 1 to 1.25.

Experimental results showed that alcoholysis of corn oil and glycerol could be carried out in a temperature range of 230°C to 260°C without the presence of catalyst. The effect of temperature on the reaction rate constant of monoglyceride and phthalic ester formation could be respectively written in the Arrhenius correlations as follows:

$$k_1 = 1.4647 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{8237.7}{T}\right) \text{ g/mgeq.min}$$

$$k_4 = 2.1398 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{14142}{T}\right) \text{ g/mgeq.min}$$

Keywords: alcoholysis, esterification, corn oil, glycerol, phthalic anhydride

Abstrak

Reaksi esterifikasi anhidrida phtalat dengan monogliserida merupakan reaksi kondensasi membentuk polimer dengan rantai linier. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi alkyd resin termodifikasi minyak jagung tanpa menggunakan katalis. Proses penelitian ada dua tahap yaitu tahap pertama reaksi alkoholisis dan tahap kedua reaksi esterifikasi.

Tahap alkoholisis diawali dengan mereaksikan minyak jagung dan gliserol dengan perbandingan molar 1:2 pada suhu 250°C. Sampel diambil pada selang waktu 30 menit selama 3 jam untuk dianalisis kadar gliserol bebasanya dengan metode iodometri (FBI-AO2-03). Tahap esterifikasi adalah mencampurkan anhidrida phtalat ke dalam reaktor *batch* dengan perbandingan molar gliserol : anhidrida phtalat 3:2. Sampel dianalisis kadar gugus OH⁻ dengan metode asetat anhidrida. Peubah-ubah yang dipelajari meliputi variasi suhu dari 230°C – 260°C dan variasi perbandingan ekivalen OH/COOH dari 1 – 1,25.

Berdasarkan hasil penelitian diambil kesimpulan bahwa minyak jagung dan gliserol dapat dialkoholisis tanpa menggunakan katalis pada kisaran suhu 230°C – 260°C. Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi dinyatakan dengan persamaan Arrhenius adalah sebagai berikut :

$$k_1 = 1,4647 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \text{ (g/mgek.men)}$$

$$k_4 = 2,1398 \times 10^9 \exp\left(-\frac{14142}{T}\right) \text{ (g/mgek.men)}$$

Kata kunci: alkoholisis, esterifikasi, minyak jagung, gliserol, anhidrida phtalat

Pendahuluan

Alkyd resin merupakan salah satu produk dari kimia polimer dengan mekanisme polimerisasi kondensasi. Jenis resin ini digunakan sebagai *binder* yang dimanfaatkan dalam industri cat,

coating, pembentukan film (Sandler, 1994). Alkyd resin dapat digunakan untuk bahan pengikat tinta, dempul pesawat, bahan perekat (Jones, 1983). Dalam perkembangannya konsumen lebih tertarik pada bahan cat dan *coating* yang ramah lingkungan, sehingga banyak penelitian dengan topik modifikasi alkyd

* Alamat korespondensi: e-mail: herfais@yahoo.com

resin menggunakan minyak nabati yang ramah lingkungan.

Alkid resin adalah suatu produk hasil reaksi esterifikasi antara asam dua basa (*dibasic acid*) dan *polyols* yang dimodifikasi oleh minyak kering atau asam lemak jenuh (Ikhuoria dkk., 2007). Minyak nabati memiliki potensi untuk mengembangkan alkid resin menjadi produk kimia polimer yang lebih tepat guna sesuai dengan tujuan pemanfaatan alkid resin, sehingga penelitian-penelitian alkid resin banyak membahas mengenai alkid resin termodifikasi oleh minyak nabati. Atimuttigul, dkk. (2006) melakukan penelitian tentang pengaruh jenis minyak nabati yaitu minyak kedelai, minyak biji bunga matahari, minyak jarak terhadap sifat fisik alkid resin. Azam, dkk. (2007) melakukan penelitian tentang sintesis alkid resin minyak tembakau. Penelitian yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya adalah proses sintesis alkid resin menggunakan katalis. Adapun penelitian yang akan dilakukan adalah sintesis alkid resin termodifikasi minyak jagung tanpa menggunakan katalis. Penelitian dilakukan dengan menganalisis pengurangan gugus hidroksil sisa dari proses sintesis alkid resin antara gliserol, dan anhidrida phtalat yang dimodifikasi oleh minyak jagung.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi sintesis alkid resin gliserol dan anhidrida phtalat yang dimodifikasi oleh minyak jagung. Variabel yang diteliti adalah suhu dan perbandingan mol reaktan.

Esterifikasi merupakan reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol. Asam yang digunakan dapat berupa asam mono basa atau lebih dan alkohol yang digunakan dapat berupa alkohol mono hidroksi atau lebih. Jika dalam esterifikasi digunakan asam dibasa atau lebih dan alkohol yang digunakan adalah alkohol dihidroksi atau lebih akan diperoleh suatu senyawa poliester dengan berat molekul tinggi (Haryanto dkk., 2005). Pembuatan alkid resin merupakan reaksi poliesterifikasi antara asam lemak (minyak jagung), polyol (gliserol) dan asam duabasa (*dibasic acid*, anhidrida phtalat).

Fisher dan Hayward (1998) menerangkan bahwa proses pembuatan alkid resin ada dua metode yaitu :

1. Proses Monogliserida

Pembuatan alkid menggunakan proses monogliserida adalah campuran dari minyak nabati dan *polyol* dipanaskan pada suhu tinggi bersama katalis seperti timbal, sodium, calsium atau zink sehingga terbentuk monogliserida. Proses pembentukan monogliserida disebut juga

proses alkoholisis. Proses alkoholisis dilakukan pada suhu tinggi sehingga kecepatan reaksi akan lebih besar (Roni dkk., 1998). Monogliserida dapat langsung direaksikan dengan asam anhidrida phtalat untuk mendapatkan hasil akhir berupa alkid resin (poliester).

