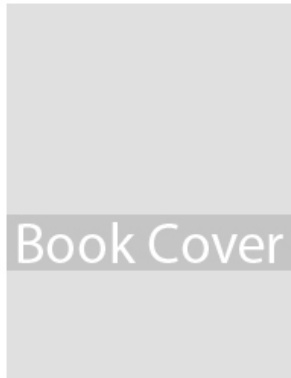


Article Downloaded On:
2013-08-27 08:49:02
(Jakarta time)



MODEL KINETIKA REAKSI PEMBENTUKAN POLYOL BERBASIS MINYAK SAWIT

Journal/Publication: REAKTOR

Issue: Volume 14, Nomor 1, April 2012

Publisher Group: Universitas Diponegoro

Original Source: <http://ejournal.undip.ac.id>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.



Indonesian Publication Index
<http://portalgaruda.org>

MODEL KINETIKA REAKSI PEMBENTUKAN POLYOL BERBASIS MINYAK SAWIT

La Ifa^{1*)}, Sumarno²⁾, Susianto²⁾, dan Mahfud²⁾

¹⁾Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri -UMI Makassar

Kampus II UMI Jl. Urip Sumoharjo Km 5 Makassar, Tlp./fax.: (0411)454534/(0411)458724

²⁾Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Kampus ITS, Keputih, Sukolilo, Surabaya – 60111. Telp. (031) 5946240; Fax. (031) 5999282

^{*)}Penulis korespondensi: laifa_ere@yahoo.com

Abstract

REACTION KINETIC MODEL OF RBD PALM OIL BASED-POLYOL PRODUCTION.

Polyol, a raw material of polyurethane, has successfully been produced from a renewable resource namely RBD palm oil. This polyol was made by firstly adding a peroxyacetic acid formed in situ from H_2O_2 and CH_3COOH with H_2SO_4 as catalyst into RBD palm oil to form epoxidized RBD palm oil. The epoxidized palm oil then was added to a mixture of methanol (MeOH), isopropanol (IPA), and H_2SO_4 for 2 hours at $60^\circ C$ so that palm oil-based polyol was formed. The main equipment used in this research was a 500 mL three necked flask, equipped with a reflux condenser, thermometer, water bath and magnetic stirrer. The product was analysed using a titration method and Infra Red (IR) Spectroscopy. It was obtained that the produced palm oil-based polyol has a value of hydroxyl number of 150-209 mg KOH/g sample and a viscosity of 740.777 cP. These results are in accordance with other polyol products from other sources. The kinetic of palm oil-based kinetic was studied and the best model of the reaction rate equation was $-r_A = k'C_A^3$ where $k' = 3.399 e^{-2391.6/RT}$. The unit of k is $L^2 mol^{-2} menit^{-1}$. The average error of the equation is 4,549%

Keywords: kinetic model; RBD palm oil; polyol

Abstrak

Polyol, bahan baku polyuretan, telah berhasil dibuat dari bahan baku terbarukan yakni polyol berbasis RBD palm olein. Polyol ini mula-mula dibuat dengan menambahkan asam peroksi asetat yang dibentuk secara in situ dari H_2O_2 dan CH_3COOH dengan katalis H_2SO_4 kedalam RBD palm olein untuk membentuk RBD palm olein terepoksidasi. RBD palm oil terepoksidasi ditambahkan kedalam campuran metanol (MeOH), isopropanol (IPA) dan sejumlah katalis H_2SO_4 selama 2 jam pada suhu $60^\circ C$ sehingga terbentuk polyol berbasis RBD palm oil. 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 berbasis RBD palm oil yang dihasilkan memiliki bilangan hidroksil 150-209 mg KOH/g sampel dan viskositas 740,777 cP. hasil ini sebanding dengan polyol yang dihasilkan dari sumber minyak yang lain. Kinetika reaksi polyol berbasis RBD palm oil telah dipelajari dan hasil terbaik didekati dengan persamaan laju reaksi yang diperoleh pada penelitian adalah $-r_A = k'C_A^3$ dimana $k' = 3,399 e^{-2391,6/RT}$ dalam satuan $L^2 mol^{-2} menit^{-1}$. Kesalahan estimasi rata-rata adalah 4,549%.

Kata kunci: model kinetika; RBD palm oil; polyol

PENDAHULUAN

Pergerakan harga minyak bumi yang meningkat akhir-akhir ini disertai munculnya isu lingkungan hidup mendorong semua pihak untuk mencari bahan baku produksi polyol alternatif. Minyak nabati merupakan salah satu alternatif bahan baku yang dapat digunakan untuk memproduksi

polyol. Dibandingkan dengan polyol berbahan baku minyak bumi (petrokimia), polyol berbahan baku minyak nabati memiliki keunggulan karena mudah terurai dan terbarukan.

Diantara minyak nabati yang mengandung ikatan rangkap seperti asam oleat dan linoleat yang berpotensi dapat dikonversi menjadi polyol adalah

minyak sawit. Hal ini karena minyak sawit produksinya cukup besar, diperkirakan pada tahun 2010 Indonesia akan mampu melampaui kapasitas produksi Malaysia bahkan pada tahun selanjutnya Indonesia akan menjadi Negara produsen utama minyak kelapa sawit dunia. Harga minyak sawit yang relatif lebih rendah dibandingkan dengan jenis minyak nabati lainnya, serta didukung oleh arah pengembangan kelapa sawit Indonesia, maka minyak sawit berpotensi untuk dikembangkan menjadi bahan-bahan kimia selain untuk pangan (*non-food applications*), salah satunya menjadi polyol sebagai bahan baku pembuatan polyuretan.

