

EKSTRAK

JURNAL FUNDAMENTAL & APLIKASI
TEKNIK KIMIA

**Modifikasi Pati Sagu Secara Asetilasi
Untuk Stabilizer Puding**
Paulus Hadi Wijaya, Dian Ratnawati, Aning Ayucitra,
dan Felycia Edi Soetaredjo

**Isolasi Dan Karakterisasi Pati Dari Umbi
Talas Bentul**
Astrid Christina, Michael Wisanto, Aning Ayucitra,
dan Felycia Edi Soetaredjo

**Pengaruh Perbandingan Reaktan Dan Ukuran
Zeolit Alam Terhadap Karakteristik Katalis Zeolit
Dan Kinerjanya Untuk Proses Dehidrasi Etanol**
Widayat, A Roesyadi dan M Rachimoellah

**Ekstraksi Pektin Dari Limbah Kulit Pisang
Kepok Dengan Pelarut Asam Sitrat**
Olivia, Christine, Nani Indraswati, Aning Ayucitra

**Aktivitas Anti Larvasida Fraksi Saponin Dari
*Mangifera Casturi***
Kholifatu Rosyidah, Rizky Emmalia Mayasari, Maria
Dewi Astuti, Noer Komari

**Pengaruh Suhu Dan Waktu Esterifikasi Etilen
Glikol Dengan Asam Oleat Pada
Pembuatan *Polyol*
La Ifa**

EKSTRAK

Volume 5

Nomor 1

Halaman
1 - 33

Januari
2010

ISSN:
1978-077X

EKSTRAK

ISSN : 1978 – 077X
Volume 5, Nomor 1, Januari 2010

Daftar Isi

Penasehat :

- Ketua Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS

Pimpinan Redaksi :

- Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

Sekretaris Redaksi :

- Lailatul Qadariah, ST, MT

Dewan Redaksi :

- Prof. Dr. Ir. M. Rachimoellah, Dipl. EST (ITS)
- Prof. Dr. Ir. Nonot Soewarno, M.Eng (ITS)
- Prof. Ir. Renanto, MSc, PhD (ITS)
- Dr. Ir. Bardi Murachman, DEA (UGM)
- Dr. Ir. Danu Ariono, DEA (ITB)
- Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng (UI)

Editor (Redaksi Pelaksana) :

- Orchidea Rachmaniah, ST, MT
- Surodjo, SH

Bendahara :

- Titik Susilowati, SE

Alamat Redaksi :

- Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Keputih – Sukolilo Surabaya
60111; Telp. 031-5946240 ; Fax.031-5999282
E-mail : ekstrak@chem-eng.its.ac.id

Modifikasi Pati Sagu Secara Asetilasi Untuk Stabilizer Puding

Paulus Hadi Wijaya, Dian Ratnawati, Aning Ayucitra,
dan Felycia Edi Soetaredjo
(hal. 1-4)

Isolasi Dan Karakterisasi Pati Dari Umbi Talas Bentul

Astrid Christina, Michael Wisanto, Aning Ayucitra,
dan Felycia Edi Soetaredjo
(hal. 5-11)

**Pengaruh Perbandingan Reaktan Dan Ukuran
Zeolit Alam Terhadap Karakteristik Katalis Zeolit
Dan Kinerjanya Untuk Proses Dehidrasi Etanol**
Widayat, A Roesyadi dan M Rachimoellah
(hal. 12-18)

Ekstraksi Pektin Dari Limbah Kulit Pisang Kepok Dengan Pelarut Asam Sitrat

Olivia, Christine, Nani Indraswati, Aning Ayucitra
(hal. 19-23)

Aktivitas Anti Larvasida Fraksi Saponin Dari *Mangifera Casturi*

Kholifatul Rosyidah, Rizky Emmalia Mayasari, Maria
Dewi Astuti, Nocr Komari
(hal. 24-27)

Pengaruh Suhu Dan Waktu Esterifikasi Etilen Glikol Dengan Asam Oleat Pada Pembuatan *Polyol*

La Ifa
(hal. 28-33)

Jurnal *Ekstrak* diterbitkan mulai bulan Januari 2006 dengan frekuensi 3 (tiga) kali setahun (Januari, Mei dan September). Redaksi menerima tulisan ilmiah tentang hasil-hasil penelitian, kajian ilmiah dan analisis serta pemecahan permasalahan di industri yang erat hubungannya dengan bidang ilmu Teknik Kimia. Harga Langganan (termasuk ongkos kirim): Pulau Jawa : Rp. 50.000,- dan Luar Jawa : Rp. 60.000,- . Rek. Jurnal EKSTRAK : BNI Cab. Urip Sumohardjo No. Rek. 0111940891 a/n Lailatul Qadariah, ST, MT.

