

POLIMERISASI ESTER DARI ASAM LEMAK SAWIT DISTILAT (ALSD) MENGUNAKAN INISIATOR BENZOIL PEROKSIDA 0,3%

Herry Novriansyah*, Ahmad Fadli, Bahrudin

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR. Soebrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
bahrudin@unri.ac.id

ABSTRACT

Palm Fatty Acid distillate (PFAD) as a byproduct the processing of palm oil has great potential to be used as raw material oil-based polymers. The aims of this research to study the process polymerization of ester from PFAD using initiator (benzoyl peroxide) 0.3%. Stage of the process consists of three stages. The esterification stage was done at temperature 70° C, reaction time of 120 minutes, reactant ratio 1: 8 (PFAD: methanol), concentration of catalyst (H₂SO₄) 1% (w/w) PFAD; polymerization stage was done at temperature 120, 130, and 140°C, concentration of initiator (benzoyl peroxide) 0.3% (w/w) and variation of polymerization reaction time 3, 4, and 5 hours, and polyesterification stage was done at temperature 175-200 °C, ratio of reactants 1: 1 (polymerized methyl ester: ethylene glycol), and the reaction time of 4 hours. The results of polymerization was analyzed by using viscosity test, FT-IR (Fourier Transform Infra Red) and GCMS (Gas Chromatography Mass Spectrometry). The highest viscosity was 32,97 mPa.s at temperature 140°C and 4 hours. The result using FT-IR showed that the polymerization process was unsuccessful, this was indicated by the presence of the vinyl group. The result of GCMS showed there had been molecular weight addition in polymerization process, that was only three times the initial molecular weight.

Keywords: benzoyl peroxide, esterification, palm fatty acid distillate, polymerization

1. Pendahuluan

Produksi sawit di Indonesia khususnya di Riau mengalami peningkatan setiap tahunnya. Terlihat dari rata-rata laju pertumbuhan luas areal kelapa sawit selama 2004 - 2014 sebesar 7,67%, sedangkan produksi kelapa sawit meningkat rata-rata 11,09% per tahun. Berdasarkan statistik oleh Ditjen Perkebunan [2014] Pada tahun 2014 luas areal kelapa sawit mencapai 10,9 juta ha dengan produksi 29,3 juta ton CPO (*Crude Palm Oil*). Seiring meningkatnya produksi sawit, konsumsi minyak sawit pun meningkat. Dengan meningkatnya produksi sawit, peluang untuk peningkatan pemanfaatan sawit dan turunannya pun dilakukan berbagai pihak untuk menambah daya guna dan nilai ekonomi bagi negara.

Pengolahan CPO sebagai bahan baku industri hilir berbasis oleokimia diawali dengan proses pemurnian CPO sehingga

diperoleh *Refined Bleached Deodorized Palm Oil* (RBDPO). Proses pemurnian terdiri dari beberapa tahap, yaitu penghilangan pospatida, penghilangan warna yang tidak disukai dan penghilangan bau. Tahap proses penghilangan bau (*deodorizing*) dilakukan secara fisika yaitu *steam stripping*. Pada tahap ini akan terpisah asam lemak sawit (ALSD/Asam Lemak Sawit Distilat) sebanyak 6% dari CPO umpan [Yelmida dkk, 2012]. Salah satu turunan dari proses pengolahan minyak sawit adalah ALS. Dengan meningkatnya produksi minyak sawit memberikan gambaran bahwa perolehan ALS turut meningkat. Meskipun ALS merupakan hasil samping, namun masih berpotensi untuk dimanfaatkan tanpa harus mengganggu ketersediaan pangan, sehingga pemanfaatan hasil samping proses minyak sawit semakin luas. ALS sebagai hasil

samping ini memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan produk poliester [Tanjung dkk, 2013].