- (i) Gliserol+Minyak nabati → Monogliserida
- (ii) Monogliserida+Anhidrida phtalat → Alkid

2. Proses *Fatty Acid* (Asam Lemak)

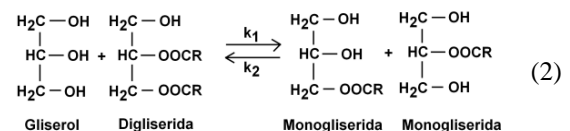
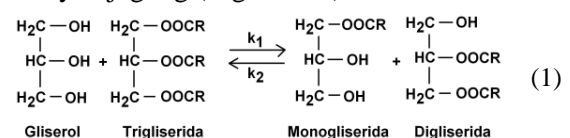
Metode lain yang digunakan untuk membuat alkid resin adalah dengan proses *fatty acid* (asam lemak). Minyak nabati, gliserol, dan anhidrida phtalat direaksikan bersama artinya tidak perlu memproduksi monogliserida. *Fatty acid* (asam lemak) dapat dibuat dengan pemisahan minyak, langkah ini memerlukan proses ekstra dengan biaya yang lebih mahal.

Kontrol yang harus diperhatikan pada reaksi polimerisasi alkid resin adalah terjadinya *gelation* sebelum konversi polimerisasi tercapai. *Gelation* pada reaksi sintesis alkid resin tergantung pada gugus fungsi rata-rata dari reaktan (Prashantha dkk., 2008).

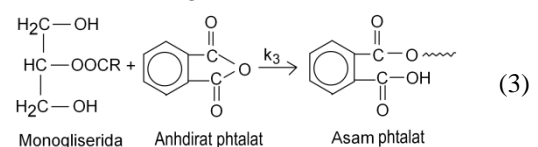
Bahan baku utama penelitian alkid resin adalah gliserol, minyak jagung (trigliserida) dan anhidrida phtalat. Proses yang dipakai adalah proses monogliserida. Penelitian ini menggunakan model dengan anggapan bahwa reaksi terjadi pada larutan ideal dimana reaktivitas gugus tidak dipengaruhi oleh perubahan berat molekul (panjang rantai).

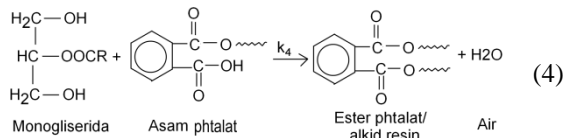
Model matematika dari mekanisme reaksi sintesis alkid resin dengan metode monogliserida dapat disusun sebagai berikut :

1. Reaksi alkoholisis antara gliserol dan minyak jagung (trigliserida)



2. Reaksi esterifikasi antara asam anhidrida phtalat dan monogliserida

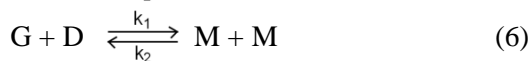
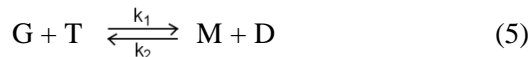




Air dianggap menguap semua (Kastanek dkk., 1986).

Reaksi di atas dapat disederhanakan sebagai berikut:

Tahap alkoholisis:



Tahap esterifikasi:



dimana air teruapkan sempurna.

$$-r_G = -\frac{dC_G}{dt} = k_1 C_G (C_T + C_D) - k_2 C_M (C_D + C_M) \quad (9)$$

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_G C_T + k_2 C_M C_D \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_M}{dt} &= k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D + 2k_1 C_G C_D - 2k_2 C_M C_M \\
 &= k_1 C_G (C_T + 2C_D) - k_2 C_M (C_D + 2C_M) \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_D}{dt} &= k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D - k_1 C_G C_D + k_2 C_M C_M \\
 &= k_1 C_G (C_T - C_D) + k_2 C_M (C_M - C_D) \quad (12)
 \end{aligned}$$

Tahap esterifikasi:

$$-r_{OH} = -\frac{dC_{OH}}{dt} = k_3 C_{OH} C_{PA} + k_4 C_{OH} C_{AP} \quad (13)$$

$$-r_{PA} = \frac{dC_{PA}}{dt} = k_3 C_{OH} C_{PA} \quad (14)$$

$$r_{AP} = \frac{dC_{AP}}{dt} = k_3 C_{OH} C_{PA} - k_4 C_{OH} C_{AP} \quad (15)$$

$$r_{EP} = \frac{dC_{EP}}{dt} = k_4 C_{OH} C_{AP} \quad (16)$$

dengan,

- G = Gliserol
- T = Trigliserida
- D = Digliserida
- M = Monogliserida

$$-\frac{dC_G}{dt} = \text{Laju pengurangan konsentrasi gliserol}$$

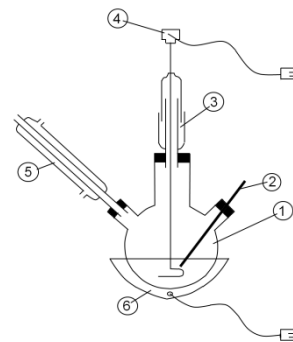
$$\frac{dC_T}{dt} = \text{Laju pembentukan konsentrasi trigliserida}$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \text{Laju pembentukan konsentrasi monogliserida}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \text{Laju pembentukan konsentrasi digliserida}$$

Metode Penelitian

Bahan utama dalam penelitian ini adalah Gliserol (C₃H₅(OH)₃). Gliserol teknis diperoleh dari Toko Bratachem Yogyakarta dengan kadar 85%, fasa cairan dengan densitas 1,2636 g/mL (60°C), berat molekul 92,14 g/mol. Anhidrida phtalat (C₈H₄O₃) p.a. Merck diperoleh dari CV Harum Kimia Jakarta dengan berat molekul 148,1 g/mol. Minyak jagung *refinery* memiliki fasa cairan dan densitas 0,918 g/m, bilangan iod 120-130 gI₂/100 g minyak. Rangkaian alat yang digunakan ditunjukkan pada Gambar 1.