PENGARUH SUHU DAN WAKTU ESTERIFIKASI ETILEN GLIKOL DENGAN ASAM OLEAT PADA PEMBUATAN *POLYOL*

La Ifa
Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri UMI
Kampus II, Jl. Urip Sumoharjo Km.05
E-mail: laifa_ere@.com

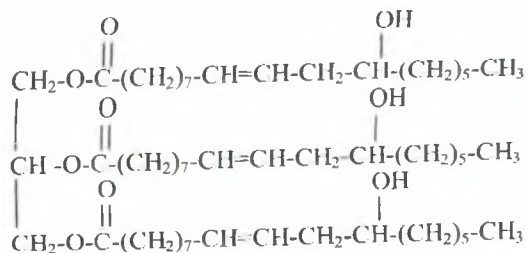
Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari proses pembuatan *polyol* dari etilen glikol dan asam oleat melalui proses esterifikasi dan mempelajari faktor-faktor yang berpengaruh (suhu dan waktu) terhadap *polyol* yang dihasilkan. Penelitian dilakukan melalui proses esterifikasi yaitu mereaksikan asam oleat dengan etilen glikol. Variabel dalam penelitian ini meliputi pengaruh suhu (100; 120; 140 dan 160°C dan waktu 1; 2; 3 dan 4 jam dan pengaruh konsentrasi katalis benzoil peroksida pada proses esterifikasi. Kondisi operasi penelitian pada tekanan 1 atmosfer, kecepatan pengadukan 300 rpm dan volume reaktor 500 ml. Terlebih dahulu mereaksikan etilen glikol dan asam oleat sesuai variabel penelitian untuk membentuk etanal asam oleat. Kemudian etanal asam oleat direaksikan dengan asam asetat dan hidrogen peroksida dengan katalis asam sulfat untuk membentuk etanal asam oleat terepoksidasi. Selanjutnya etanal asam oleat terepoksidasi direaksikan dengan campuran isopropanol dan metanol untuk membentuk *polyol*. Peralatan yang digunakan adalah labu leher tiga, direaksikan pada temperatur dan waktu tertentu sesuai variabel penelitian dengan kecepatan pengadukan untuk masing-masing variabel adalah sama. Analisa produk yaitu bilangan hidroksil, viskositas dan pH, dimana *polyol* yang terbaik adalah dihasilkan pada suhu 160 °C dan waktu 4 jam memiliki bilangan hidroksil 154,5 mg KOH/g sampel dengan viskositas 106,9 cp dan pH 7.

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

Pendahuluan

Polyol merupakan suatu alkohol polihidrat atau senyawa alkohol yang mempunyai gugus OH atau gugus hidroksil lebih dari satu. *Polyol* juga dikenal sebagai polihidrik 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*.



Gambar 1 Struktur *Polyol* Alami (Minyak jarak) (Kircher, 1987).

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). Struktur *polyol* alami (minyak jarak), ditunjukkan pada Gambar 1.

Minyak jarak yang mengandung asam risinoleat terlebih dahulu dihidroksilasi menghasilkan gliserol dan asam lemak. Asam lemak yang terbentuk seperti asam risinoleat direaksikan dengan gliserol menghasilkan trigleserida sederhana (3 gugus hidroksil dalam gliserol berikatan dengan 3 asam risinoleat yang sama) seperti nampak pada Gambar 1. 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).

Beberapa alternatif minyak nabati yang dapat digunakan untuk pembuatan *polyol* seperti *polyol* asam oleat, minyak jarak dan minyak jagung antara lain : minyak biji rami (*linseed*), minyak bunga matahari (*sunflower*), minyak zaitun (*olive*), minyak kanola (*canola*), minyak wijen (*sesame*), minyak biji kapas (*cottonseed*), minyak biji lobak (*rapeseed*), minyak kemiri (*tung*), atau campuran dari beberapa minyak tersebut. 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 et al., 2003; Wibowo, 2003).

