

MODEL KINETIKA REAKSI KONSEKUTIF ALKOHOLISIS MINYAK JAGUNG DAN ESTERIFIKASI MALEIC ANHYDRIDE MENJADI ALKYD RESIN

Jayanudin

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Rochmadi, Arief Budiman
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gajah Mada

Abstrak

Produced alkyd resins are widely used in paint and coatings industry. Alkyd resin is made by reacting the polyhydric alcohol, monobasic fatty acids and polybasic acids. The purpose of this research is to study the kinetics of the reaction between corn oil, glycerol and maleic anhydride into alkyd resins based on ideal solution system.

Alkyd resin is produced in two-stage processes. The first stage is alcoholysis reaction of corn oil with glycerol in batch reactor at temperature of 220oC-260oC with the equivalent ratio [OH/COOH] = 1.4-1.6. Samples are taken every 30 minutes for the next 3 hours and then are analyzed for free glycerol content by iodometry method (FBI-AO2-03). After 3 hours, the temperature is lowered to 140oC. The second stage is esterification reaction, between the first stage product and maleic anhydride. The temperature of esterification is 160oC-200oC. Samples are taken every 15 minutes for total of 75 minutes, and are analyzed OH- content using the method of uncatalyzed acetic anhydride.

Based on the research result, the reaction kinetics of alkyd resin production can be well explained by the kinetics model of an ideal solution. Parameters obtained from this study is the value of k_1 and k_2 of the reaction alcoholysis and k_3 and k_4 values of esterification reaction as function of temperature and equivalent ratio [OH / COOH]

$$k_1 = 0.6065 \exp \frac{-1810.7}{T} \text{ (g/mgek.min)}, k_2 = 0.0295 \exp \frac{-478.477}{T} \text{ (g/mgek.min)}$$

$$k_3 = 4.481 \frac{COH}{CCOOH}^{0.8} \exp \frac{-1693.1}{T} \text{ (g/gek.min)}, k_4 = 44.701 \exp \frac{-1930.2}{T} \text{ (g/gek.min)}$$

Keywords: Alkyd resins, alcoholysis, esterification, maleic anhydride, corn oil

1. Pendahuluan

Alkyd resin merupakan bagian dari produk polimer dengan proses polimerisasi kondensasi. *Alkyd resin* banyak digunakan dalam industri cat, coating, serta pembentukan film (Sandler, 1994). *Alkyd* juga sangat penting untuk bahan pengikat tinta, kegunaan yang lain termasuk dempul, bahan perekat (Jones, 1983). Industri cat mempertimbangkan ekspansi dalam mengembangkan *alkyd resin* di industri *automobile*, stasion tenaga nuklir, dan coating anti korosi (Hlaing dan Oo, 2008).

Alkyd menjadi sangat penting ketika dimodifikasi dengan minyak alam atau sintesis (trigliserida) yang dinamakan dengan alkyd termodifikasi minyak. Fungsi dari minyak adalah untuk menimbulkan proses pengeringan (minyakminyak akan mengering dengan

sendirinya ketika melebar/melapis sebagai suatu film) (Stevens, 2001).

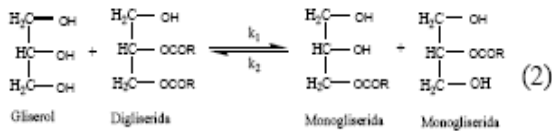
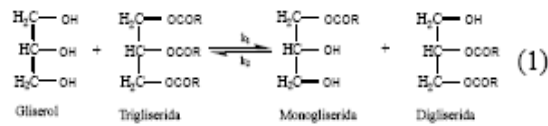
Penggunaan minyak untuk memproduksi *alkyd resin* memberikan efek sangat besar dalam hasil akhir dari *alkyd resin* yang sesuai dengan pemanfaatannya, sehingga banyak penelitian yang menggunakan minyak nabati dalam memodifikasi *alkyd resin*.

Alkyd merupakan produk dari reaksi *polyhydric alcohol, fatty acid monobasic* dan *polybasic acid*. *Alkyd* berasal dari kata "al" dari alkohol dan "kyd" dari *acid*, *alkyd* termasuk dalam kelas material yang dikenal sebagai polimeric ester (Marten, 1961).