Keterangan Gambar 1:

1. Reaktor
2. Termometer
3. Pengaduk merkuri
4. Motor pengaduk
5. Pendingin balik
6. Jaket pemanas

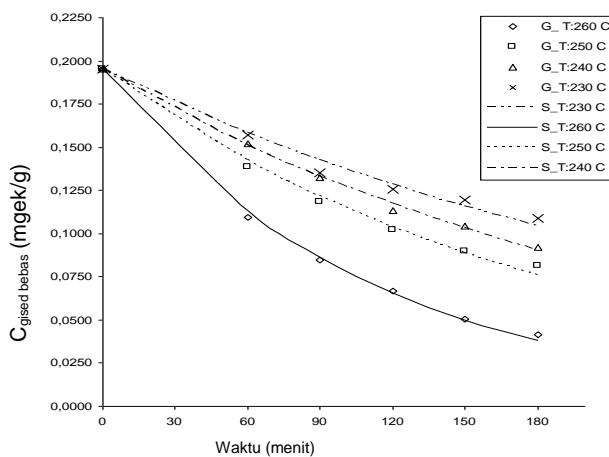
Gambar 1. Rangkaian alat pembuatan alkid resin termodifikasi minyak jagung

Proses alkoholisis dan esterifikasi dijalankan secara *batch* dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk merkuri, jaket pemanas, termometer dan saluran pengambil sampel. Tahap alkoholisis diawali dengan mereaksikan minyak jagung dan gliserol dengan perbandingan molar 1 : 2 pada suhu 250°C. Suhu dan kecepatan pengadukan dipertahankan tetap. Setelah suhu 250°C tercapai sampel diambil untuk waktu 0 menit, selanjutnya sampel diambil pada selang waktu 30 menit selama 3 jam untuk dianalisa kadar gliserol bebasnya dengan metode iodometri (FBI-AO2-03).

Tahap esterifikasi adalah mencampurkan anhidrida phtalat ke dalam reaktor *batch* yang berisi produk alkoholisis dengan perbandingan molar gliserol : anhidrida phtalat 3 : 2. Suhu esterifikasi dijaga tetap pada 250°C. Setelah suhu konstan tercapai, sampel diambil untuk 0 menit kemudian pada selang waktu 15 menit sampai 75 menit, sampel diambil untuk dianalisis kadar gugus OH dengan metode asetat anhidrida. Peubah-ubah yang dipelajari meliputi variasi suhu dari 230°C - 260°C pada perbandingan ekuivalen OH/COOH 1 : 1, serta variasi perbandingan ekuivalen OH/COOH dari 1 - 1,25 pada suhu tetap 250°C

Hasil dan Pembahasan

Pengaruh suhu terhadap konsentrasi gliserol bebas pada perbandingan komposisi reaktan tetap dapat dilihat pada Gambar 2. Gambar 2 menunjukkan bahwa reaksi alkoholisis dipengaruhi oleh suhu. Penurunan konsentrasi gliserol bebas meningkat dengan naiknya suhu. Hasil evaluasi terhadap data penelitian menunjukkan pada suhu 260°C konsentrasi gliserol bebas lebih sedikit dibandingkan dengan konsentrasi gliserol bebas pada suhu 230°C. Penurunan itu relatif kecil (untuk interval kenaikan suhu 10°C), tetapi bila dilihat pada kenaikan suhu dengan interval 30°C penurunan konsentrasi gliserol bebas cukup signifikan. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu, energi kinetik yang dimiliki oleh molekul-molekul akan meningkat. Molekul banyak yang bertumbukan menyebabkan reaksi kimia semakin cepat. Penurunan konsentrasi gliserol bebas lebih cepat pada waktu 60 menit proses berjalan. Hal ini disebabkan karena pada awal reaksi konsentrasi reaktan masih besar dan reaksi yang terjadi belum menghasilkan air sebagai hasil samping. Adanya air akan mengurangi kecepatan reaksi. Penelitian ini tidak menggunakan pompa vakum untuk mengeluarkan air, tetapi air dibiarkan menguap.



Gambar 2. Hubungan konsentrasi gliserol bebas dengan waktu pada reaksi alkoholisis untuk perbandingan komposisi reaktan tetap

Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi alkoholisis bolak-balik dapat dilihat pada Tabel 1. Tabel 1 memperlihatkan bahwa setiap interval 10°C terjadi kenaikan rata-rata konstanta kecepatan k_1 sebesar 1,5 kali, sedangkan k_2 hampir tidak mengalami kenaikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu kisaran 230°C - 260°C reaksi pembentukan produk monogliserida

lebih besar jika dibandingkan dengan reaksi pembentukan gliserol.