ALSD sebagai hasil samping pengolahan minyak sawit memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan produk poliester. Poliester saat ini umumnya disintesis dari senyawa hidrokarbon yang tidak dapat diperbaharui. Poliester memiliki banyak kegunaan diantaranya untuk membuat botol, film, terpal, kano, tampilan kristal cair hologram dan penyaring serat. Saat ini minyak nabati diharapkan dapat diterapkan sebagai bahan baku alternatif polimer berbasis minyak. Polimer-polimer ini memiliki banyak kelebihan dibandingkan dengan polimer yang dibuat berbasis monomer minyak bumi, yaitu sifatnya yang *biodegradable*, dimana polimer ini mampu mengalami proses degradasi berupa pemutusan rantai polimer atau ikatan antar monomer pada rantai utama polimer menjadi rantai yang lebih pendek secara biologis oleh makhluk hidup.

Beberapa peneliti telah melakukan penelitian mengenai pembuatan poliester dari ALSD dengan variabel yang berbeda-beda. Handayani dkk [2006] membuat poliester dari asam oleat dan gliserol dengan menggunakan katalis benzoil peroksida dan variasi temperatur pada proses esterifikasi. Tanjung dkk [2013] mempelajari pengaruh waktu reaksi polimerisasi pada proses pembuatan poliester dari ALSD dan metanol dengan menggunakan katalis $\text{BF}_3\text{-diethyleterat}$, Manurung dkk [2013] juga membuat poliester dari ALSD dan metanol dengan variasi konsentrasi katalis $\text{BF}_3\text{-diethyleterat}$.

Salah satu faktor penting dalam pembentukan suatu zat adalah waktu dan temperatur reaksi. Dalam reaksi pembentukan polimer, waktu reaksi polimerisasi merupakan tahap penentu laju pembentukan produk. Dengan adanya variasi waktu dan temperatur reaksi diharapkan produk yang dihasilkan lebih maksimal. Penelitian ini bertujuan untuk

mempelajari proses polimerisasi ester dari Asam Lemak Sawit Destilat dengan menggunakan inisiator benzoil peroksida 0,3%.

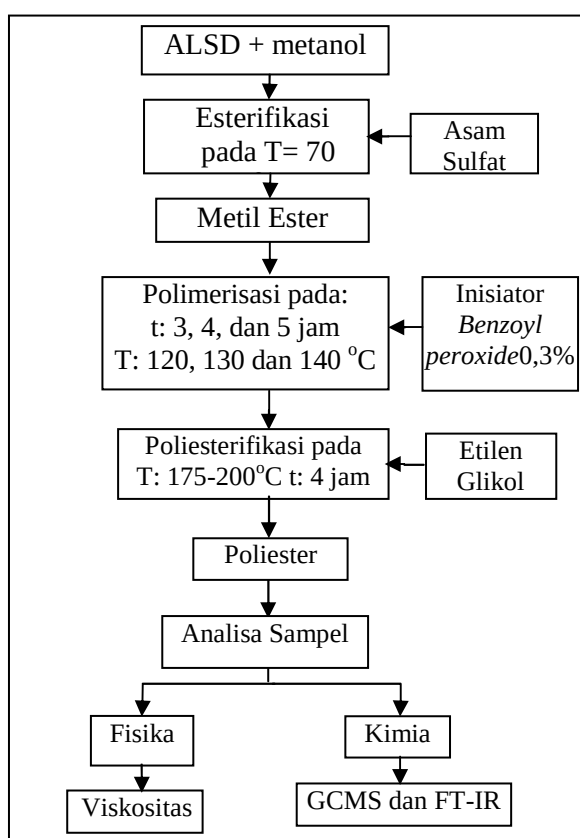
2. Metode Penelitian

2.1 Bahan

Asam lemak sawit destilat yang digunakan merupakan hasil samping dari industri pengolahan minyak goreng yang diproduksi oleh PT. Wilmar Nabati, Dumai, Riau. Penelitian ini juga menggunakan benzoil peroksida yang berfungsi sebagai inisiator yang diproduksi oleh Merck, Jerman. Bahan-bahan lain yang digunakan yaitu metanol, etilen glikol (Merck, Jerman), dan asam sulfat (Merck, Jerman).