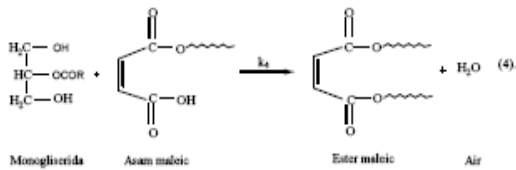
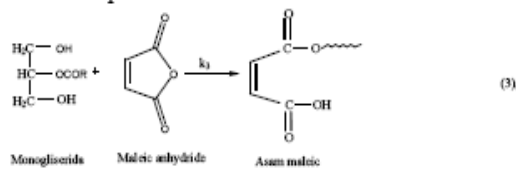
Stoye dalam Ogunniyi dan Odetoey (2007) menyebutkan bahwa metode pembuatan *alkyd resin*

Pendekatan mekanisme reaksi tersebut dapat ditulis sebagai berikut (air dianggap menguap semua) :

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

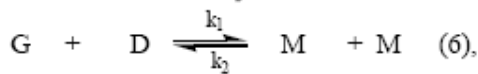
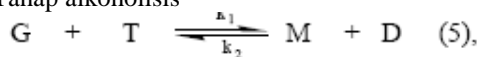


2. Reaksi esterifikasi antara maleic anhydride dan monogliserida membentuk alkyd resin (ester maleic) yang menghasilkan produk samping air (H₂O) dalam jumlah kecil yang akan teruapkan.

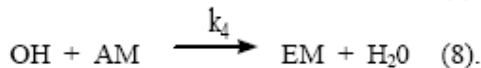
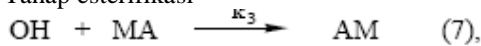


Reaksi di atas dapat disederhanakan sebagai berikut :

Tahap alkoholisis



Tahap esterifikasi



dimana :

- G = Gliserol
- T = Trigliserida
- M = Monogliserida
- D = Digliserida
- MA = Maleic Anhydride
- AM = Asam Maleic (Asam karboksilat)
- EM = Ester Maleic
- OH = Hidroksil

Berdasarkan persamaan reaksi tersebut, maka tiap komponen dapat disusun.

- a. Tahap alkoholisis

Neraca massa komponen gliserol pada reaksi alkoholisis di dalam reaktor batch dengan asumsi volume konstan dapat dituliskan sebagai berikut :
Rate of input – Rate of output – Rate of reaction = Rate of accumulation

$$0 - 0 - (-r_G) V = \frac{d}{dt}(V C_G) \quad (9),$$

karena V diasumsikan konstan, maka Persamaan (9) berubah menjadi :

$$(-r_G) = -\frac{d}{dt}(C_G) \quad (10),$$

Persamaan kecepatan reaksi alkoholisis berdasarkan Persamaan (5) dan (6) dapat dituliskan sebagai berikut

$$-\frac{dC_G}{dt} = k_1 C_G (C_T + C_D) - k_2 C_M (C_D + C_M) \quad (11),$$

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_G C_T + k_2 C_M C_D \quad (12),$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D + 2 k_1 C_G C_D - 2 k_2 C_M C_M \quad (13),$$

$$= k_1 C_G (C_T + 2C_D) - k_2 C_M (C_D + 2C_M) \quad (14),$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D - k_1 C_G C_D +$$

$$k_2 C_M C_M \quad (15),$$

$$= k_1 C_G (C_T - C_D) + k_2 C_M (C_M - C_D) \quad (16).$$

Persamaan-persamaan diatas diselesaikan dengan metode Runge Kutta, yang memerlukan kondisi batas (BC = boundary condition) yaitu :

- t = 0
- CG = CG0
- CT = CT0
- CD = CM = 0

- b. Tahap esterifikasi

Persamaan (17) sampai (20) diselesaikan secara numeris dengan metode Runge Kutta.

Asumsi-asumsi yang digunakan pada model ini adalah ;

1. Reaktivitas gugus fungsional OH- dan COOH tidak dipengaruhi oleh perubahan berat molekul,
2. Perubahan volume larutan diabaikan,
3. Monomer dan senyawa polimer yang terbentuk sebelum titik gel dapat saling larut sempurna,
4. Pengadukan terjadi secara sempurna

Data-data yang diperoleh pada penelitian ini berupa data kadar gliserol dan kadar gugus hidroksil sisa versus waktu pada berbagai suhu.