Tabel 1. Nilai k_1 dan k_2 (g/mgek.men) pada reaksi alkoholisis dengan perbandingan ekuivalen reaktan tetap (minyak jagung 93g, gliserol 24g)

T (K)	k_1 data	k_1 hit	Ralat (%)	k_2 data	k_2 hit	Ralat (%)
533	0,0031	0,0028	9,67	$1,43 \times 10^{-7}$	$1,46 \times 10^{-7}$	1,88
523	0,0019	0,0021	10,52	$1,52 \times 10^{-7}$	$1,50 \times 10^{-7}$	1,41
513	0,0015	0,0016	6,67	$1,57 \times 10^{-7}$	$1,54 \times 10^{-7}$	2,15
503	0,0012	0,0011	8,33	$1,55 \times 10^{-7}$	$1,58 \times 10^{-7}$	1,95
	Σ		35,19	Σ		7,39
	Kesalahan relatif rerata		8,79	Kesalahan relatif rerata		1,85

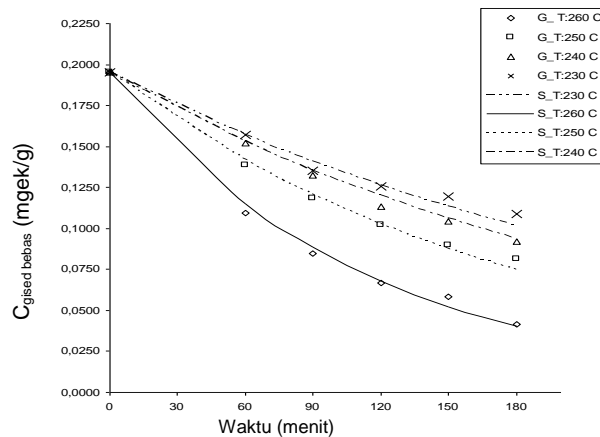
Suhu mengendalikan reaksi jika kenaikan sepuluh derajat celcius, mengakibatkan kenaikan kecepatan reaksi dua sampai empat kali lipat (Johnstone dan Thring, 1957). Konstanta reaksi k_1 dan k_2 cenderung bertambah besar dengan meningkatnya suhu reaksi. Kenaikan k_1 dari suhu 230°C sampai 260°C hanya 3 kali dan k_2 cenderung tetap. Apabila dibuat hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu menurut persamaan Arrhenius, maka didapat persamaan sebagai berikut:

$$k_1 = 1,4647 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \text{ g/mgek.men} \quad (17)$$

$$k_2 = 3,727 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{726,82}{T}\right) \text{ g/mgek.men} \quad (18)$$

dengan penyimpangan rerata k_1 sebesar 8,79% dan k_2 1,85%.

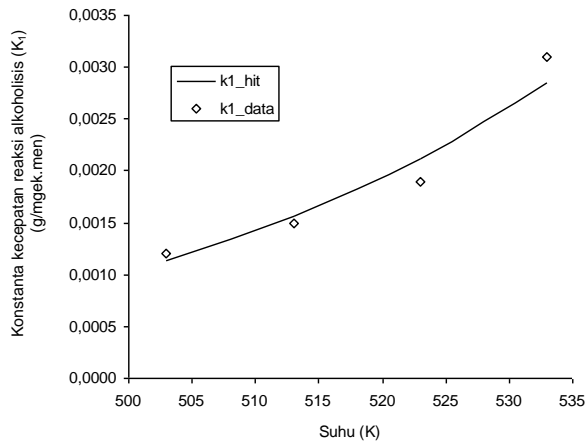
Hasil perhitungan diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi ke kiri (k_2) sangat kecil jika dibandingkan dengan nilai konstanta kecepatan reaksi ke kanan (k_1). Karena nilai k_2 sangat kecil maka reaksi ke kiri diabaikan. Maka model reaksi alkoholisis dibuat tidak balik (*irreversibel*).



Gambar 3. Hubungan konsentrasi gliserol bebas dengan waktu untuk reaksi alkoholisis searah pada perbandingan ekuivalen reaktan tetap

Pada reaksi alkoholisis searah hanya ada satu k, yaitu konstanta kecepatan reaksi pembentukan monogliserida (k_1), karena reaksi yang terjadi merupakan reaksi substitusi gugus OH dengan gugus COOR. Hubungan antara konsentrasi gliserol bebas dengan waktu reaksi dapat dilihat pada Gambar 3.

Hasil perhitungan nilai k_1 untuk reaksi alkoholisis searah dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Hubungan konstanta kecepatan reaksi (k_1 , g/mgek.men) dengan suhu pada reaksi alkoholisis searah dengan perbandingan reaktan tetap

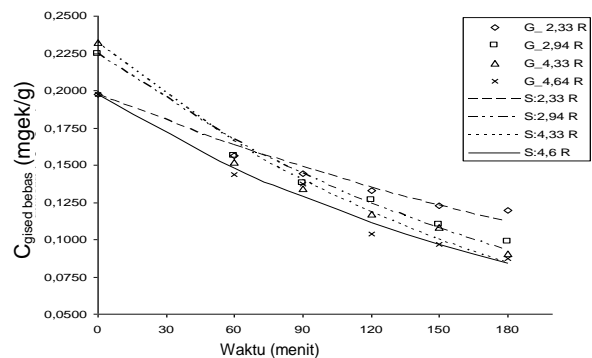
Gambar 4 memperlihatkan bahwa kenaikan suhu reaksi meningkatkan konstanta kecepatan reaksi. Apabila dibuat hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu menurut persamaan Arrhenius pada kisaran suhu 230°C sampai 260°C, maka didapat persamaan sebagai berikut :

$$k_1 = 1,4647 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \text{ g/mgek.men} \quad (19)$$

Persamaan (19) terlihat suhu aktivasi pada reaksi alkoholisis searah memiliki nilai lebih dari 500°K, sehingga menurut Nauman (2002) dapat dipastikan reaksi alkoholisis gliserol dan minyak jagung merupakan suatu sistem homogen dan langkah yang mengendalikan adalah reaksi kimia. Hal ini juga diperkuat dengan adanya peningkatan nilai konstanta kecepatan reaksi sebesar 1,25 sampai dengan 1,65 jika suhu reaksi dinaikkan sebesar 10°C.