Beberapa peneliti membuat polyol dari minyak nabati khususnya minyak nabati yang mengandung ikatan rangkap seperti minyak kedelai, minyak jarak, minyak biji bunga matahari, minyak biji rami, minyak kacang tanah, dan minyak biji kapas melalui proses ozonolisis dan hidrogenasi (Tran dkk., 2005) serta proses epoksidasi dan hidroksilasi (Chasar dkk., 2003; Petrovic dkk., 2003; Aburto dkk., 2003).

Penelitian mengenai kinetika reaksi pembentukan polyol dari RBD palm oil, sepanjang penelusuran pustaka belum ada yang melakukan. Wibowo (2003) mempelajari kinetika reaksi pembentukan polyuretan sebagai *fuel binder propelan* dari minyak jarak teralkoholisasi dan TDI. Mengingat pentingnya data kinetika dalam perancangan alat pabrik, terutama perancangan reaktor maka perlu dilakukan analisis model kinetika reaksi pembentukan polyol dari RBD palm oil

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* (Kircher, 1987).

Agar penggunaan minyak nabati yang merupakan polyol alami sebagai bahan mentah produksi polyuretan berjalan baik, dibutuhkan gugus hidroksil yang banyak. Gugus hidroksil ini yang akan bereaksi dengan isosianat membentuk polyuretan. Gugus hidroksil secara alami terdapat dalam minyak jarak, yakni pada *ricinoleic acid* dan dapat dibuat juga pada minyak nabati lain dengan bagian tidak jenuh melalui reaksi epoksidasi diikuti pembukaan cincin yang dapat disempurnakan dengan penambahan alkohol, amino alkohol atau asam (Höfer, 2004).

Karena perbedaan struktur antara *petroleum* dan minyak nabati dalam hal keberadaan kandungan gugus hidroksil, maka molekul-molekul minyak

nabati harus ditransfer secara kimia untuk memasukkan gugus hidroksil.

Minyak nabati tidak mengandung gugus hidroksil, tetapi rata-rata mempunyai ikatan rangkap seperti asam oleat, asam linoleat pada molekul. Bagian ikatan rangkap yang merupakan bagian tidak jenuh tersebut dapat dikonversi menjadi gugus epoksi pada tekanan atmosfer melalui reaksi epoksidasi, selanjutnya dilakukan hidroksilasi untuk membentuk gugus hidroksil. Hasil ini disebut polyol berbasis minyak nabati (Salmiah, 2002; Petrovic dkk., 2003; Wibowo, 2003).

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 (Kircher, 1987).

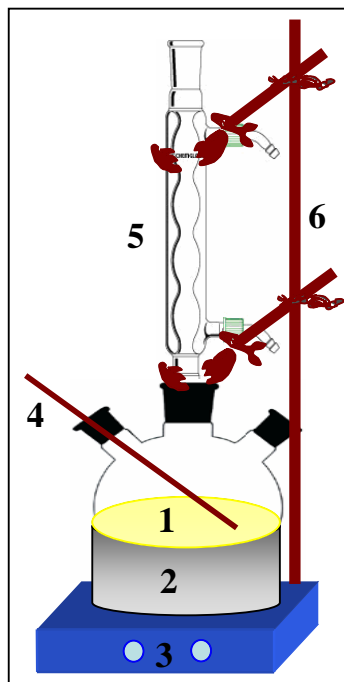
Proses Pembuatan Polyol

Polyol dapat dibuat melalui dua tahap, yaitu tahap epoksidasi dan tahap hidroksilasi. Epoksidasi merupakan tahapan pertama dalam pembuatan polyol dari minyak sawit, dalam reaksi ini terjadi pembukaan ikatan rangkap menjadi gugus epoksida/*oxyrane* dengan penambahan asam peroksi dalam pelarut minyak sawit untuk membentuk minyak sawit terepoksidasi. Hidroksilasi adalah reaksi penambahan/pemberian gugus hidroksil (OH) pada suatu molekul baik rantai panjang maupun alifatik yang reaksinya dimulai dengan mengganti senyawa ikatan rangkap menjadi senyawa epoksida diikuti dengan pembukaan cincin epoksida dengan hidrogen donor, alkohol, dan amin.

METODE PENELITIAN

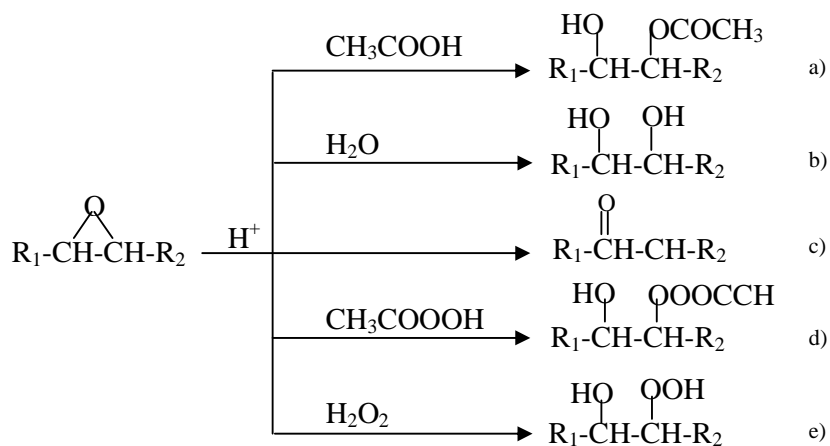
Bahan dasar utama yang digunakan adalah minyak sawit yang telah melalui proses RBD (*Refine, Bleached, Deodorized*). Bahan lain yang digunakan adalah asam sulfat, asam asetat glasial, metanol, isopropanol, hidrogen peroksida, natrium sulfat, aquades dan sebagainya. Peralatan penelitian pembuatan polyol ini disajikan pada Gambar 1.