3. Metodologi

Penelitian ini menggunakan metode proses monogliserida, sehingga ada dua tahap proses sintesis alkyd resin. Tahap pertama adalah reaksi antara minyak jagung dan gliserol dengan perbandingan molar 1 : 2 dalam reaktor batch

pada suhu 220oC, suhu dan kecepatan pengadukan dipertahankan tetap dengan mengatur regulator. Sampel diambil setiap 30 menit selama 3 jam untuk dianalisa kadar konsentrasi gliserol bebasnya. Tahap akhir reaksi alkoholisis yaitu setelah waktu 180 menit dianalisa juga kadar hidroksilnya. Tahap kedua adalah mencampurkan *maleic anhydride* ke dalam reaktor batch yang berisi minyak jagung dan gliserol pada tahap satu dengan perbandingan molar gliserol : *maleic anhydride* adalah 3:2. Pada waktu mencampurkan *maleic anhydride* suhu proses diturunkan menjadi 140oC kemudian dinaikkan secara perlahan sampai suhu 160oC, setelah itu sampel diambil setiap 15 menit sampai 75 menit, untuk dianalisa kadar gugus OH- nya. Langkah tersebut diulangi untuk proses alkoholisis pada suhu 240, 260 oC, dan proses esterifikasi pada suhu 180, 200 oC komposisi reaktan yang berbeda.

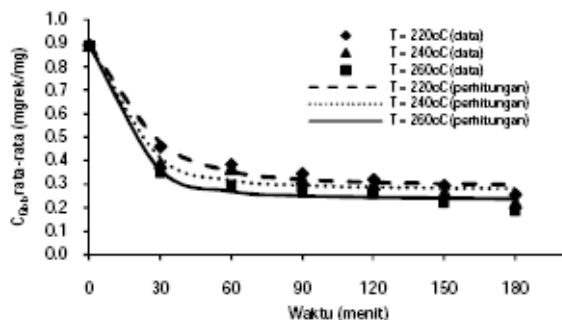
Model kinetika larutan ideal digunakan untuk menghitung nilai k1, k2, k3 dan k4 dengan nilai SSE yang minimum. Pengaruh perbandingan equivalent [OH]/[COOH] dan suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi dijadikan satu persamaan, dapat didekati dengan persamaan empiris berikut,

$$k = a_0 \frac{C_{OH}^b}{C_{COOH}} \exp \frac{-E}{RT} \quad (21)$$

4. Hasil dan Pembahasan

4.1. Pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi alkoholisis pada rasio equivalent [OH/COOH] = 1,6

Variabel yang digunakan pada penelitian adalah pengaruh suhu dan perbandingan konsentrasi reaktan, dalam penelitian ini menggunakan perbandingan ekuivalen [OH/COOH]. Pengadukan diasumsikan terjadi secara sempurna karena menggunakan kecepatan yang tinggi. Nouredini dan Zhu (1997) menyatakan pada intensitas pengadukan yang tinggi, daerah transfer massa adalah singkat dan efek ini tidak signifikan.



Gambar 1. Hubungan konsentrasi gliserol bebas rata-rata (CGbb) pada reaksi alkoholisis dengan suhu 220oC, 240oC dan 260oC.

Konsentrasi gliserol bebas yang dihasilkan pada tahap reaksi alkoholisis dibuat rata-rata karena satu suhu alkoholisis digunakan untuk tiga variasi suhu esterifikasi.

Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi suhu alkoholisis kadar gliserol bebas yang dihasilkan semakin kecil. Hal ini menunjukkan semakin tinggi suhu, gerakan molekul-molekul reaktan bertambah cepat mengakibatkan frekuensi tumbukan besar dan energi yang dihasilkan semakin besar yang melebihi energi aktivasi (Solomon, 1983).

Bertambahnya suhu, pemutusan gugus hidroksil primer dan sekunder dari gliserol semakin besar sehingga pertukaran gugus hidroksil dan ester dari trigliserida semakin besar yang ditandai dengan analisa konsentrasi gliserol bebas yang diperoleh relatif kecil.