2.2 Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian dilakukan secara tiga tahap reaksi yaitu tahap esterifikasi, tahap polimerisasi dan tahap poliesterifikasi. Diagram alir prosedur penelitian dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Diagram Alir Prosedur Penelitian

Tahap Esterifikasi

Reaksi esterifikasi diawali dengan mereaksikan ALSD yang sudah diuji komposisi kandungannya menggunakan uji GC-MS dan metanol dengan penambahan katalis asam sulfat pada reaktor yang dilengkapi kondensor reflux terbalik dan pengaduk dengan suhu 70° C. Rasio molar ALSD dan gliserol merupakan variabel tetap 1:8 dengan katalis asam sulfat 1% berat ALSD. Produk yang terbentuk diharapkan adalah FAME (*Fatty Acids Methyl Esters*).

Tahap Polimerisasi

Pada tahap polimerisasi, 300 ml metil ester yang dihasilkan pada tahap esterifikasi dimasukkan ke dalam reaktor. Ditambahkan inisiator benzoil peroksida dengan konsentrasi 0,3% b/b metil ester. Reaksi polimerisasi dilangsungkan dengan variasi temperatur 120, 130, dan 140° C, dan variasi waktu 3, 4, dan 5 jam.

Tahap Poliesterifikasi

Setelah proses polimerisasi selesai dilakukan, metil ester yang terpolimerisasi ditambahkan etilen glikol dengan perbandingan volum 1:1 kedalam reaktor. Reaksi poliesterifikasi berlangsung pada temperature 175°C – 200°C, dengan waktu reaksi selama 4 jam. Produk yang diperoleh dianalisa gugus fungsi (FT-IR), komposisi senyawa (GC-MS), dan viskositas (viscometer ostwald).

2.3 Analisa Hasil

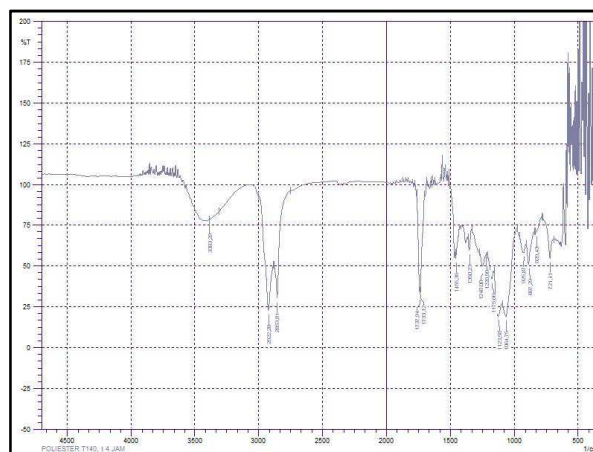
Analisa FT-IR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat di dalam produk yang dihasilkan. Alat FT-IR yang digunakan adalah alat dengan spektrum FT-IR pada kisaran spektral 4000-400 cm⁻¹. Gugus fungsi yang akan diidentifikasi adalah gugus ester. Analisa Gas Chromatography – Mass Spektroskopi (GCMS) dilakukan untuk mengetahui komponen kimia produk yang terbentuk. Viskositas larutan ditentukan dengan menggunakan viscometer ostwald

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1 Hasil Analisa FT-IR Produk

Uji FT-IR dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat didalam hasil polimerisasi. Hasil spectra FT-IR senyawa yang dihasilkan bersifat khas, artinya senyawa yang berbeda memiliki spektrum yang berbeda pula. Vibrasi ikatan kimia pada suatu molekul menyebabkan pita serapan hampir seluruhnya di daerah spektrum IR yakni 4000-400 cm⁻¹.

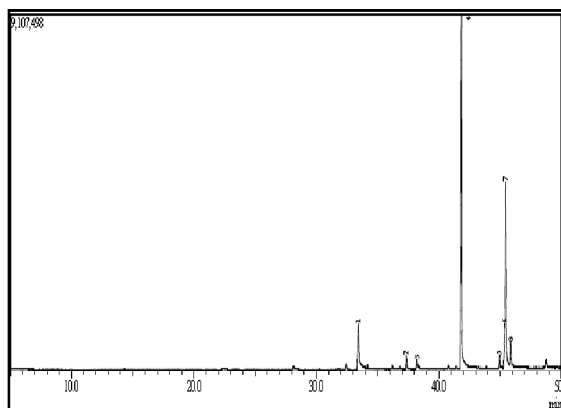
Penerapan spektroskopi infra merah dalam penelitian ini menekankan aspek kualitatif, karena berupa penentuan struktur dengan cara mengamati dan membandingkan frekuensi-frekuensi yang khas dari gugus fungsi spektra FT-IR yang didapat. Gugus fungsi yang akan diidentifikasi pada analisa FT-IR adalah gugus ester, dimana suatu senyawa ester dicirikan dengan adanya serapan ulur C=O dan OH [Nugraha, 2006]. Hasil analisis spektrum FT-IR poliester pada variasi suhu 140°C dan waktu 4 jam.