Untuk menentukan model kinetika dari reaksi pembentukan polyol dapat diperoleh dari data pengaruh suhu dan waktu pada tahap Epoksidasi. Pengaruh suhu dan waktu epoksidasi dipelajari dengan mereaksikan RBD palm oil dan asam peroksiasetat. Mula-mula 100 g RBD palm oil dimasukkan kedalam labu leher tiga berkapasitas 500 ml yang dilengkapi dengan termometer, *water bath*, kondensor *reflux* dan pengaduk. Asam peroksi asetat yang terdiri dari asam asetat glasial, hidrogen peroksida dan asam sulfat (2% berat RBD palm oil) ditambahkan kedalam RBD palm oil secara perlahan-lahan. Campuran diaduk dengan magnetik *stirrer* untuk mendapatkan larutan homogen. Suhu dipertahankan pada 55-70°C (sesuai variabel penelitian).



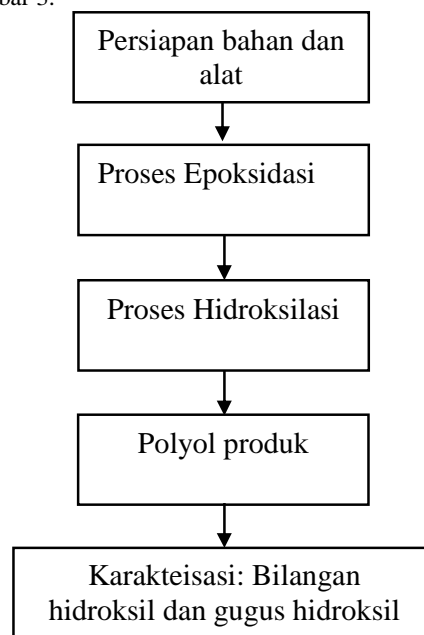
Gambar 1. Peralatan pembuatan polyol (1) Labu leher tiga, (2) Water bath, (3) Hot plate magnetic stirrer, (4) Termometer, (5) Kondesor balik, (6) Statif

Reaksi dihentikan setelah 4-7 jam (sesuai variabel penelitian). Setelah itu campuran didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang ke dalam corong pisah dengan maksud memisahkan fase minyak pada lapisan atas dan sisa reaktan pada fase bawah sekitar 5 menit. Reaksi RBD *palm oil* dengan asam peroksiasetat menghasilkan RBD *palm oil* terepoksodasi yang sangat reaktif/tidak stabil. Jika RBD *palm oil* terepoksodasi ini kontak dengan sisa reaktan seperti air, asam asetat, hidrogen peroksida dan asam sulfat maka akan terjadi reaksi samping yang sangat kompleks, seperti ditunjukkan pada Gambar 2 (Fiser dkk., 2001; Campanala dan Balatnas, 2005).



Gambar 2. Reaksi RBD *palm oil*

RBD *palm oil* terepoksodasi selanjutnya direaksikan dengan alkohol berlebih dalam labu leher tiga. Campuran diaduk untuk mendapatkan larutan homogen. Temperatur dipertahankan pada suhu 60°C. Setelah dua jam reaksi dihentikan. Produk didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang pada corong pisah dengan maksud memisahkan produk mentah dengan sisa reaktan. Produk mentah dicuci dengan air hangat untuk menghilangkan sisa alkohol sambil dikocok dan dibiarkan beberapa jam, sehingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas adalah produk mentah dipanaskan perlahan-lahan untuk mengurangi kandungan air. Masing-masing sampel dianalisa bilangan hidroksilnya. Diagram alir percobaan pengaruh waktu dan suhu epoksodasi disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Diagram alir proses epoksodasi dan hidroksilasi

Langkah-langkah pemodelan:

1. Membuat model kinetika dengan alternatif orde reaksi
2. Menyelesaikan persamaan model secara analitik
3. Menentukan parameter model k dengan metode pencocokkan parameter dengan menggunakan AAD sebagai fungsi objektif
4. Melakukan interpretasi hasil pemodelan yang diperoleh untuk menentukan model yang paling sesuai

Model Kinetika Reaksi RBD Palm Oil Menjadi polyol

Untuk memilih model kinetika reaksi yang paling mendekati hasil percobaan, alternatif orde kinetika reaksi pembentukan polyol yang diajukan diuji dengan menggunakan data percobaan pengaruh suhu dan waktu epoksidasi. Reaksi RBD *palm oil* dengan asam peroksi asetat dilakukan pada suhu (55-70)°C dengan waktu (4-7) jam dengan kondisi proses yang lain dibuat tetap (rasio mol asam asetat : hidrogen peroksida adalah 2:1 pada tahap epoksidasi sedangkan rasio mol IPA:MeOH adalah 8:1 pada tahap hidroksilasi).