Pada suhu ruang, solubilitas gliserol dalam trigliserida kurang dari 5 (%-b), tetapi solubilitas gliserol akan meningkat sekitar 45-55 (%-b) pada suhu sekitar 250oC (Nouredini, et al., 2004). Peningkatan solubilitas akan meningkatkan kontak antara gliserol dan trigliserida sehingga dapat meningkatkan terbentuknya produk.

Nilai k1 dan k2 didapat dari perhitungan model sistem larutan ideal yang dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 1. Nilai k1 dan k2 (g/mgek.min) dari rata-rata konsentrasi reaksi alkoholisis pada berbagai suhu

T (K)	k ₁ data	k ₂ data
493	0,0119	0,0112
513	0,0158	0,0136
533	0,0187	0,0116

Tabel 1 menunjukkan bahwa nilai k1 lebih besar dibandingkan dengan nilai k2, ini berarti bahwa reaksi pembentukan produk (monogliserida) lebih besar dari pada reaksi sebaliknya. Wenzel, et al. (2006) menyatakan bahwa untuk reaksi alkoholisis jika nilai k1 lebih besar dari k2 reaksi kekanan (pembentukan produk) lebih dominan dbandingkan reaksi sebaliknya.

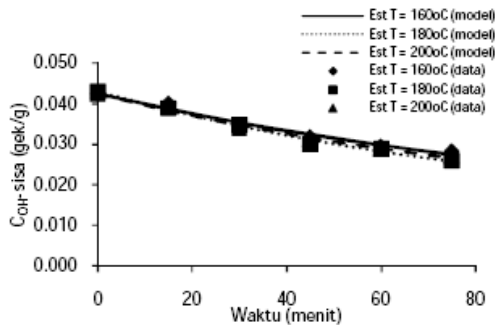
Untuk menentukan pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi dapat dilakukan dengan persamaan Arrhenius, maka diperoleh hasil sebagai berikut :

$$k_1 = 5,0683 \exp \frac{-2977}{T} \quad (\text{g/mgek.min}) \quad (22),$$

$$k_2 = 0,0210 \exp \frac{-260,5}{T} \quad (\text{g/mgek.min}) \quad (23).$$

4.2. Pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi esterifikasi pada rasio equivalent $[OH/COOH] = 1,6$

Setelah reaksi alkoholisis kemudian dilanjutkan dengan tahap reaksi esterifikasi, yaitu reaksi antara hidroksil (OH) yang ada di gliserol sisa, digliserida dan monogliserida yang terbentuk dari reaksi alkoholisis dengan *maleic anhydride*. Hasil yang dianalisa adalah penurunan konsentrasi OH- sisa terhadap waktu seperti yang terlihat pada Gambar 2, 3 dan 4.

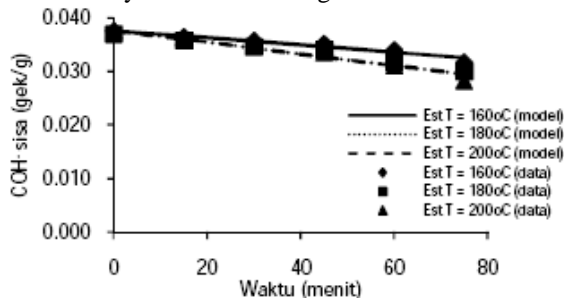


Gambar 2. Pengaruh waktu reaksi esterifikasi terhadap konsentrasi hidroksil (COH-) sisa pada reaksi alkoholisis 220oC.

Penurunan konsentrasi hidroksil sisa terhadap waktu dapat dilihat pada Gambar 2. secara umum bertambahnya suhu esterifikasi, hidroksil sisa yang dihasilkan semakin kecil. Hal ini menunjukkan bahwa kenaikan suhu akan memperbesar energi kinetik molekul-molekul reaktan sehingga frekuensi tumbukan semakin besar akibatnya reaksi berjalan semakin cepat (Solomon, 1983).

Peningkatan suhu pada reaksi esterifikasi membuat gerakan molekul hidroksil semakin cepat sehingga kemungkinan terjadinya tumbukan dengan molekul *maleic anhydride* semakin besar.