Perbandingan ekuivalen gliserol dengan minyak jagung dinyatakan dengan R, yaitu ekuivalen gliserol (gugus OH) dibagi dengan ekuivalen minyak jagung (gugus COOH). Hasil penelitian pengaruh perbandingan ekuivalen OH/COOH terhadap konsentrasi gliserol bebas pada suhu tetap 250°C, dapat dilihat pada Gambar 5.

Gambar 5 memperlihatkan bahwa reaksi alkoholisis dipengaruhi oleh perbandingan ekuivalen reaktan. Pada perbandingan ekuivalen OH/COOH 4,6 konsentrasi gliserol bebas lebih sedikit dibandingkan dengan konsentrasi gliserol bebas pada perbandingan ekuivalen OH/COOH 2,33. Penurunan itu relatif kecil. Tetapi bila dilihat pada penurunan perbandingan ekuivalen OH/COOH pada kisaran 2,33 - 4,6 maka penurunan konsentrasi gliserol bebas cukup signifikan. Hal ini disebabkan karena semakin besar perbandingan ekuivalen OH/COOH, maka konsentrasi gliserol akan meningkat atau disebut dengan istilah gliserol berlebih (*excess*). Penurunan konsentrasi gliserol bebas pada perbandingan ekuivalen OH/COOH lebih lambat jika dibandingkan pada perubahan suhu. Hal ini berarti bahwa yang sangat berpengaruh pada reaksi alkoholisis adalah perubahan suhu.



Gambar 5. Hubungan konsentrasi gliserol bebas pada reaksi alkoholisis untuk suhu tetap 250°C

Rasio molar antara asam dan alkohol yang disarankan pada reaksi alkoholisis adalah 1 : 1 sampai 1 : 1,5 (Lundquist, 1995). Pada reaksi alkoholisis Swern (1982) menganjurkan banyaknya alkohol berlebih 1,6 kali jumlah yang dibutuhkan secara teoritis, tetapi tidak boleh lebih dari 1,75 kali. Menurut Bradshaw (1984) dengan perbandingan mol metanol dan minyak nabati 4,8 : 1 dicapai konversi kira-kira 98%.

Tabel 2. Nilai k_1 dan k_2 (g/mgek.men) pada reaksi alkoholisis untuk berbagai perbandingan ekuivalen OH/COOH pada suhu tetap 250°C

R	k_1 data	k_1 hit	Ralat (%)	Ralat (%)	k_2 data	Ralat (%)
4,6	0,0023	0,0025	8,69	$1,28 \times 10^{-6}$	$1,27 \times 10^{-6}$	0,89
4,33	0,0023	0,0022	4,35	$1,27 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-6}$	1,28
2,94	0,0018	0,0017	5,56	$1,33 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-6}$	3,15
2,33	0,0012	0,0013	8,33	$1,37 \times 10^{-6}$	$1,37 \times 10^{-6}$	0,04
Σ			26,93	Σ		5,35
Kesalahan relatif rerata			6,73	Kesalahan relatif rerata		1,34

Tabel 2 memperlihatkan bahwa pada perbandingan ekivalen OH/COOH sebesar 4,6 dan 4,33 nilai k_1 tidak mengalami kenaikan. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan gliserol pada konsentrasi gliserol tinggi tidak mempengaruhi kecepatan reaksi. Hal yang sama dipaparkan oleh Altiokka dan Citak (2003) yang menyatakan bahwa kecepatan reaksi awal akan meningkat secara linier dengan meningkatnya rasio alkohol terhadap asam, pada konsentrasi alkohol yang rendah. Tetapi pada konsentrasi alkohol yang tinggi, penambahan alkohol tidak berpengaruh terhadap kecepatan reaksi.

Tabel 2 menunjukkan bahwa kenaikan perbandingan konsentrasi ekivalen (R) dapat menyebabkan nilai konstanta kecepatan reaksi ke kanan bertambah. Hal ini terjadi karena perbandingan konsentrasi ekivalen OH/COOH yang besar berarti jumlah minyak yang dimasukkan sedikit sedangkan gliserolnya bertambah. Konsentrasi gliserol tinggi maka reaksi ke kanan akan meningkat. Hal ini sesuai dengan *Le Chatelier* yang menyatakan bahwa jika dilakukan perubahan terhadap suatu sistem yang berada pada kondisi setimbang, maka kesetimbangan akan bergeser ke arah yang dapat mengembalikan sistem kepada kondisi semula.

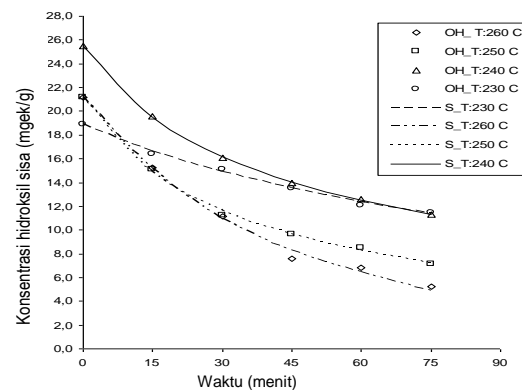
Hasil perhitungan diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi ke kiri (k_2) sangat kecil jika dibandingkan dengan nilai konstanta kecepatan reaksi ke kanan (k_1). Maka model reaksi alkoholisis dibuat tidak balik (*irreversibel*). Reaksi tidak balik kemungkinan bisa terjadi kalau reaksi alkoholisis belum mencapai kesetimbangan. Jika reaksi kesetimbangan telah tercapai maka asumsi reaksi tidak balik untuk alkoholisis tidak tepat. Pada penelitian, proses alkoholisis menggunakan gliserol berlebih pada kisaran 2,337 (ekivalen/ekivalen) sampai 4,602 (ekivalen/ekivalen).