Asam peroksi yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam peroksi asetat proses *in situ*. Hal ini karena asam asetat yang terbentuk sangat reaktif, langsung bereaksi dengan komponen ikatan rangkap dari RBD *palm oil*, sehingga reaksi akan bergeser kekanan sehingga produk yang dihasilkan lebih optimal.

Reaksi Pembentukan Polyol dari Minyak Sawit

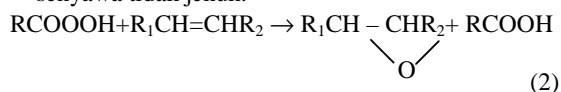
Reaksi umum pembentukan polyol dari senyawa tidak jenuh dapat ditulis sebagai berikut: (Hui, 1996)

a) Pembentukan Asamperoksi

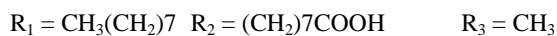
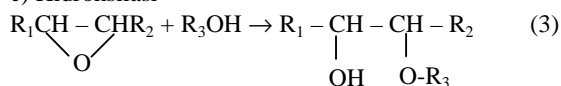


b) Epoksidasi

Asam peroksi dapat bereaksi sangat cepat dengan senyawa tidak jenuh.



c) Hidroksilasi



Reaksi RBD *palm oil* dengan asam peroksi asetat akan menghasilkan RBD *palm oil* terepoksidasi dan reaksi RBD *palm oil* terepoksidasi dengan alkohol akan menghasilkan polyol berbasis RBD *palm oil* seperti ditunjukkan pada persamaan (1) sampai (3). Mekanisme reaksi antara RBD *palm oil* dengan asam peroksi asetat dan reaksi RBD *palm oil* terepoksidasi dengan alkohol diperlukan dalam rangka mempelajari reaksi pembentukan polyol yang terjadi. Beberapa

asumsi yang digunakan dalam pemodelan reaksi ini, adalah:

- a. Reaksi (1) berlangsung sangat cepat sehingga tidak mempengaruhi jalannya reaksi (2)
- b. Reaksi (3) juga berlangsung cepat sehingga tidak mengontrol proses secara keseluruhan
- c. Reaksi (2) merupakan reaksi yang mengontrol pada proses pembentukan polyol
- d. Reaksi (3) terkonversi sempurna (100%)

Dengan asumsi diatas, maka proses secara keseluruhan dikontrol oleh reaksi (2) dan produk yang terukur adalah bilangan hidroksil dari polyol pada reaksi (3). Dari persamaan (2), dimisalkan A=RBD *palm oil*, B=asam peroksi asetat, C=RBD *palm oil* terepoksidasi dan D=asam asetat, sehingga persamaan (2) di atas dapat dituliskan sebagai berikut:



Kecepatan reaksi merupakan fungsi konsentrasi. Kecepatan reaksi berkurangnya konsentrasi RBD *palm oil* dalam proses *batch* ditunjukkan oleh persamaan (5), dimana C_A dan C_B merupakan konsentrasi RBD *palm oil* dan asam peroksi asetat sedangkan k adalah konstanta laju spesifik untuk suatu reaksi dan besarnya sama dengan penggabungan A dan B.

$$-r_A = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad (5)$$

Tingkat reaksi seluruhnya = α + β

Untuk menyelesaikan persamaan tersebut diperlukan keadaan awal, yakni konsentrasi RBD *palm oil* (C_{A0}) dan asam peroksi asetat mula-mula (C_{B0}). Data yang dimiliki adalah konsentrasi RBD *palm oil* dan asam peroksi asetat mula-mula. Jumlah konsentrasi B yang tersedia berlebih bila dibandingkan dengan konsentrasi A (C_{B0} >>> C_{A0}) sehingga selama reaksi berlangsung jumlahnya relatif konstan. Oleh karena itu orde reaksi untuk asam peroksi asetat (C_B) dapat dianggap konstan, sehingga hanya konsentrasi RBD *palm oil* (C_A) yang mempengaruhi laju reaksi.

Karena C_B tetap, maka k C_B^β = k'. Jadi

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^\alpha$$

Untuk menentukan bentuk persamaan laju reaksi tersebut, dilakukan percobaan skala laboratorium dengan menggunakan reaktor *batch*. Persamaan neraca massa dalam reaktor *batch* adalah

$$-dC_A / dt = k' C_A^\alpha \quad (6)$$

Persamaan (6), diselesaikan secara integral dari C_{A0} sampai C_A dan dari 0 sampai t, dimana α ≠ 1 diperoleh :

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^\alpha} = k' \int_0^t dt \quad (7)$$

$$\frac{1}{\alpha - 1} (C_A^{1-\alpha} - C_{A0}^{1-\alpha}) = k' t \quad (8)$$

Persamaan (8), disederhanakan menghasilkan :

$$C_A = (k' t (\alpha - 1) + C_{A0}^{1-\alpha})^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (9)$$

Jika $\alpha = 1$, maka

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k' \int_0^t dt \quad (10)$$

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k't \quad (11)$$

Persamaan (3.11), disederhanakan menghasilkan :

$$C_A = C_{A0}e^{-k't} \quad (12)$$

Persamaan (9) dan (12), selanjutnya diselesaikan secara analitik, diperoleh C_A hitung. Untuk menghitung konsentrasi C_C hitung diperoleh dari persamaan (13). Kemudian dibuat korelasi antara perhitungan dengan eksperimen.

$$C_C = C_{A0} - C_A \quad (13)$$

Nilai k' dan α dicoba dengan mengacu pada nilai AAD yang memberikan nilai yang minimum.