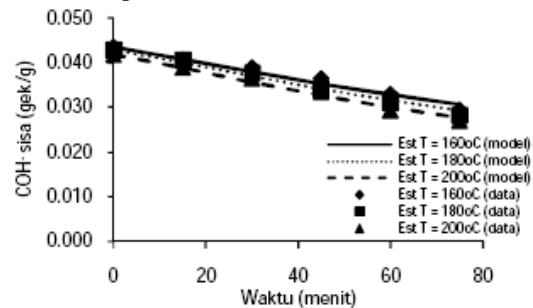
Terbentuknya *alkyd resin* hasil dari reaksi antara monogliserida dengan *maleic anhydride* ditandai dengan terbentuk larutan yang satu fasa yaitu tercampur sempurna dan semakin lama viskositasnya semakin meningkat.



Gambar 3. Perubahan konsentrasi hidroksil (COH-) sisa terhadap waktu reaksi pada reaksi alkoholisis 240oC.

Pada Gambar 3 menunjukkan semakin tinggi suhu esterifikasi hidroksil sisa yang dihasilkan semakin kecil.

Suhu alkoholisis akan mempengaruhi hasil dari reaksi esterifikasi, ini berkaitan dengan jumlah hidroksil yang terdapat pada monogliserida, digliserida dan sejumlah kecil gliserol bebas. Semakin besar suhu alkoholisis akan meningkatkan jumlah monogliserida sehingga kadar hidroksil juga semakin besar. konsentrasi reaktan yang semakin besar akan memperbesar kesempatan molekul-molekulnya untuk bertumbukan sehingga reaksi berjalan semakin cepat.



Gambar 4. Penurunan konsentrasi hidroksil (COH-) sisa terhadap waktu reaksi pada reaksi alkoholisis 260oC

Pada Gambar 4 menunjukkan secara umum diperoleh konsentrasi hidroksil yang lebih kecil dari reaksi alkoholisis 220oC dan 240oC dengan suhu esterifikasi yang sama. Hasil ini menandakan jumlah monogliserida hasil reaksi alkoholisis sangat mempengaruhi jumlah konsentrasi hidroksil yang dihasilkan. Jika jumlah monogliserida semakin besar maka jumlah gugus hidroksil semakin banyak sehingga akan meningkatkan jumlah tumbukan antara gugus hidroksil dengan molekul-molekul *maleic anhydride* yang terjadi dalam satuan volum campuran reaksi tiap detik dan akan memperbesar kecepatan reaksinya.

Alkyd resin yang dihasilkan dari reaksi alkoholisis pada suhu 260oC mengalami peningkatan viskositas dengan cepat terutama pada reaksi esterifikasi pada suhu 180 dan 200oC, hal ini disebabkan karena terjadinya reaksi dengan grup hidroksil sekunder. Aigbodian dan Okieimen (2001) menyatakan ketika grup hidroksil sekunder bereaksi kemungkinan akan terjadi *crosslink* dari *alkyd resin* yang ditandai dengan peningkatan viskositas larutannya.

Nilai k3 dan k4 dari reaksi esterifikasi diperoleh dari perhitungan dengan model dengan mengasumsikan larutan ideal. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Data nilai k3 dan k4 dari reaksi esterifikasi pada perbandingan equivalent [OH/COOH] = 1,6

T (K) Alk	T (K) Est	k ₃ data	k ₄ da
493	433	0,3024	0,340
	453	0,3659	0,420
	473	0,3391	0,340
513	433	0,0679	0,640
	453	0,0949	0,670
	473	0,1145	0,850
533	433	0,1830	0,760
	453	0,1973	0,890
	473	0,2154	0,910

Tabel 2 menunjukkan pengaruh dari rasio reaktan, suhu alkoholisis dan suhu esterifikasi terhadap nilai k3 dan k4. Semua data dari Tabel 2 menunjukkan bahwa nilai k4 lebih besar dari nilai k3, artinya bahwa reaksi pembentukan produk lebih dominan daripada reaksi sebaliknya. Hal ini sesuai dengan Persamaan 4 yaitu pembentukan ester maleic (*alkyd resin*) lebih dominan.