Gambar 2. Spektra FT-IR Polimerisasi Pada Suhu 140°C dan waktu 4 jam.

Menurut Pavia [2006] terbentuknya poliester ditandai dengan terentuknya puncak vibrasi pada panjang gelombang 1750-1730 cm⁻¹ dengan intensitas kuat yang menunjukkan pita serapan C=O ester. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa pada sampel dengan suhu 140° C dan waktu 4 jam gugus fungsi C=O ester muncul pada panjang

gelombang $1737,94\text{ cm}^{-1}$. Selain terbentuknya pita serapan $\text{C}=\text{O}$ ester, bukti lain yang menunjukkan telah terbentuknya ester adalah melemahnya spektra karakteristik dari gugus OH ikatan hidrogen yang membentuk pita yang melebar pada panjang gelombang $3400 - 3200\text{ cm}^{-1}$ karena adanya reaksi poliestерifikasi [Tanjung, 2013]. Pada sampel dengan suhu 140°C dan waktu 4 jam gugus OH muncul pada panjang gelombang $3383,29\text{ cm}^{-1}$. Terjadinya reaksi polimerisasi juga ditandai dengan berkurangnya intensitas pita serapan vinil ($-\text{CH}=\text{CH}_2-$) produk polimerisasi pada panjang gelombang $900-1040\text{ cm}^{-1}$ jika dibandingkan dengan produk sebelum tahap polimerisasi. Pada sampel dengan suhu 140°C waktu 4 jam, gugus vinil terbentuk pada panjang gelombang $925,87\text{ cm}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi polimerisasi, tetapi belum terjadi secara sempurna [Suirta dkk, 2014].



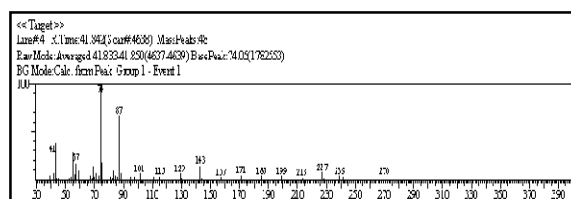
Gambar 3. Kromatogram Produk Metil Ester

Dari Gambar 3 diatas, terlihat bahwa senyawa dengan waktu retensi (RT) 41,842 menit memiliki konsentrasi (luas area) terbesar yaitu 51,09 %. Hasil kromatogram diatas, juga menunjukkan bahwa terdapat delapan senyawa yang terkandung dalam metil ester, komponen-komponen senyawa tersebut dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Peak Report Kromatogram Produk Metil Ester

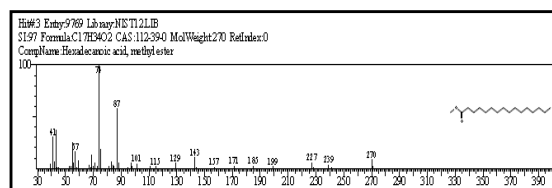
Peak#	% Area	Senyawa
1	8,56	Dodecanoic acid
2	1,61	Tetradecanoic acid, methyl ester
3	1,35	Tetradecanoic acid
4	51,09	Hexadecanoic acid, methyl ester
5	1,68	7, Octadecanone
6	5,06	9,12 Octadecanoic acid, methyl ester
7	27,67	11- Octadecanoic acid, methyl ester
8	2,99	Octadecanoic acid, methyl ester

