POLIMERISASI ESTER DARI ASAM LEMAK SAWIT DESTILAT (ALSD) DENGAN MENGGUNAKAN INISIATOR BENZOIL PEROKSIDA 0,2%

Liendra Juniarti [1], Irdoni, Bahruddin
Laboratorium Teknologi Bahan Alam dan Mineral
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293
[1]Email: liendrajuniarti@ymail.com

ABSTRACT

Palm Fatty Acid distillate (ALSD) 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 ALSD using initiator (benzoyl peroxide) 0.2%. The stage process consisted of three phases. The esterification stage was done at temperatur 70° C, reaction time of 120 minutes, reactant ratio 1: 8 (ALSD: methanol), concentration of catalyst (H_2SO_4) 1% (w/w) PFAD; polymerization stage was done at temperature 120, 130, and 140 ° C, concentration of initiator (benzoyl peroxide) 0.2% (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 and GCMS. The highest viscosity was 25,58 mPa.s at temperature 130° C and 5 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 twice the initial molecular weight.

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

1. Pendahuluan

Salah satu komoditas yang sejak awal terus berkontribusi memajukan perekonomian bangsa Indonesia adalah komoditas kelapa sawit. Perkembangan komoditas kelapa sawit terus menunjukkan kemajuan dari segi kuantitas maupun kualitas, terbukti hingga saat ini Indonesia mampu menjadi salah satu negara penghasil produk olahan komoditas kelapa sawit seperti kernel oil dan CPO (*Crude Palm Oil*) terbesar di dunia dengan produksi sebesar 22 juta ton pada tahun 2012. Provinsi Riau merupakan salah satu daerah pemasok CPO di Indonesia. Produksi CPO di Riau terus mengalami peningkatan setiap tahunnya. Berdasarkan data Dinas Perkebunan Provinsi Riau 2013 dalam Syahza [2013], perkembangan luas areal perkebunan kelapa sawit meningkat secara tajam, yakni 966.786 ha pada tahun 2000 meningkat menjadi 2.258.553 ha pada tahun 2012. Produksi TBS sebesar 1.792.481 ton pada tahun 2000 meningkat menjadi 7.047.221 ton pada tahun 2012 dengan pertumbuhan rerata per tahun sebesar 12,1% [Syahza, 2013]. Dengan meningkatnya produksi sawit, peluang untuk peningkatan pemanfaatan sawit dan turunannya pun dilakukan oleh berbagai pihak untuk menambah daya guna dan nilai ekonomi bagi negara.

ALSD sebagai hasil samping pengolahan minyak sawit memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan produk poliester. Poliester saat ini umunya disintesis dari senyawa hidrokarbon yang tidak dapat diperbaharui. Poliester memiliki banyak kegunaan diantaranya untuk membuat

botol, film, terpaulin, kano, tampilan kristal cair hologram dan penyaring serat [Giwangkara, 2007]. 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 *biodegradeble*, 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 BF_3-*dietileterat*, Manurung dkk (2013) juga membuat poliester dari ALSD dan metanol dengan variasi konsentarasi katalis BF_3-*dietileterat.*

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 0,2%.

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

Tahap esterifikasi

Asam lemak sawit destilat (ALSD) yang telah diketahui komposisinya dimasukkan kedalam reaktor dan ditambahkan metanol. Direaksikan selama 120 menit pada temperatur 70° C. Perbandingan mol ALSD dan metanol yaitu 1:8, dan asam sulfat 1% b/b.

Tahap Polimerisasi

Pada tahap polimerisasi, 300 ml metil ester yang dihasilkan pada tahap esterifikasi dimasukkan ke dalam reaktor. Ditambahkan inisiator benzoil peroksida dengan konsentrasi 0,2% b/b metil ester. Reaksi polimerisasi dilangsungkan dengan variasi temperatur 120, 130, dan 140° C, dan variasi waktu 3, 4, dan 5 jam. Metil ester yang telah terpolimerisasi di analisa dengan uji GCMS untuk mengetahui komposisinya.

Tahap poliesterifikasi

Setelah proses polimerisasi selesai dilakukan, metil ester terpolimerisasi ditambahkan etilen glikol dengan perbandingan volume 1:1 ke dalam reaktor. Reaksi poliesterifikasi berlangsung pada temperatur 175-200° C dan waktu reaksi 4 jam. Produk yang diperoleh dianalisa gugus fungsi (FT-IR), komposisi senyawa (GCMS), 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