Pada Tabel 2 juga menunjukkan semakin besar suhu alkoholisis nilai k4 semakin besar. Kenaikan suhu alkoholisis akan menaikkan produk monogliserida (Noureddini, et al., 2004). Konsentrasi monogliserida yang besar akan mempercepat reaksi pembentukan *alkyd resin*. Jika nilai k3 dan k4 di hubungkan dengan persamaan Arrhenius, maka diperoleh hasil sebagai berikut.

$$k_3 = 3,699 \exp \frac{-1374,7}{T} \quad (\text{g/gek.min}) \quad (24)$$

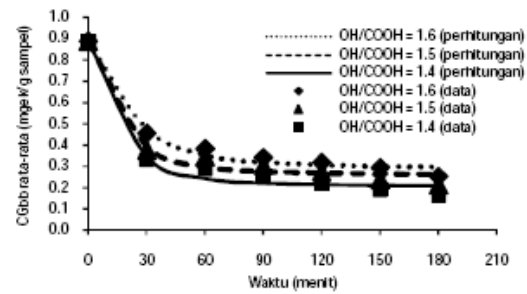
$$k_4 = 3,749 \exp \frac{-821,767}{T} \quad (\text{g/gek.min}) \quad (25)$$

4.3. Pengaruh perbandingan equivalent [OH/COOH]

Hasil penelitian pengaruh perbandingan equivalent [OH/COOH] terhadap konsentrasi gliserol bebas untuk reaksi alkoholisis pada suhu 220oC dan konsentrasi hidroksil untuk reaksi esterifikasi pada suhu 160oC Gambar 5 dan 6.

Perbandingan equivalent [OH/COOH] yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1,6, 1,5 dan 1,4. Penurunan perbandingan equivalent menandakan bertambahnya jumlah minyak dan jumlah gliserol yang digunakan sebagai reaktan berkurang.

Gambar 5 dapat dilihat bahwa penurunan rasio equivalent [OH/COOH] pada berbagai waktu terjadi penurunan konsentrasi gliserol bebas, hal ini disebabkan karena penurunan rasio equivalent [OH/COOH] diakibatkan penambahan komposisi minyak dalam reaktan bertambah.

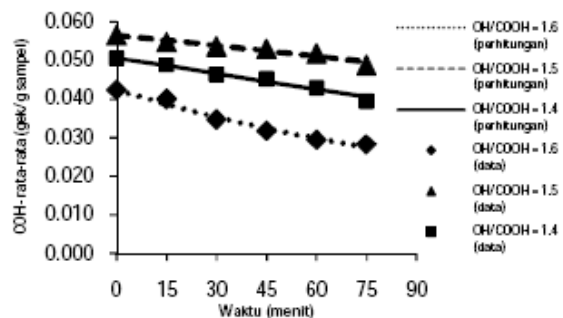


Gambar 5. Perubahan konsentrasi gliserol bebas (CGbb) terhadap waktu pada berbagai rasio equivalent [OH/COOH] untuk reaksi alkoholisis pada suhu 220oC

Konsentrasi reaktan berpengaruh terhadap kecepatan reaksi, ini berkaitan dengan tumbukan antar partikel supaya menghasilkan reaksi. Semakin besar konsentrasi reaktan, jumlah tumbukan antar partikel semakin besar sehingga reaksi dapat berlangsung dengan cepat (Solomon, 1983).

Dalam reaksi alkoholisis terjadi pertukaran gugus fungsi antara hidroksil dalam gliserol dengan gugus ester dalam minyak, dengan demikian semakin banyak gugus ester yang akan bertukar posisi dengan gugus hidroksil. Hal ini yang menyebabkan konsentrasi gliserol bebas yang semakin kecil dengan menurunnya rasio equivalent [OH/COOH]. Rasio molar yang tinggi digunakan untuk meningkatkan solubilitas dan untuk meningkatkan kontak antara molekul trigliserida dan alkohol (Noureddini, et al., 1998).