Hasil perhitungan konstanta kecepatan reaksi untuk reaksi alkoholisis searah pada perbandingan ekivalen OH/COOH disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Nilai konstanta kecepatan reaksi alkoholisis searah (k_1 , g/mgek.men), pada suhu tetap 250°C

R	k_1 data	k_1 hit	Ralat (%)
4,602	0,0023	0,002351	2,22
4,331	0,0023	0,002262	1,65
2,942	0,0018	0,001764	2,00
2,337	0,0015	0,001522	1,45
Σ			7,32
Kesalahan relatif rerata			1,83

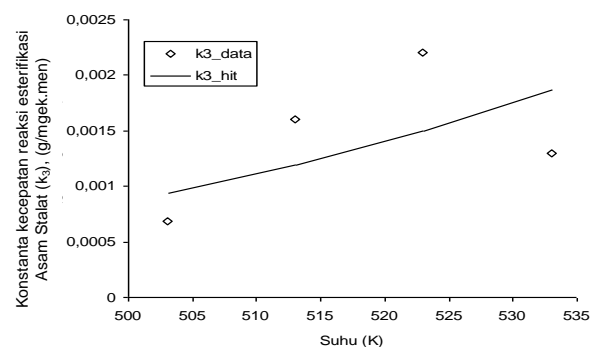
Hasil penelitian pengaruh suhu terhadap konsentrasi hidroksil sisa pada perbandingan komposisi tetap dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Hubungan konsentrasi hidroksil sisa pada berbagai Suhu, dengan perbandingan ekivalen reaktan OH/COOH = 1

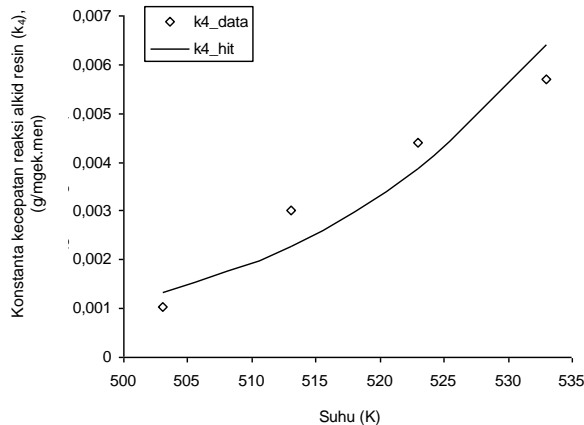
Gambar 6 memperlihatkan bahwa reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh suhu. Pada suhu 260°C konsentrasi hidroksil sisa lebih sedikit dibandingkan dengan konsentrasi hidroksil sisa pada suhu 230°C, penurunan itu relatif kecil (untuk interval kenaikan suhu 10°C). Tetapi bila dilihat pada kenaikan suhu dengan interval 30°C penurunan konsentrasi hidroksil sisa cukup signifikan. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu, energi kinetik yang dimiliki oleh molekul-molekul meningkat dan makin banyak molekul yang bertumbukan yang menghasilkan reaksi kimia semakin cepat. Hasil perhitungan k_3 dan k_4 untuk berbagai suhu disajikan pada Gambar 7 dan 8.

Nilai k_3 pada suhu 533 K (260°C) lebih kecil jika dibandingkan dengan nilai k_3 pada suhu 523 K dan 513 K. Hal ini karena pada suhu yang tinggi reaktivitas hidroksil lebih tinggi, sehingga hidroksil akan bereaksi dengan anhidrida phtalat membentuk rantai polimer jaring yang ditandai dengan naiknya viskositas secara tiba-tiba.



Gambar 7. Nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi asam phtalat (k_3 , g/mgek.men) pada perbandingan ekivalen OH/COOH = 1

Kenaikan k_4 pada kisaran suhu 260°C - 240°C hanya sekitar 1,9 kalinya. Hal ini dapat dijelaskan karena selama reaksi poliesterifikasi terjadi perubahan viskositas larutan, sehingga perpindahan massa antara gugus hidroksil dan gugus karboksil menjadi lebih lambat. Naiknya viskositas akan memperlambat gerakan molekul polimer yang terbentuk.



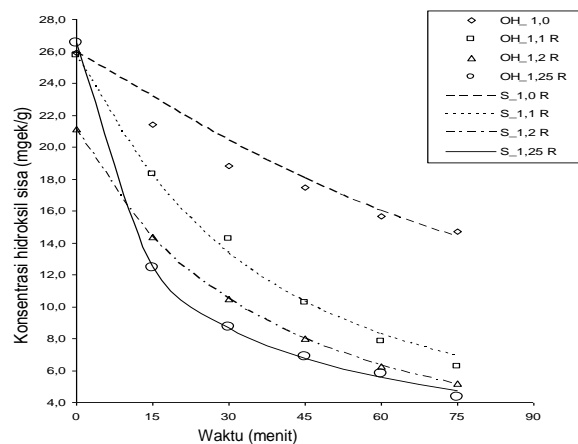
Gambar 8. Nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi alkid resin (k_4 , g/mgek.men) pada perbandingan ekivalen OH/COOH = 1)

Apabila dibuat hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu menurut persamaan Arrhenius, maka didapat persamaan sebagai berikut :

$$k_3 = 1,9967 \times 10^2 \exp\left(-\frac{6171,4}{T}\right) \text{ g/mgek.men} \quad (20)$$

$$k_4 = 2,1398 \times 10^9 \exp\left(-\frac{14142}{T}\right) \text{ g/mgek.men} \quad (21)$$

Pengaruh perbandingan ekivalen OH/COOH terhadap konsentrasi hidroksil sisa pada suhu tetap 250°C dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9. Hubungan konsentrasi hidroksil sisa (mgek/g) pada reaksi esterifikasi untuk suhu tetap 250°C.