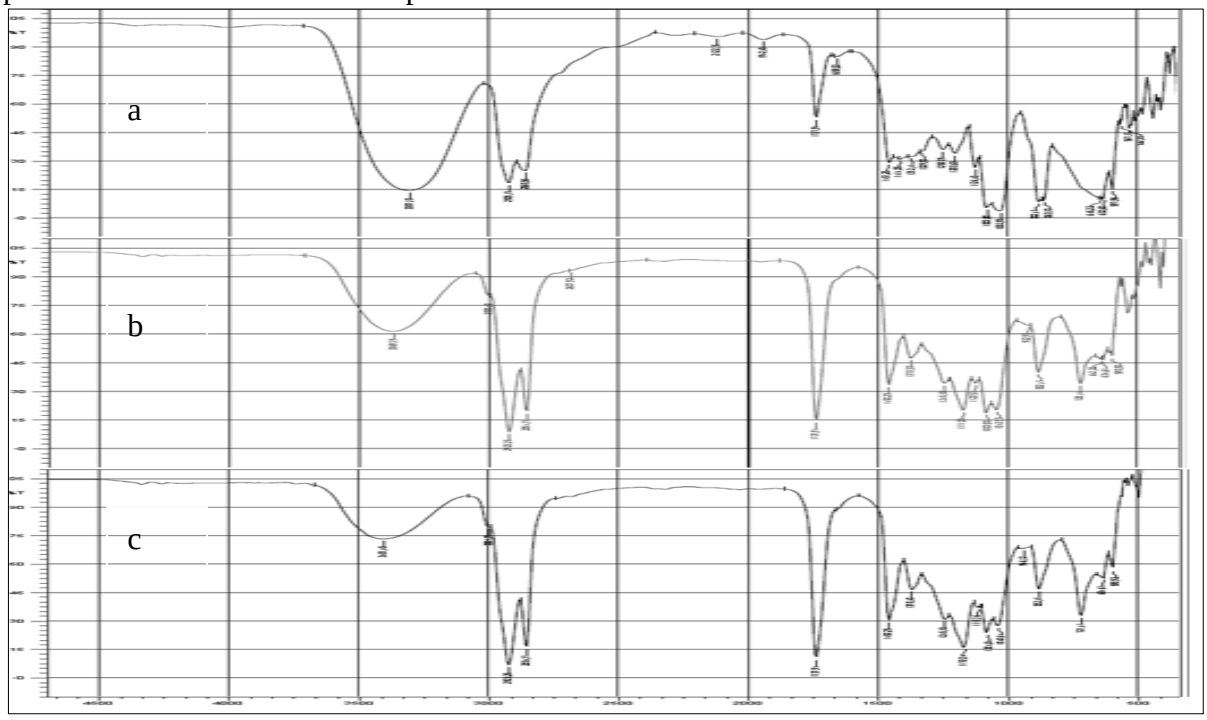
spektral 4000-400 cm^{-1}. Gugus fungsi yang akan diidentifikasi adalah gugus ester. Analisa Gas Chromatography – Mass Spektroscopy (GCMS) dilakukan untuk mengetahui komponen kimia produk yang terbentuk. Viskositas larutan ditentukan dengan menggunakan viscometer ostwald.

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1 Hasil Analisa FT-IR Produk

Uji FT-IR dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat di dalam hasil polimerisasi. Hasil spektra 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 120° C dan waktu 3, 4, dan 5 jam dapat dilihat pada Gambar 1.



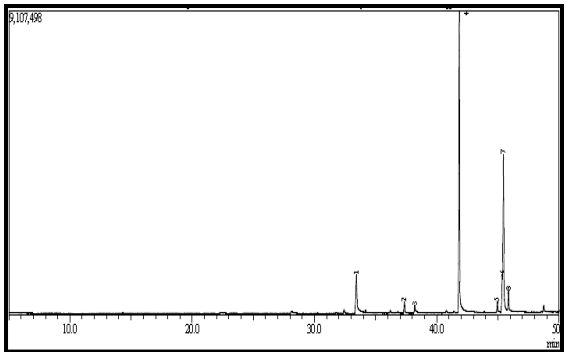
Gambar 1. Spektra FT-IR Hasil Polimerisasi Pada Suhu 120° C dan waktu (a) 3 jam, (b) 4 jam, dan (c) 5 jam

Menurut Pavia [2006] terbentuknya ester ditandai dengan terbentuknya 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 120° C dan waktu 3 jam gugus fungsi C=O ester muncul pada panjang gelombang 1737,94 cm^{-1}. Pada sampel dengan suhu 120° C dan waktu 4 jam muncul pada panjang gelombang 1737 cm^{-1}, sedangkan pada sampel dengan suhu 120° C dan waktu 5 jam muncul pada panjang gelombang 1737 cm^{-1} dengan intensitas yang lebih kuat.

Selain terbentuknya pita serapan C=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 cm^{-1} karena adanya reaksi poliesterifikasi [Tanjung, 2013]. Pada sampel dengan suhu 120° C dan waktu 3 jam gugus OH muncul pada panjang gelombang 3307,12 cm^{-1}. Pada sampel dengan suhu 120° C dan waktu 4 jam muncul pada panjang gelombang 3369,79 cm^{-1}, sedangkan pada sampel dengan suhu 120° C dan waktu 5 jam muncul pada panjang gelombang 3407, 40 cm^{-1}.