Pengaruh rasio equivalent [OH/COOH] terhadap konsentrasi hidroksil untuk reaksi esterifikasi pada suhu 160oC dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Variasi waktu reaksi alkoholisis pada suhu 160oC untuk menghasilkan konsentrasi hidroksil (COH-) pada berbagai perbandingan equivalent [OH/COOH]

Pada Gambar 6 dapat dilihat bahwa penurunan rasio equivalent [OH/COOH] akan meningkatkan konsentrasi hidroksilnya. Penurunan rasio equivalent karena bertambahnya komposisi minyak jagung yang digunakan, ini berarti bahwa molekul asam lemak (gugus ester)

yang akan terikat pada gliserol semakin banyak sehingga kemungkinan dalam gliserol terdapat lebih dari satu gugus ester yang terikat. Padahal yang diinginkan adalah hanya satu molekul ester yang terikat pada gliserol yang disebut dengan monogliserida. ketika direaksikan dengan *maleic anhydride* masih banyaknya terbentuk asam maleic seperti yang terlihat pada Persamaan 3 dan 4.

Penurunan konsentrasi hidroksil menandakan bahwa terjadi reaksi substitusi dengan molekul-molekul *maleic anhydride*, begitu juga dengan gugus hidroksil yang ada dalam asam maleat akan tersubstitusi dengan molekul-molekul gliserida sehingga terjadi pembentukan rantai polimer linier atau bercabang, sampai suatu saat tidak terdapat lagi gugus hidroksil sehingga terjadi *crosslink* (ikat silang).

Hasil perhitungan nilai k1 dan k2 untuk reaksi alkoholisis pada suhu 220oC dimana konsentrasi gliserol bebasnya dibuat rata-rata, dan nilai k3 dan untuk reaksi esterifikasi pada suhu 160oC dapat dilihat pada Tabel 3 dan 4.

Tabel 3. Nilai k1 dan k2 (g/mgek.min) dengan perbandingan equivalent [OH/COOH] untuk reaksi alkoholisis pada suhu 220oC

[OH/COOH]	k ₁	k ₂
1,6	0,0119	0,0112
1,5	0,0162	0,0121
1,4	0,0187	0,0093

Dari Tabel 3 didapat nilai k1 dan k2 dihitung dengan menggunakan model kinetika larutan ideal, dapat diketahui ketika penurunan rasio equivalent [OH/COOH] terjadi kenaikan nilai k1 walaupun tidak terlalu signifikan.

Penurunan rasio [OH/COOH] menunjukkan penambahan jumlah gugus ester dalam larutan, sehingga akan meningkatkan kontak antara gugus ester dengan hidroksil dan akan meningkatkan kecepatan pembentukan produk atau kecepatan pengurangan reaktan yang ditandai dengan kenaikan nilai k1. Nilai k2 secara umum mengalami penurunan. Ini terjadi karena kecepatan reaksi pembentukan produk yang besar seiring dengan penurunan rasio equivalent [OH/COOH], inilah yang menyebabkan nilai k2 semakin kecil.

Pengaruh nilai k3 dan k4 pada berbagai perubahan equivalent [OH/COOH] didapat dengan menentukan nilai konstanta kecepatan reaksi dari hasil perhitungan dengan model kinetika larutan ideal.

Tabel 4 menunjukkan nilai k3 semakin menurun dan nilai k4 menjadi naik dengan turunnya perbandingan equivalent [OH/COOH]. Penurunan perbandingan equivalent [OH/COOH]

artinya menambah konsentrasi gugus COOH dan mengurangi gugus OH, sehingga kecepatan pembentukan ester maleic (*alkyd resin*) lebih dominan dibandingkan dengan reaksi sebaliknya. Kemungkinan lain adalah terbentuknya ikatan polimer rantai cabang semakin besar yang ditandai dengan peningkatan viskositas larutannya, sehingga nilai k3 mengalami penurunan dan nilai k4 menjadi semakin besar. Perubahan viskositas membuat kecepatan reaksi sangat kecil karena yang mengontrol jalannya proses adalah perpindahan massa dan reaksi kimia (Haryanto, 2005).

Tabel 4. Hubungan k3 dan k4 (g/gek.min) dengan perbandingan equivalent [OH/COOH] untuk reaksi esterifikasi pada suhu 160oC

[OH/COOH]	k ₃	k ₄
1,6	0,3024	0,3406
1,5	0,0728	0,2457
1,4	0,1124	0,5844

Nilai konstanta kecepatan reaksi berdasarkan perbedaan perbandingan equivalent [OH/COOH], digabung dengan seluruh data hasil dari penelitian ini untuk menentukan pengaruh atau tidaknya perbandingan rasio equivalent [OH/COOH] terhadap konstanta kecepatan reaksi.