Gambar 9 memperlihatkan bahwa reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh perbandingan

ekivalen reaktan. Pada perbandingan ekivalen OH/COOH sebesar 1,25 konsentrasi hidroksil sisa lebih sedikit dibandingkan dengan konsentrasi gliserol bebas pada perbandingan ekivalen OH/COOH 1,0, penurunan itu relatif kecil. Tetapi bila dilihat pada penurunan perbandingan ekivalen OH/COOH dengan interval 0,25 penurunan konsentrasi hidroksil sisa cukup signifikan (yaitu 4,3656 mgek/g pada perbandingan ekivalen OH/COOH 1,25 dan 15,9860 mgek/g pada perbandingan ekivalen OH/COOH 1,0). Hal ini disebabkan karena semakin besar perbandingan ekivalen OH/COOH, maka ekivalen dari gliserol meningkat, atau konsentrasi reaktan meningkat. Dengan meningkatnya konsentrasi reaktan maka kecepatan reaksi akan meningkat.

Hasil perhitungan k_3 dan k_4 untuk berbagai perbandingan ekivalen OH/COOH disajikan pada Tabel 4. Terlihat bahwa dengan kenaikan perbandingan ekivalen OH/COOH terjadi perubahan nilai konstanta kecepatan reaksi.

Tabel 4. Nilai k_3 dan k_4 (g/mgek.men) pada reaksi esterifikasi untuk suhu tetap 250°C

R	k_3 data	k_3 hit	Ralat (%)	k_4 data	k_4 hit	Ralat (%)
1,25	0,0067	0,0044	34,32	0,0018	0,0020	11,11
1,2	0,0021	0,0033	57,14	0,0014	0,0012	14,28
1,1	0,0016	0,0019	18,75	0,0003	0,00031	3,33
1	0,0011	0,0009	18,18	0,0001	0,00011	10
Σ			100,22	Σ		38,72
Kesalahan relatif rerata			32,09	Kesalahan relatif rerata		9,68

Tabel 4 memperlihatkan bahwa perbandingan konsentrasi reaktan mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi. Semakin besar perbandingan konsentrasi reaktan, maka nilai konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Tabel 4 menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi alkid resin (k_4) berbanding lurus dengan perubahan perbandingan konsentrasi reaktan. Untuk mengetahui pengaruh perbandingan konsentrasi ekivalen reaktan terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi (k) dilakukan uji statistik.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi terjadi perubahan dengan kenaikan perbandingan konsentrasi ekivalen reaktan. Hal ini terjadi karena pada pengolahan data dengan menggunakan cara minimasi SSE, nilai k akan dicoba-coba secara simultan sampai mendapatkan nilai SSE minimum. Pada saat SSE minimum itulah nilai konstanta kecepatan reaksi yang diperoleh hasil penelitian. Sehingga berapa pun nilai konstanta

kecepatan reaksinya (k) yang penting bahwa nilai SSE adalah minimum.

Perbandingan dengan Hasil Penelitian Lain

Penelitian poliesterifikasi yang pernah dilakukan diantaranya adalah poliesterifikasi antara gliserol dan asam adipat yang dilakukan oleh Haryanto (2005). Pada penelitian Haryanto dipelajari kinetika reaksi poliesterifikasi gliserol-asam adipat berdasarkan model kinetika untuk sistem ideal dan non-ideal. Suhu reaksi pada kisaran $130^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$, tekanan 80 mmHg dan model reaksi orde 2. Hasil penelitian Haryanto pada suhu 130°C diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi untuk pembentukan rantai lurus (k_1) sebesar $7,619 \times 10^{-6}$ g/mgek.men dan nilai konstanta kecepatan reaksi untuk pembentukan rantai cabang (k_2) sebesar $9,9 \times 10^{-7}$ g/mgek.men. Hasil ini berbeda dengan konstanta kecepatan reaksi poliesterifikasi pada penelitian ini. Pada penelitian ini diperoleh konstanta kecepatan reaksi esterifikasi asam phtalat (k_3) sebesar $2,2 \times 10^{-3}$ g/mgek.men, dan konstanta kecepatan reaksi esterifikasi alkid resin sebesar $4,4 \times 10^{-3}$ g/mgek.men. Hal ini terjadi karena pada poliesterifikasi Gliserol-Asam Adipat (Haryanto, 2005), gliserol memiliki 3 gugus fungsional OH^- , sehingga reaksi yang terjadi ada 2, yaitu reaksi primer berupa polimer rantai lurus (k_1) dan reaksi sekunder berupa polimer rantai cabang (k_2). Pada penelitian pembuatan alkid resin, reaksi poliesterifikasi merupakan reaksi antara monogliserida dan asam anhidrida phtalat. Monogliserida memiliki 2 gugus fungsional OH, sehingga reaksi yang terjadi masih merupakan polimer dengan rantai lurus. Nilai konstanta kecepatan reaksi yang dihitung pada penelitian ini adalah konstanta kecepatan reaksi esterifikasi pembentukan asam phtalat (k_3) dan konstanta kecepatan reaksi pembentukan alkid resin (k_4).