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_i \left| \frac{\text{konsentrasi hitung} - \text{konsentrasi eksperimen}}{\text{konsentrasi eksperimen}} \right| \times 100\%$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Semua persamaan diferensial reaksi pembentukan polyol dari RBD *palm oil* diselesaikan secara analitik menggunakan data eksperimen pengaruh waktu dan suhu epoksidasi dan melakukan *trial* harga k dan α . Hasil perhitungan pemodelan ditampilkan dalam bentuk kurva grafik untuk dicocokkan dengan kurva yang berasal dari data eksperimen. Untuk mencari nilai *error* atau deviasi antara data perhitungan dengan data model digunakan metode *Average Absolute Deviation* (AAD).

Hasil perhitungan parameter model kinetik reaksi pembentukan polyol berupa konstanta kecepatan reaksi (k), orde reaksi (α) dan AAD ditampilkan pada Tabel 1 sedangkan hasil perhitungan model kinetik dan data percobaan untuk berbagai suhu ditampilkan pada Gambar 3 sampai dengan Gambar 6.

Nilai tetapan kecepatan reaksi dan AAD untuk orde reaksi (α) dari 1 sampai dengan 3 yang diajukan setelah dihitung kemudian dirangkum dan ditampilkan pada Tabel 1. Semua orde reaksi dari model kinetika yang diajukan memiliki kisaran tetapan kecepatan reaksi yang lebih besar dari penelitian Fiser dkk. (2001) yakni 0,00017 ($L \text{ mol}^{-1} \text{ men}^{-1}$)

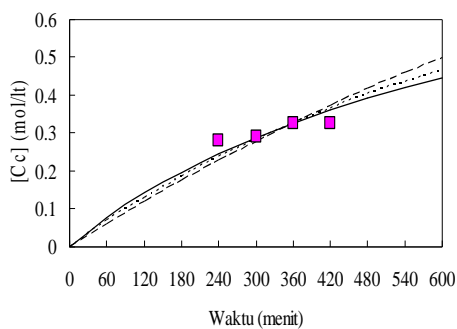
Tabel 1 menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi (k) untuk suhu 50 sampai dengan 70°C adalah berbanding terbalik dengan nilai AAD. Semakin besar nilai k' maka semakin kecil/minimal nilai AAD. Profil hubungan data percobaan dengan model kinetika untuk orde reaksi 1 sampai 3 pada suhu 50 sampai dengan 70°C, ditampilkan pada Gambar 4 sampai 7. Berdasarkan nilai AAD terkecil/minimal seperti ditampilkan pada Tabel 1 dan berdasarkan pencocokkan kurva antara model kinetika reaksi pembentukan polyol dari RBD *palm oil* dan data percobaan sebagaimana ditampilkan pada Gambar 4 sampai 7 maka orde reaksi pembentukan polyol adalah merupakan orde 3 dengan persamaan

$$\text{kecepatan reaksi adalah } -r_A = \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^3 .$$

Tabel 1 Nilai Orde Reaksi (α), Konstanta Kecepatan Reaksi (k') dan AAD untuk Berbagai Suhu

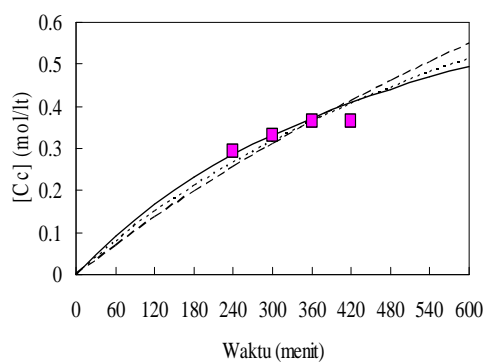
| Suhu 55°C | | | Suhu 60°C | | |
|-----------|----------|---------|-----------|----------|---------|
| α | k' | AAD (%) | α | k' | AAD (%) |
| 1,0 | 0,000799 | 9,203 | 1,0 | 0,000906 | 8,153 |
| 1,1 | 0,000790 | 9,008 | 1,1 | 0,000860 | 7,028 |
| 1,2 | 0,000780 | 8,816 | 1,2 | 0,000888 | 7,710 |
| 1,3 | 0,000771 | 8,626 | 1,3 | 0,000879 | 7,494 |
| 1,4 | 0,000762 | 8,438 | 1,4 | 0,000870 | 7,281 |
| 1,5 | 0,000753 | 8,254 | 1,5 | 0,000861 | 7,071 |
| 1,6 | 0,000744 | 8,071 | 1,6 | 0,000853 | 6,865 |
| 1,7 | 0,000735 | 7,892 | 1,7 | 0,000844 | 6,662 |
| 1,8 | 0,000726 | 7,714 | 1,8 | 0,000836 | 6,462 |
| 1,9 | 0,000718 | 7,540 | 1,9 | 0,000828 | 6,265 |
| 2,0 | 0,000709 | 7,368 | 2,0 | 0,000820 | 6,071 |
| 2,1 | 0,000701 | 7,198 | 2,1 | 0,000812 | 5,881 |
| 2,2 | 0,000693 | 7,030 | 2,2 | 0,000805 | 5,693 |
| 2,3 | 0,000685 | 6,865 | 2,3 | 0,000797 | 5,508 |
| 2,4 | 0,000677 | 6,702 | 2,4 | 0,000829 | 5,320 |
| 2,5 | 0,001507 | 6,541 | 2,5 | 0,001844 | 5,131 |
| 2,6 | 0,000662 | 6,383 | 2,6 | 0,000811 | 4,947 |
| 2,7 | 0,000655 | 6,227 | 2,7 | 0,000802 | 4,767 |
| 2,8 | 0,000647 | 6,073 | 2,8 | 0,000793 | 4,590 |
| 2,9 | 0,000640 | 5,921 | 2,9 | 0,000785 | 4,418 |
| 3,0 | 0,002533 | 5,771 | 3,0 | 0,003105 | 4,249 |