Komponen produk hasil esterifikasi ini dapat diketahui dengan membandingkan spektrum MS sampel dengan spektrum MS standar dengan pola fragmentasi yang paling mirip. Spektrum MS untuk senyawa dengan RT 41,842 menit dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektrum MS produk utama Hasil Proses Esterifikasi

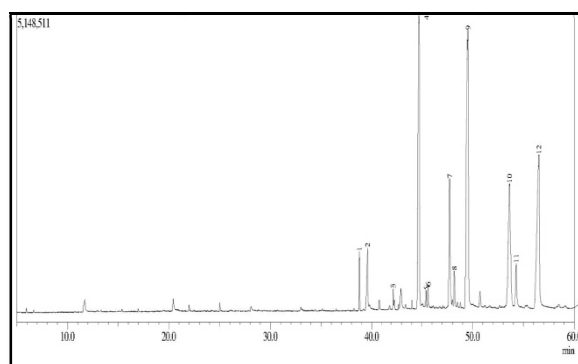
Selanjutnya, spektrum MS untuk produk utama hasil esterifikasi dibandingkan dengan spektrum MS standar. Pola fragmentasi yang paling mendekati dengan spektrum MS produk utama adalah spektrum MS standar untuk senyawa Hexadecanoic Acid, Methyl Ester yang ditunjukkan pada Gambar 5.



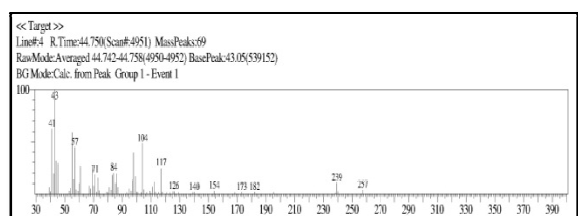
Gambar 5. Spektrum MS Standar Hexadecanoic Acid, Metil Ester

Berdasarkan pola fragmentasi senyawa standar Hexadecanoic Acid, Methyl Ester pada Gambar 5 dapat diidentifikasi senyawa pada produk. Senyawa hasil reaksi esterifikasi dengan waktu retensi 41,842 menit memiliki berat molekul 270, dan senyawa tersebut adalah Hexadecanoic Acid, Methyl Ester ($C_{17}H_{34}O_2$). Untuk produk hasil proses polimerisasi, dilakukan karakterisasi GC-MS pada sampel yang dihasilkan pada kondisi waktu reaksi 4 jam dan temperatur 140 °C, karena pada kondisi ini produk memiliki nilai viskositas tertinggi. Kromatogram produk polimerisasi pada pembuatan poliester dapat dilihat pada Gambar 6.

Komponen produk hasil polimerisasi ini dapat diketahui dengan membandingkan spektrum MS sampel dengan spektrum MS standar dengan pola fragmentasi yang paling mirip. Dari Gambar 5 diatas, terlihat bahwa senyawa dengan waktu retensi (RT) 52,880 menit memiliki konsentrasi (luas area) terbesar. Spektrum MS untuk senyawa dengan RT 52,880 menit dapat dilihat pada Gambar 7.

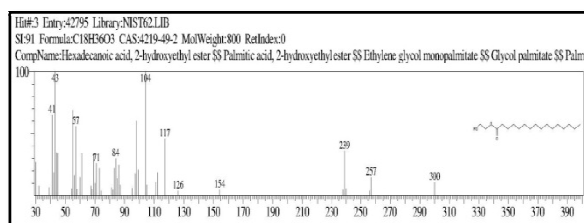


Gambar 6. Kromatogram Produk Pada Proses Polimerisasi Ester



Gambar 7. Spektrum MS Produk Utama Hasil Proses Polimerisasi Ester

Selanjutnya, spektrum MS untuk produk utama hasil polimerisasi dibandingkan dengan spektrum MS standar. Pola fragmentasi yang paling mendekati dengan spektrum MS produk adalah spektrum MS standar untuk senyawa Hexadecanoic acid, 2- hydroxyethyl ester ester, yang ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Spektrum MS Standar Hexadecanoic Acid, 2-hydroxyethyl Ester