Penelitian alkoholisis yang pernah dilakukan diantaranya adalah alkoholisis minyak biji karet yang dilakukan oleh Purwaningsih (1987). Dengan menggunakan katalis damar penukar kation untuk mempercepat reaksi dan suhu reaksi pada kisaran $40^{\circ}\text{C} - 83,5^{\circ}\text{C}$ dengan tekanan 1 atm. Hasil penelitian Purwaningsih (1987) menjelaskan bahwa alkoholisis minyak biji karet merupakan reaksi tingkat dua terhadap gliserid dan etanol. Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi paling nampak dibandingkan dengan perbandingan ekivalen pereaksi dan perbandingan berat katalisator. Nilai konstanta kecepatan reaksi ke kanan (k_1) sebesar 8,4436

$\times 10^{-3}$ L/gek.men dan nilai konstanta kecepatan reaksi ke kiri sebesar $1,0388 \times 10^{-3}$ L/gek.men pada suhu 78°C . Hasil konstanta kecepatan reaksi alkoholisis Purwaningsih (1987) berbeda dengan hasil penelitian reaksi alkoholisis pada pembuatan alkid resin ini. Hal ini terjadi karena pada reaksi alkoholisis minyak biji karet menggunakan katalis, sedangkan pada reaksi alkoholisis minyak jagung dan gliserol tanpa menggunakan katalis. Hasil penelitian pada suhu 230°C , k_1 sebesar $1,2 \times 10^{-3}$ (g/mgek.men) dan k_2 sebesar $1,55 \times 10^{-7}$ (g/mgek.men). Konstanta kecepatan reaksi alkoholisis hasil penelitian ini lebih kecil dibandingkan dengan alkoholisis minyak biji karet, karena ada perbedaan pemakaian katalis.

Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Minyak jagung dapat dipakai untuk memodifikasi alkid resin yang berfungsi untuk mengurangi gugus OH pada gliserol sehingga *crosslinking* dapat dihindari.
2. Pada reaksi alkoholisis kenaikan suhu diikuti dengan kenaikan konstanta kecepatan reaksi, k_1 . Pada kisaran suhu 230°C sampai 260°C , nilai k_1 adalah:

$$k_1 = 1,4647 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \text{ g/mgek.men,}$$

dengan penyimpangan rerata 8,79%.

3. Pada reaksi esterifikasi, terdapat dua tahap mekanisme reaksi, yaitu: *intermediate* dan pembentukan produk. Nilai konstanta kecepatan reaksi *intermediate* (k_3) dipengaruhi suhu dan perbandingan konsentrasi reaktan sedangkan nilai konstanta kecepatan reaksi produk (k_4) hanya dipengaruhi suhu. Hubungan keduanya mengikuti persamaan :

$$k_3 = 16,445 \left(\frac{c_{OH}}{c_{COOH}}\right)^{5,1} \exp\left(-\frac{4945,3}{T}\right) \text{ g/mgek.men}$$

$$k_4 = 2,1398 \times 10^9 \exp\left(-\frac{14142}{T}\right) \text{ k}_4 \text{ g/mgek.men}$$

dengan penyimpangan rerata 15,21%.

Daftar Pustaka

- Altiokka, M. R., dan Citak, A., 2003. Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in The Presence of Amberlite Catalyst, Applied Catalysis A: General, 239, 141-148.
- Atimuttigul, V., Damrongsakkul, S., dan Tanthapanichakoon, W., 2006. Effects of Oil Type on The Properties of Short Oil Alkyd Coating Materials, Korean J.Chem.Eng., 23, 672-677.

- Azam, M., Habib, U., Hamid, M., 2007. Fatty Acid Composition of Tobacco Seed Oil and Synthesis of Alkyd Resin, *Chinese Journal of Chemistry*, 25, 705-708.
- Bradshaw, G. B., Meuly, W. C. 1984. Preparation of Detergents, US Patent 2, 360-844.
- Fisher, L. A., dan Hayward, G.R., 1998. *The Basic of Resin Technology*, Oil and Colour Chemists' Association, United Kingdom.
- Haryanto, Rochmadi, Budiman, A., 2005. *Kinetika Reaksi Poliesterifikasi Gliserol-Asam adipat*, Teknosains Jilid 18 UGM, Yogyakarta.
- Ikhuoria, E., U., Maliki, M., Okieimen, F., E., Aigbodion, A., I., Obaze, E. O., Bakare, I., O., 2007. Synthesis and Characterisation of Chlorinated Rubber Seed Oil Alkyd Resin, *Progress in Organic Coating*, 59, 134-137.
- Johnstone, R. E. dan Thring, M. W., 1957. *Pilot Plants Model and Scale Up Methodes in Chemical Engineering*, pp. 63 – 73, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- Jones, F., N., *Alkyd Resin*, North Dakota University, Fargo, USA.
- Kastanek, A., Hajek, K., dan Dufka, O., 1986. Analytical and Physical Investigation of Alkyd Resin in the Course of its Preparation Determination of Composition of Reaction Mixture Using Volatile Monocarboxylic Acid for Alkyd Synthesis, *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 723-732.
- Lundquist, E. G., 1995. Catalyzed Esterification Process, US Patents 5, 426, 199.
- Nauman, E. B., 2002. *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scale Up*, pp. 154, McGraw – Hill Book Company Inc., New York.
- Prashantha, M., A., B., Premachandra, J., K., dan Amarasinge A., D., U., S., 2008. Mathematical Model for Predicting Gel Point in The Process of Manufacturing Alkyd Resins, *Ind. Eng. Chem. Res*, 47, 8555-8560.
- Purwaningsih, I., S., 1987. *Kinetika Alkoholisis Minyak Biji Karet*, Tesis diajukan kepada Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta.
- Roni, K. A., Agra, I. B., Sulisty, H., 1998. Alkoholisis Minyak Biji Kepuh (*Sterculia Feotida* L.) pada Tekanan Lebih dari Satu atm dengan Katalisator Buangan Proses Perengkahan Minyak Bumi Pertamina Unit II Palembang, *Teknosains UGM*, 11.
- Sandler, S. R., 1994. *Polymer Syntheses*, second ed., 157-187, Academic Press, Inc., California.
- Swern, D., 1982. *Bailey Industrial Oil and Fat Products*, 4th ed., John Willey and Sons, New York.