| Suhu 65°C | | | Suhu 70°C | | |
|-----------|----------|---------|-----------|----------|---------|
| α | k' | AAD (%) | α | k' | AAD (%) |
| 1,0 | 0,001014 | 9,326 | 1,0 | 0,001018 | 8,215 |
| 1,1 | 0,001005 | 8,006 | 1,1 | 0,001009 | 7,973 |
| 1,2 | 0,000997 | 7,768 | 1,2 | 0,001001 | 7,735 |
| 1,3 | 0,000989 | 7,535 | 1,3 | 0,000993 | 7,501 |
| 1,4 | 0,000981 | 7,307 | 1,4 | 0,000985 | 7,272 |
| 1,5 | 0,000973 | 7,082 | 1,5 | 0,000977 | 7,046 |
| 1,6 | 0,000973 | 6,861 | 1,6 | 0,000969 | 6,825 |
| 1,7 | 0,000958 | 6,643 | 1,7 | 0,000962 | 6,607 |
| 1,8 | 0,000951 | 6,430 | 1,8 | 0,000954 | 6,393 |
| 1,9 | 0,000943 | 6,220 | 1,9 | 0,000947 | 6,183 |
| 2,0 | 0,000936 | 6,014 | 2,0 | 0,000940 | 5,976 |
| 2,1 | 0,000930 | 5,812 | 2,1 | 0,000934 | 5,773 |
| 2,2 | 0,000923 | 5,613 | 2,2 | 0,000965 | 5,571 |
| 2,3 | 0,000955 | 5,408 | 2,3 | 0,000956 | 5,367 |
| 2,4 | 0,000946 | 5,208 | 2,4 | 0,000947 | 5,168 |
| 2,5 | 0,000946 | 5,013 | 2,5 | 0,002112 | 4,974 |
| 2,6 | 0,000929 | 4,823 | 2,6 | 0,000930 | 4,784 |
| 2,7 | 0,000921 | 4,638 | 2,7 | 0,000922 | 4,560 |
| 2,8 | 0,000912 | 4,457 | 2,8 | 0,000913 | 4,418 |
| 2,9 | 0,000905 | 4,280 | 2,9 | 0,000905 | 4,242 |
| 3,0 | 0,003586 | 4,107 | 3,0 | 0,003590 | 4,060 |



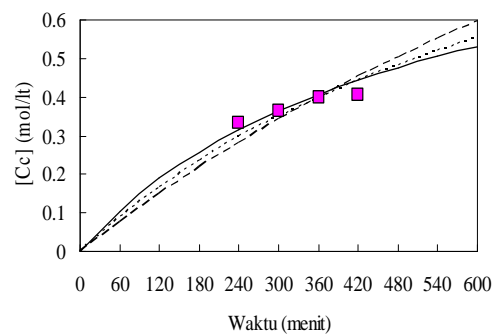
■ Data percobaan - - - - Orde 1 Orde 2 — Orde 3

Gambar 4. Hubungan data percobaan dengan model kinetika untuk suhu 55°C



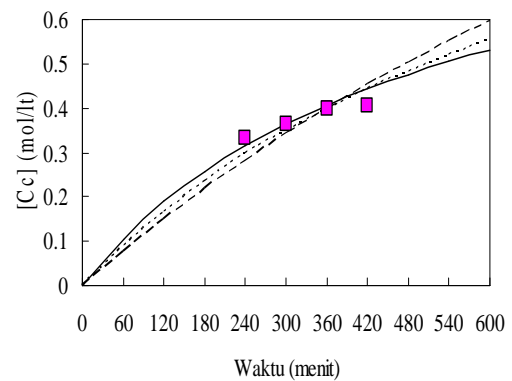
■ Data percobaan - - - - Orde 1 Orde 2 — Orde 3