Polyol yang dibuat secara sintesis, terbagi menjadi dua grup, yakni poliester *polyol* dan polieter *polyol*. Polieter *polyol* dan poliester *polyol* hanya terlarut sebagian (*partially miscible*) satu dan lainnya. Secara termal, polieter *polyol* lebih tidak stabil dan lebih mudah teroksidasi dari pada poliester *polyol*, namun polieter *polyol* lebih stabil untuk reaksi saponifikasi (Kircher, 1987).

Poliester adalah sebuah polimer (sebuah rantai dari unit yang berulang-ulang) dimana masing-masing unit dihubungkan oleh sebuah sambungan ester. Pada polimerisasi kondensasi, jika monomer-monomer bergabung bersama, ada sebuah molekul kecil yang hilang. Ini berbeda dengan polimerisasi adisi yang menghasilkan polimer seperti poli(eten) - dimana pada proses ini tidak ada yang hilang ketika monomer-monomer bergabung bersama.

Sebuah poliester dibuat dengan sebuah reaksi yang melibatkan sebuah asam dengan dua gugus -COOH, dan sebuah alkohol dengan dua gugus -OH. Poliester *polyol* adalah *polyol* pertama yang digunakan dalam permulaan pengembangan poliuretan, dan dihasilkan dengan polikondensasi diasam dengan diol berlebihan.

Poliester *polyol* dibentuk dengan reaksi di atau polikarboksil dengan di atau polihidrik alkohol. Asam oleat yang berbasis minyak sawit dapat dibuat sebagai poliester 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 poliester, resin ini terbentuk melalui reaksi kondensasi antara *dibasic acid* dan *dihydric alcohol* (glikol), 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 poliester 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 poliester terdiri dari *saturated acid* atau *unsaturated acid*. Sebagai *dihydric alcohol* (alkohol yang mengandung dua gugus hidroksil) digunakan etilen glikol 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 *benzoi peroxide* dan sebagai inhibitor adalah *hydroquinone*.

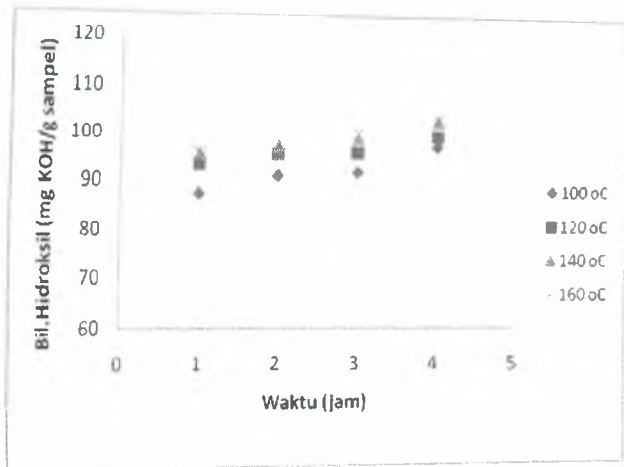
Poliester yang dihasilkan oleh reaksi kondensasi berbentuk linier dengan sifat-sifatnya seperti resin termoplastik dan oleh reaksi adisi berbentuk jaringan dengan sifat-sifatnya seperti resin *thermosetting*. Karena sifat-sifat poliester, yang dipengaruhi oleh bahan baku, maka poliester ini memegang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

Resin termoplastik dibentuk melalui reaksi kondensasi atau esterifikasi antara *saturated acid* atau *unsaturated acid* dengan *dibasic alcohol* menggunakan katalis asam. Konstanta laju reaksi untuk berbagai panjang rantai yang dapat disimpulkan dari hasil percobaan menunjukkan bahwa : reaktivitas dari molekul yang besar tidak tergantung pada besarnya molekul untuk panjang rantai $n > 8$ dan untuk molekul yang besar, konstanta lain reaksi tidak tergantung pada satu, dua atau lebih kelompok asam per molekul.

Adanya *unsaturated acid* dalam molekul poliester mempengaruhi ikatan silang antar monomer dan ikatan ester dalam molekul poliester. Jika komposisi *unsaturated acid* dalam campuran sedikit maka ikatan silang dalam kopolimer juga sedikit jumlahnya. Karena jumlah ikatan silang yang terjadi sedikit, hal ini mengakibatkan kopolimer yang dihasilkan sangat fleksibel (harga modulus elastisitasnya rendah), sangat sensitif terhadap panas dan pelarut serta proses *curing* yang lambat.