Terjadinya reaksi polimerisasi juga ditandai dengan berkurangnya intensitas pita serapan vinil (-CH=CH_2-) produk polimerisasi pada panjang gelombang 900-1040 cm^{-1} jika dibandingkan dengan produk sebelum tahap polimerisasi. Pada sampel dengan suhu 120° C waktu 3 jam, gugus vinil terbentuk pada panjang gelombang 1032 cm^{-1}, waktu 4 jam pada 922 cm^{-1} dan pada waktu 5 jam pada panjang gelombang 946 cm^{-1}. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi polimerisasi, tetapi belum terjadi secara sempurna [Suirta dkk, 2014].



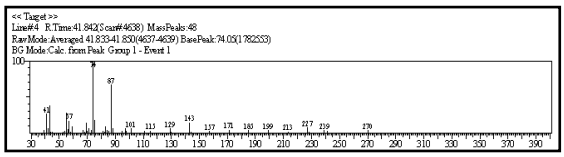
Gambar 2. Kromatogram Produk Metil Ester

Dari Gambar 2 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 ProdukMetyl Ester

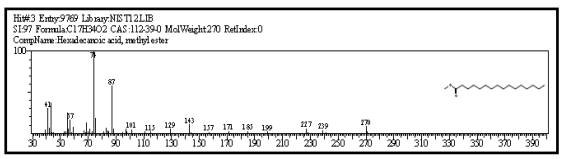
Peak#	% Area	Senyawa
1	8,56	Dodecanoic acid
2	1,61	Tetradecanoic acid, methyl ester
3	1,35	Tetradecanoic acid
4	51,09	Hexadecanoic acid, methyl ester
5	1,68	7, Octadecanone
6	5,06	9,12 Octadecanoic acid, methyl ester
7	27,67	11- Octadecanoic acid, methyl ester
8	2,99	Octadecanoic acid, methyl ester

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 3.



Gambar 3. Spektrum MS Produk Utama Hasil Proses Esterifikasi

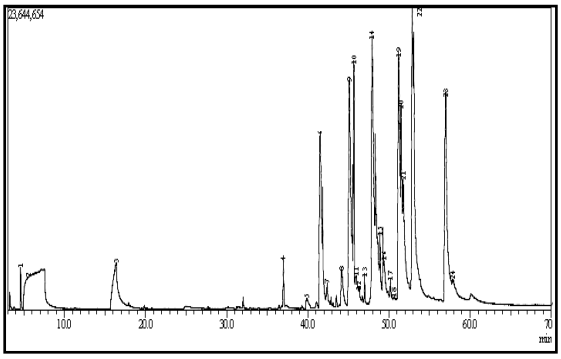
Selanjutnya, spektrum MS untuk produk utama hasil esterifikasi dibandingkan dengan spektrum MS standar. Pola fragmentasi yang paling mendekati dengan spektrum MS produk utama adalah spektrum MS standar untuk senyawa Hexadecanoic Acid, Methyl Ester yang ditunjukkan pada Gambar 4.



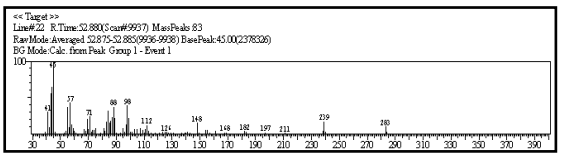
Gambar 4. Spektrum MS Standar Hexadecanoic Acid, Methyl Ester

Berdasarkan pola fragmentasi senyawa standar Hexadecanoic Acid, Methyl Ester pada Gambar 4 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 5 jam dan temperatur 130 ^oC, karena pada kondisi ini produk memiliki nilai viskositas tertinggi. Kromatogram produk polimerisasi pada pembuatan poliester dapat dilihat pada Gambar 5.

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 6.

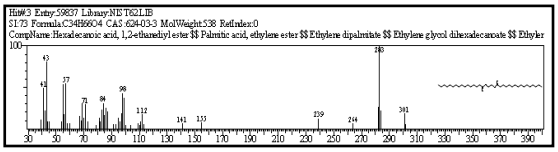


Gambar 5. Kromatogram Produk Pada Proses Polimerisasi Ester



Gambar 6. 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, 1,2-ethanediyl ester, yang ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Spektrum MS Standar Hexadecanoic Acid, 1,2-ethanediyl Ester