Gambar 5. Hubungan data percobaan dengan model kinetika untuk suhu 60°C



■ Data percobaan - - - - Orde 1 Orde 2 — Orde 3

Gambar 6. Hubungan data percobaan dengan model kinetika untuk suhu 65°C



■ Data percobaan - - - - Orde 1 Orde 2 — Orde 3

Gambar 7. Hubungan data percobaan dengan model kinetika untuk suhu 70°C

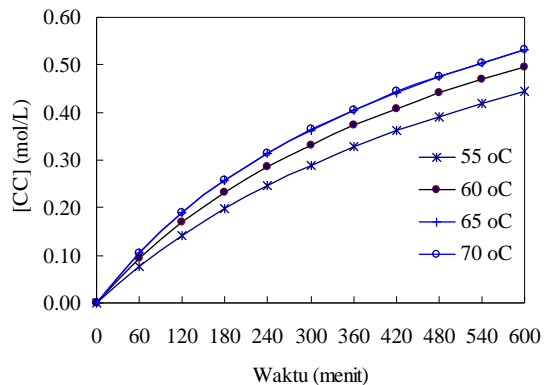
Dari Gambar 6 sampai dengan Gambar 7 terlihat bahwa perubahan nilai konsentrasi hasil eksperimen cenderung tidak signifikan pada perubahan waktu dari 360 ke 420 menit sedangkan nilai konsentrasi hasil pemodelan cenderung naik. Ketidaksesuaian antara eksperimen dengan pemodelan bisa disebabkan oleh banyak hal: antara lain pada penelitian ini dibutuhkan konsentrasi asam peroksi asetat (hasil reaksi antara asam asetat dengan hidrogen peroksida 50%) berlebih dibandingkan RBD *palm oil*. Maka jika konsentrasi asam peroksi asetat tidak berlebih akibat pengenceran maka reaksi yang terjadi bukan *pseudomolekular* melainkan reaksi yang lain. Sebab yang lain adalah hidrogen peroksida tidak stabil. Seiring dengan bertambahnya waktu penyimpanan hidrogen peroksida akan terdekomposisi menjadi air dan oksigen. Oksigen lama kelamaan akan menguap sehingga dapat menyebabkan perubahan konsentrasi dari asam peroksi asetat yang pada akhirnya dapat mempengaruhi orde reaksi. Bahkan pada kondisi tertentu kemungkinan yang tertinggal hanya air sedangkan oksigen sudah habis menguap. Kemungkinan lain adalah adanya pengaruh perubahan suhu reaksi, atau reaksi yang terjadi tidak sesuai dengan model persamaan yang digunakan dalam menghitung orde reaksi.

Gambar 4 sampai dengan Gambar 7 menunjukkan bahwa semakin lama waktu, konsentrasi polyol yang diperoleh juga semakin besar dan dari hasil pemodelan terhadap konsentrasi ternyata mempunyai kecenderungan yang sama. Antara perhitungan dari persamaan model dan hasil eksperimen, diperoleh perbedaan konsentrasi yang relatif kecil.

Didasarkan pada nilai AAD yang minimal, dan pencocokkan kurva model kinetika dan data percobaan untuk orde 1 sampai 3 untuk model kinetika reaksi pembentukan polyol yang diajukan maka orde reaksi 3, dapat diterima dengan nilai ralat rata-rata masing-masing adalah 4,069% ; 4,107% ; 5,771% dan 4,249 % untuk suhu 55°C sampai dengan 70°C. Nilai kesalahan rata-rata 4,549% adalah yang paling mendekati hasil percobaan.

Hubungan perubahan konsentrasi pembentukan polyol dengan waktu reaksi pada berbagai suhu reaksi untuk orde 3 terlihat pada Gambar 8. Semakin tinggi suhu reaksi, konsentrasi RBD *palm oil* C_A semakin menurun. Seiring dengan bertambahnya waktu reaksi, maka jumlah zat pereaksi akan makin sedikit, sedangkan produk C_C makin banyak. Dengan naiknya suhu reaksi, energi kinetik tumbukan antara molekul semakin besar sehingga kemungkinan terjadinya reaksi semakin besar.

Pengaruh suhu reaksi terhadap tetapan kecepatan reaksi pembentukan polyol dipelajari dengan mereaksikan RBD *palm oil* dengan asam peroksi asetat pada suhu 55, 60, 65, dan 70°C. Kenaikan suhu reaksi akan menaikkan kecepatan tumbukan sehingga kecepatan reaksi akan bertambah.



Gambar 8. Hubungan perubahan konsentrasi polyol C_C dengan waktu reaksi pada berbagai suhu ($\alpha = 3$)

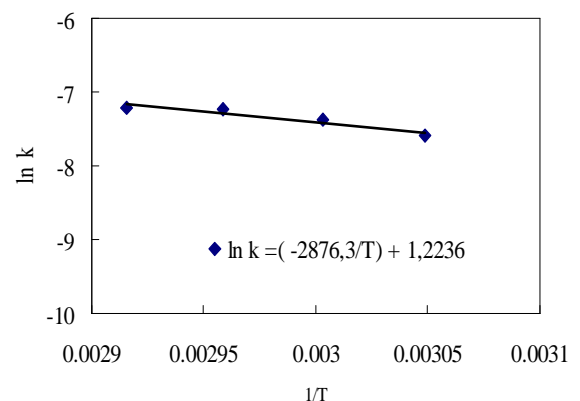
Persamaan empiris pengaruh suhu reaksi terhadap tetapan kecepatan reaksi umumnya mengikuti persamaan Arrhenius (Levenspiel, 1999) seperti ditunjukkan oleh persamaan:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (14)$$