Ikatan ester dalam polimer merupakan ikatan antara asam dengan alkohol. Ikatan ini bersifat polar, sehingga mengakibatkan gaya *Van Der Waals* yang besar antara rantai poliester yang berdekatan, yang dapat membentuk struktur jaringan. Terbentuknya struktur jaringan dari kopolimer ini akan menaikkan sifat fisik, mekanis, dan ketahanan kimia dari kopolimer tersebut.

Berat molekul dari *unsaturated acid* ini kurang berpengaruh terhadap sifat fisik dari poliester, tetapi



Gambar 3. Hubungan Bilangan Hidroksilasi pada Berbagai Waktu dan Suhu Proses Epoksidasi untuk Rasio Mol Asam Oleat dan Mol H₂O₂ 1:1

Berdasarkan bilangan hidroksil yang ditunjukkan pada Gambar 3 nampak bahwa *polyol* yang dihasilkan memiliki bilangan hidroksil dengan range sebesar 87,55-104 mg KOH/g sampel untuk rasio asam oleat dengan etilen glikol 1:1. Dari Gambar 3 menunjukkan bahwa dengan semakin meningkatnya suhu proses epoksidasi maka *polyol* yang terbentuk mempunyai bilangan hidroksil yang semakin tinggi. Hal ini dikarenakan dengan semakin tingginya suhu, maka partikel-partikelnya akan bergerak lebih cepat sehingga frekuensi tumbukan akan semakin besar. Hal ini mempercepat laju dari reaksi.

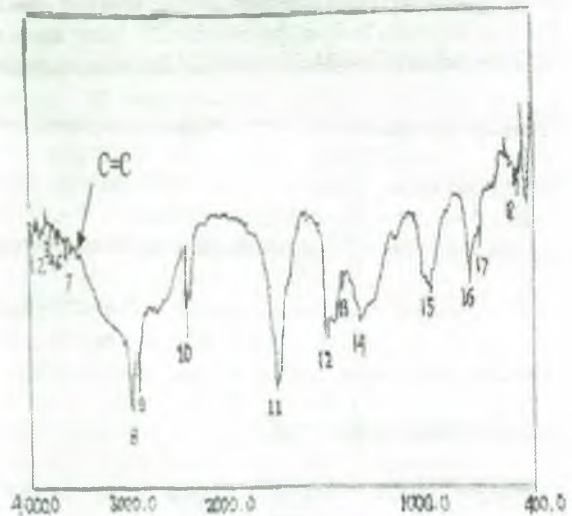
Dengan lamanya waktu proses epoksidasi maka kesempatan partikel-partikel untuk bertumbukan semakin besar. Pembukaan ikatan cincin oksiren dari etanal asam oleat yang terepoksidasi akan semakin mudah bereaksi dengan IPA, MeOH dan air sehingga gugus hidroksil yang terbentuk juga semakin banyak dan bilangan hidroksil produk yang terbentuk pun semakin tinggi. Pada Gambar 3 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya suhu proses esterifikasi maka produk *polyol* yang terbentuk mempunyai bilangan hidroksil yang semakin tinggi, hal ini dikarenakan dengan semakin tingginya suhu, maka partikel-partikelnya akan bergerak lebih cepat sehingga frekuensi tumbukan akan semakin besar. Hal ini mempercepat laju dari reaksi. Sedangkan dengan lamanya waktu proses hidroksilasi maka kesempatan partikel-partikel untuk bertumbukan semakin besar sehingga pembukaan ikatan cincin oxyren yang terkandung asam oleat yang terepoksidasi akan semakin mudah pada akhirnya memungkinkan ikatan cincin oksiren asam oleat yang terepoksidasi untuk lebih mudah bereaksi dengan metanol dan air sehingga gugus hidroksil yang terbentuk juga semakin banyak dan bilangan hidroksil produk yang terbentuk pun semakin tinggi.

Sebagai pembanding, 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. Sedangkan Bud dan Abidin (2002) melakukan penelitian pengaruh suhu terhadap bilangan hidroksil pada tahap hidroksil memperoleh bilangan hidroksil paling tinggi adalah 148 mg KOH/g sampel. Hal ini sebagai pertanda bahwa *polyol* yang dihasilkan berbahan dasar asam oleat sudah memenuhi syarat sebagai bahan baku pembuatan poliuretan.