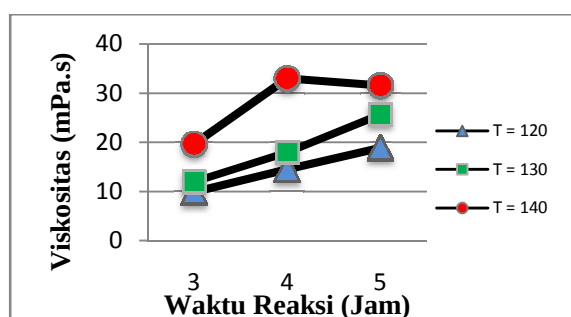
Berdasarkan pola fragmentasi senyawa standar Hexadecanoic Acid, 2-hydroxyethyl ester. Ester pada Gambar 8 dapat diidentifikasi senyawa pada produk. Senyawa hasil reaksi esterifikasi dengan waktu retensi 44,747 menit memiliki berat molekul 800, dan senyawa tersebut adalah Hexadecanoic Acid, 2-hydroxyethyl Ester ($C_{18}H_{36}O_3$).

Dari Gambar 3 dan 6 diatas, dapat dilihat bahwa kromatogram hasil reaksi esterifikasi dan polimerisasi memiliki perbedaan yang signifikan. Kromatogram hasil reaksi esterifikasi menunjukkan bahwa senyawa Hexadecanoic Acid, Methyl Ester merupakan komponen terbesar dengan luas area 51,09%. Sementara kromatogram hasil reaksi polimerisasi menunjukkan bahwa senyawa terbesar adalah Hexadecanoic Acid, 2-hydroxyethyl ester ($C_{18}H_{36}O_3$), dengan luas area 29,37%. Berkurangnya persentase ester menunjukkan bahwa senyawa ester telah terpolimerisasi. Selain itu, hal yang menunjukkan telah terjadinya polimerisasi juga dapat dilihat dengan adanya peningkatan berat molekul. Pada penelitian ini terjadi peningkatan berat molekul metil ester, dari 270 hingga 800. Dalam hal ini, terjadi pengulangan monomer sebanyak 3 kali (3n), yang berarti bahwa produk yang

terbentuk berupa trimer, sehingga dapat dikatakan bahwa proses polimerisasi yang telah terjadi, tetapi belum secara sempurna.

3.3 Pengaruh Waktu Reaksi Polimerisasi Terhadap Viskositas

Pada proses polimerisasi, waktu reaksi memiliki pengaruh dalam pembentukan produk selama proses berlangsung. Suatu reaksi akan berjalan sesuai dengan waktu, semakin lama waktu reaksi, maka konversi akan semakin bertambah, sampai tercapainya kesetimbangan reaksi. Pengaruh waktu reaksi polimerisasi terhadap viskositas produk yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9. Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Viskositas

Gambar 9 menunjukkan hubungan antara temperatur dan waktu terhadap viskositas produk polimerisasi. Pada temperatur 120° C viskositas produk pada waktu 3, 4, dan 5 jam adalah 9,86 mPa.s, 14,49 mPa.s dan 18,84 mPa.s. Pada temperatur 130° C viskositas produk pada waktu 3, 4, dan 5 jam adalah 11,94 mPa.s, 17,93 mPa.s dan 25,63 mPa.s dan pada temperatur 140° C viskositas masing-masing produk adalah 19,62 mPa.s, 32,97 mPa.s dan 31,51 mPa.s. Dari grafik diatas, dapat disimpulkan bahwa viskositas semakin meningkat seiring dengan bertambahnya waktu reaksi polimerisasi. Viskositas merupakan ukuran kekentalan suatu bahan untuk mengalir. Dengan bertambahnya waktu reaksi, maka viskositas juga akan semakin meningkat [Topallar dkk, 1997].