Pada percobaan ini digunakan C_B berlebih sehingga laju reaksi dari persamaan (5) ditulis kembali menjadi $-r_A = k' C_A^\alpha$ dimana $k' = k \cdot C_{B0}^\beta$ dimana C_B dianggap konstan. Setelah diperoleh k' maka nilai k dapat dihitung dengan $k = k'/C_{B0}^\beta$. Nilai konstanta k untuk orde 3 pembentukan polyol pada berbagai suhu reaksi disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai k reaksi pembentukan polyol pada berbagai suhu reaksi ($\alpha = 3$)

| T (K) | 1/T | k' | k | $\ln k$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| 328 | 0,003049 | 0,002533 | 0,000508 | -7,58406 |
| 333 | 0,003003 | 0,003105 | 0,000623 | -7,38028 |
| 338 | 0,002959 | 0,003586 | 0,00072 | -7,23622 |
| 343 | 0,002915 | 0,00359 | 0,000741 | -7,20765 |



Gambar 9. Hubungan $\ln k$ dengan $(1/T)$ untuk orde reaksi 3

Gambar 9 menunjukkan hubungan $\ln k$ terhadap $(1/T)$ diperoleh garis lurus yang memiliki angka arah E_a/R . Persamaan hubungan tetapan kecepatan reaksi dengan suhu reaksi dapat dituliskan dalam persamaan $\ln k = (-2876,3/T) + 1,2236$. Bila dinyatakan dalam

persamaan Arrhenius dimana $R = 8,314 =$ konstanta gas ideal ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) maka diperoleh $k = 3,399 \exp(-23913,6/RT)$.

Konstanta kecepatan reaksi adalah konstanta kecepatan reaksi yang nampak dan merupakan fungsi dari konsentrasi B. Nilai energi aktivasi untuk reaksi pembentukan polyol dari RBD *palm oil* adalah 23,913 (kJ/mol). Nilai E_a dan k yang diperoleh tidak dapat dibandingkan dengan hasil penelitian yang lain karena belum ditemukan penelitian sejenis. Dengan demikian model kinetika pembentukan polyol dari RBD *palm oil* dapat dinyatakan dengan persamaan

$$-r_A = 3,399e^{-23913,6/RT} C_A^3$$

Berdasarkan Tabel 2 berkenaan dengan nilai konstanta (k) ada kecenderungan bahwa (k) akan meningkat dengan meningkatnya suhu. Gejala ini sesuai dengan persamaan Arrhenius. Kenaikan suhu dari 55°C sampai 70°C mempunyai kecenderungan menambah bilangan hidroksil polyol. Bilangan hidroksil polyol setara dengan konsentrasi polyol yang terbentuk. Karena kenaikan suhu dapat menyebabkan suplai energi untuk mengaktifkan pereaksi dan tumbukan antara pereaksi untuk menghasilkan kecepatan reaksi juga bertambah (Okieman and Bakare, 2001).

Meningkatnya kecepatan reaksi akan mempermudah pembukaan ikatan rangkap yang terkandung pada RBD *palm oil* dan memungkinkan ikatan rangkap dari RBD *palm oil* untuk lebih mudah bereaksi dengan asam peroksi asetat sehingga gugus epoksida/oksiren yang terbentuk juga semakin banyak dan bilangan hidroksil produk yang terbentuk pun semakin tinggi (Okieman and Bakare, 2001).

KESIMPULAN

Penelitian ini telah dilakukan analisis model kinetika reaksi pembentukan polyol. Reaksi RBD *palm oil* dengan asam peroksi asetat paling baik didekati dengan persamaan laju reaksi yang diperoleh dari penelitian ini adalah $-r_A = k' C_A^3$, dimana $k' = 3,399e^{-23913,6/RT}$ dalam satuan $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{menit}^{-1}$. Kesalahan estimasi rata-rata adalah 4,549%

DAFTAR PUSTAKA

Campanela, A. and Balatnas, M.A., (2005), *Degradation of the Oxirane Ring of Epoxidized*.

Chasar, Dwight, W., Hughes, and Michael, J., (2003), *Method of Making Oleo chemical Oil-Based Polyols*, *US Patent*, No: 20030088054

Fiser, S.S., Jankovic, M., Zoran. S., and Petrovic, (2001), *Kinetics of in situ Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin*.

Hui, H.Y., (1996), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oil and Fat Products: General applications*, vol. 1, 4th Ed, John Wiley & Sons, New York.

Levenspiel, O., (1999), *Chemical Reaction Engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc, New York

Okieman, F.E. and Bakare, O.I, Co., (2001), *Studies and the Epoxidation of Rubber Seed Oil*, *Journal Industrial Crops and Products*, Vol. 15, p. 139-144

Petrovic, Z., Guo, A., and Javni, I., (2003), *Process for the preparation of vegetable oil-based polyols and electroinsulating casting compounds created from vegetable oil-based polyol's*, *US Patent*, No 6.573.354

Rainer, H., (2004), *Oleo chemical Polyols, New Raw Materials for Polyurethane Applications*, www.coating.de

Ramirez-de-Arellano-Aburto, Cohen-Barki, and Cruz-Gomez, (2003), *Process for the production of oleo chemical polyols*, *US Patent*, No: 6,548,609

Rios, L.A., (2003), *Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Epoxide Ring-Opening with Alcohols*, *Diese Dissertation*, Naturwissenschaften Colombia.

Salmiah, (2002), *Palm-Based Polyols and Polyurethane*, *MPOB Technology*, Vol. 24.

Wibowo, H.B., (2003), *Pembuatan Polyuretan sebagai Fuel Binder Propelan dari Minyak Jarak Teralkoholisasi*, *Disertasi*, Jurusan Teknik Kimia UGM, Yogyakarta.