Analisa kualitatif dengan FTIR Spectroscopy

Produk *polyol* dianalisa bilangan hidroksil dengan cara titrasi dan dianalisa dengan *Fourier Transform Infra Red (FTIR) Spectroscopy*. Analisa ini dilakukan pada sampel dengan tujuan untuk melihat gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa melalui pengamatan pada daerah serapan (bilangan gelombang) yang dihasilkan. Hasil analisis dengan sinar infra merah berbentuk grafik dengan sistem koordinat kartesian yang mana ordinatnya merupakan persen transmisi dan absisnya merupakan bilangan gelombang (cm⁻¹) seperti pada Gambar 4 dan 5.

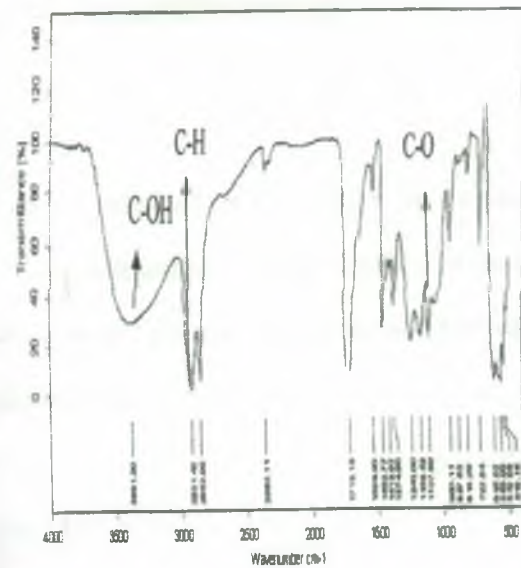


Gambar 4. FTIR spektrum asam oleat

McMurry (1992) mengemukakan bahwa keberadaan gugus hidroksil diperlihatkan dengan transmisi pada angka gelombang 3300 - 3600 cm⁻¹, keberadaan gugus ikatan rangkap dua (C = C) diperlihatkan pada transmisi angka gelombang 1550 - 1670 cm⁻¹ dan keberadaan gugus C=O (karbonil) diperlihatkan pada transmisi 1680 - 1750 cm⁻¹. Pada Gambar 5 untuk bahan baku asam oleat nampak bahwa spektra gugus karbon tidak jenuh (ikatan rangkap dua) dengan angka gelombang 1583,70 cm⁻¹ juga nampak angka gelombang 1743,48 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 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 poliol 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.



Gambar 5. Spektrum FTIR poliol dari asam oleat

Gambar 5 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 5 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).

Kesimpulan

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

1. Meningkatnya suhu pada tahap esterifikasi diperoleh bilangan hidroksil yang semakin besar yaitu $154,15 \text{ mg KOH/g}$ sampel pada suhu 160°C .
2. Berdasarkan uji *Fourier transform Infra Red* (FTIR) *Spectroscopy* dapat disimpulkan bahwa produk yang dihasilkan adalah poliol dengan diperoleh gugus hidroksil (gugus OH).

Daftar Pustaka

- Budi, F.S dan Abidin Z., 2002. The Study of Conversion CPO to *Polyol*. Prossiding, Seminar Nasional Universitas Diponegoro, Semarang.
- Handayani, A.S., Meidiasari, Nasikin, M., Sudibandrio, M., 2006. Mempelajadri Kondisi proses pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Etilen Glikol sebagai bahan Bakun Polyester. Prosiding Symposium Nasional Polimer VI.
- Kircher Klaus, 1987. Chemical Reactions in Plastics Processing, Hanser Publisher, Munich Vienna New York.
- La Ifa, Mahfud, Sumarno, Susianto., 2007. Pembuatan *Polyol* dari Minyak Sawit untuk Pembuatan Polyuretan. Jurnal Teknologi, Media Perspektif., Vol.7, No.1, edisi Juni Politeknik Negeri Samarinda.
- Petrovic, Z., Guo, Andrew, Javni, Ivan., 2003. Process for the preparation of vegetable oil-based polyols and electro insulating casting compounds created from vegetable oil-based *polyol's*, US Patent No 6.573.354
- Salmiah., 2002. Palm-Based *Polyols* and Polyurethanes, Article: MPOB *Technology*. Vol. 24.
- Wibowo H.B., 2003. Pembuatan Polyuretan sebagai Fuel Binder Propelan Dari Minyak Jara Teralholis, Disertasi, Jurusan Teknik Kimia UGM, Yogyakarta.