Dari grafik diatas, dapat dilihat bahwa viskositas tertinggi didapatkan pada

temperatur 140° C dan waktu reaksi 4 jam dengan viskositas 32,97 mPa.s, sedangkan viskositas terendah pada temperatur 120° C dan waktu reaksi 3 jam dengan viskositas 9,86 mPa.s, hal ini menunjukkan bahwa temperatur juga dapat mempengaruhi viskositas, semakin tinggi temperatur reaksi, maka viskositas polimer akan semakin meningkat. Akan tetapi pada temperatur 140° C waktu 5 jam produk polimerisasi mengalami penurunan nilai viskositas. Hal ini kemungkinan disebabkan karena pada temperatur 140° C dengan waktu reaksi 5 jam telah terjadi pemutusan ikatan rangkap sehingga mengakibatkan turunnya nilai viskositas [Handayani dkk, 2006] dan apabila kesetimbangan reaksi telah tercapai, maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan, karena produk tidak akan bertambah lagi [Silitonga, 2012].

4. Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses polimerisasi ester yang telah dilakukan belum terjadi secara sempurna, hal ini dibuktikan dengan hasil analisa FT-IR yang menunjukkan bahwa masih terdapat gugus vinil pada produk hasil polimerisasi. Dari hasil analisa GCMS dapat dilihat bahwa telah terjadi peningkatan berat molekul pada produk hasil polimerisasi, namun peningkatan berat molekul hanya tiga kali berat molekul awal, hal ini menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan merupakan trimer dan belum sampai pada tahap poliester. Dari hasil uji viskositas didapatkan kondisi terbaik pada suhu 140° C dan waktu 4 jam dengan nilai viskositas 32,97 mPa.s.

DAFTAR PUSTAKA

- Annamalai, K., Iswar, K., dan Puri. (2002). *Advanced Thermodynamic*. CRC Press LLC: Boca Raton.
- Ditjen Perkebunan. 2014. *Kelapa Sawit*. <http://ditjenbun.pertanian.go.id/berita-371-kelapa-sawit.html> (tanggal akses 14 Juni 2015)

- Handayani, A.S., Sidik, M., Nasikin, M., dan Sudibandriyo, M. (2006). *Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dan Gliserol Menggunakan Katalis Asam*. Jurnal Sains Materi Indonesia, 102-105.
- Hart, H., Craine, L.E., Hart, D.J. 2003. *Organic Chemistry*. Diterjemahkan oleh: Suminar Sedati Achmadi, Ph.d. Jakarta. Penerbit Erlangga
- Manurung, R., Ahmad Rozi, T ., dan Ida, A. (2013). *Effect of Concentration of Catalyst (BF₃-Diethyl Etherate) on Synthesis of Polyester from Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)*. Internat. J. Sci. Eng (IJSE), 5, 36-40.
- Nugraha, A. (2006). *Sintesis Ester Glukosa Oleat antara Glukosa Pentaasetat dan Metil Oleat*. Skripsi Sarjana. Departemen Kimia FMIPA, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Pavia, Donald L., Lampman. G.M., Critz, G.S., Randall, G.E. 2006. *Introduction to Organic Laboratory Techniques (4th Ed.)*. Thomson Brooks/Cole.
- Silitonga, J. (2012). *Esterifikasi PFAD (Palm Fatty Acid Destillat) Menjadi Biodiesel Menggunakan Katalis H-Zeolit dengan Variabel Suhu dan Kecepatan Pengadukan*. Skripsi Sarjana, Fakultas Teknik, Universitas Riau.
- Suirta, IW., Rustini, NL., dan Prakarsa, TI. (2012). *Sintesis Polieugenol Dari Eugenol Dengan Katalis Asam Nitrat Pekat Dan Media Natrium Klorida*. Jurnal Kimia, 6, 37-46.
- Tanjung, A.R., Ida, A., dan Renita, M. (2013). *Pengaruh Waktu Polimerisasi Pada Proses Pembuatan Poliester Dari Asam Lemak Sawit Distilat (ALSD)*. Jurnal Teknik Kimia USU, 2, 25-30.
- Topallar, H., Bayrak, Y., dan Iscan, M. (1997). *Kinetics of Autoxidative Polymerization of Sunflowerseed Oil*. Tr. J. of Chemistry, 21, 118-125.
- Yelmida, Zahrina I., Akbar, F. 2012. *Perengkahan PFAD (Palm Fatty Acid Distillate) dengan Katalis Zeolit Sintesis untuk Menghasilkan Biofuel*. Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan 9 (1): 45-50.