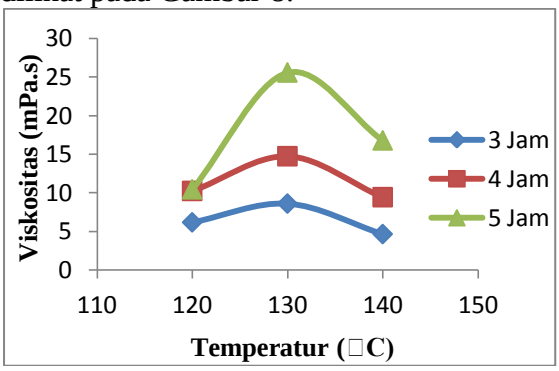
Berdasarkan pola fragmentasi senyawa standar Hexadecanoic Acid, 1,2-ethanediyl Ester pada Gambar 7 dapat diidentifikasi senyawa pada produk. Senyawa hasil reaksi esterifikasi dengan waktu retensi 41,842 menit memiliki berat molekul 538, dan senyawa tersebut adalah Hexadecanoic Acid, 1,2-ethanediyl Ester ($C_{34}H_{66}O_4$).

Dari Gambar 2 dan 5 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, 1,2-ethanediyl Ester ($C_{34}H_{66}O_4$), dengan luas area 17,47%. 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 538. Dalam hal ini, terjadi pengulangan monomer sebanyak 2 kali (2n), yang berarti bahwa produk yang terbentuk berupa dimer, sehingga dapat

dikatakan bahwa proses polimerisasi telah terjadi, tetapi belum secara sempurna.

3.3 Pengaruh Temperatur dan 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. Apabila kesetimbangan reaksi telah tercapai, maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan, karena produk tidak akan bertambah lagi [Silitonga, 2012]. Pengaruh temperatur dan waktu reaksi polimerisasi terhadap viskositas produk yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Pengaruh Temperatur dan Waktu Reaksi Polimerisasi Terhadap Viskositas

Gambar 8 menunjukkan hubungan antara temperatur dan waktu terhadap viskositas produk polimerisasi. Pada temperatur 120° C viskositas produk pada waktu 3, 4, dan 5 jam adalah 6,16 mPa.s, 10,23 mPa.s dan 10,44 mPa.s. Pada temperatur 130° C viskositas produk pada waktu 3, 4, dan 5 jam adalah 8,59 mPa.s, 14,73 mPa.s dan 25,58 mPa.s dan pada temperatur 140° C viskositas masing-masing produk adalah 4,64 mPa.s, 9,42 mPa.s dan 16,78 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 130° C dan waktu reaksi 5 jam dengan viskositas 25,58 mPa.s, sedangkan viskositas terendah pada temperatur 140° C dan waktu reaksi 3 jam dengan viskositas 4,64 mPa.s, hal ini menunjukkan bahwa temperatur juga dapat mempengaruhi viskositas, semakin tinggi temperatur reaksi, maka viskositas akan semakin meningkat. Akan tetapi pada temperatur 140° C produk polimerisasi mengalami penurunan nilai viskositas. Hal ini kemungkinan disebabkan karena pada temperatur 140° C telah terjadi pemutusan ikatan rangkap sehingga mengakibatkan turunnya nilai viskositas [Handayani dkk, 2006].

Selain itu, adanya penurunan pada viskositas juga dapat dikaitkan dengan teori termodinamika, yang menyatakan bahwa semakin tinggi temperatur suatu fluida, molekul fluida akan bergerak cepat sehingga secara makro akan meningkatkan tekanan. Jika tidak terdapat batas pada materi tersebut, maka materi akan mengembang dan memperlebar jarak antar molekulnya. Jarak antar molekul yang lebar akan mengakibatkan viskositas dan kerapatannya semakin menurun [Annamalai, 2002].

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 dua kali berat molekul awal, hal ini menunjukkan bahwa

produk yang dihasilkan merupakan dimer dan belum sampai pada tahap poliester. Dari hasil uji viskositas didapatkan kondisi terbaik pada suhu 130° C dan waktu 5 jam dengan nilai viskositas 25,58 mPa.s.

5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Teknologi Bahan Alam dan Mineral Universitas Riau, dan teman-teman penelitian poliester. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Lili Saktiani atas segala bantuan dalam melaksanakan penelitian ini.

6. Daftar Pustaka

Annamalai, K., Iswar, K., dan Puri. (2002). *Advanced Thermodynamic*. CRC Press LLC: Boca Raton.

Giwangkara, E. D. (2007). *Kegunaan Hidrokarbon dalam Kehidupan Sehari-hari*. Http://kimia-aplikasi.wordpress.com, diakses pada 15 Maret 2014, Pkl.13.05 WIB.

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.

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, DL., Lampman, G., dan Kris, GS. (1996). *Introduction to Spectroscopy 4th edition.*W.B. Saunders: Washington

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.

Syahza, A. (2013). *Potensi Pengembangan Industri Kelapa Sawit*: Lembaga Penelitian Universitas Riau.

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.