Secara teori nilai konstanta hanya dipengaruhi oleh suhu, tetapi mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Ghaemy (1998) menyatakan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi akan naik seiring dengan naiknya perbandingan awal *curing agent* dengan epoksi resin. Maka pada penelitian ini ingin mengetahui pengaruh perbandingan reaktan terhadap konstanta kecepatan reaksi.

Untuk mengetahui apakah variasi perbandingan equivalent [OH/COOH] mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi atau tidak, dapat dilakukan dengan statistik *One way Anova*.

Tabel 5. Nilai k1 dan k2 dari reaksi alkoholisis pada perbandingan equivalent [OH/COOH] = 1,4 – 1,6

[OH][COOH]	1,6		1,5		1,4	
	k ₁ (data)	k ₂ (data)	k ₁ (data)	k ₂ (data)	k ₁ (data)	k ₂ (data)
493	0,0119	0,0112	0,0162	0,0121	0,0187	0,0093
513	0,0158	0,0136	0,0173	0,0138	0,0226	0,0103
533	0,0187	0,0116	0,0171	0,0123	0,0257	0,0109

Hasil yang diperoleh dari perhitungan statistik dengan tingkat kepercayaan 95%, data F output untuk k1 adalah 4,878 sedangkan nilai F standar adalah 5,14. Nilai F output < F standar

artinya tidak ada perbedaan yang signifikan, sehingga perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ tidak mempengaruhi konstanta kecepatan reaksi. Data F output dari nilai k2 adalah 5,118, data ini lebih kecil dari data F standar. Hal ini berarti perbedaan antara konstanta kecepatan reaksi dengan rasio equivalent $[OH]/[COOH]$ tidak signifikan. Nilai k2 tidak dipengaruhi oleh perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$.

Kesimpulan dari uji statistik adalah nilai k1 dan k2 hanya dipengaruhi oleh suhu. Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dan suhu dinyatakan dengan Persamaan Arrhenius.

Persamaan konstanta kecepatan reaksi yang diperoleh adalah sebagai berikut,

$$k_1 = 0,6065 \exp \frac{-1810,7}{T} \quad (26),$$

$$k_2 = 0,0295 \exp \frac{-478,477}{T} \quad (27).$$

Nilai k3 dan k4 hasil dari reaksi esterifikasi dari semua perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ dapat dilihat pada Tabel 6. Untuk mengetahui apakah perbandingan reaktan berpengaruh atau tidak terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi dapat digunakan uji statistik dengan *One Way Anova*.

Tabel 6. Nilai k3 dan k4 hasil reaksi esterifikasi pada perbandingan equivalent $[OH]/[COOH] = 1,4 - 1,6$.

Suhu alkoholisis 220°C			Suhu alkoholisis 240°C			Suhu alkoholisis 260°C		
$[OH]/[COOH]$	1,6		$[OH]/[COOH]$	1,6		$[OH]/[COOH]$	1,6	
Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)
433	0,3024	0,3406	433	0,0679	0,6443	433	0,1830	0,7678
453	0,3659	0,4209	453	0,0949	0,6725	453	0,1973	0,8979
473	0,3391	0,3467	473	0,1145	0,8561	473	0,2154	0,9144
$[OH]/[COOH]$	1,5		$[OH]/[COOH]$	1,5		$[OH]/[COOH]$	1,5	
Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)
433	0,0728	0,2457	433	0,0806	0,3612	433	0,1236	0,7638
453	0,0495	0,6195	453	0,0946	0,7897	453	0,1232	0,6634
473	0,0862	0,6680	473	0,1597	0,8886	473	0,1540	0,8039
$[OH]/[COOH]$	1,4		$[OH]/[COOH]$	1,4		$[OH]/[COOH]$	1,4	
Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)
433	0,1124	0,5844	433	0,1654	0,5653	433	0,1336	0,3824
453	0,1455	0,7153	453	0,1775	0,7926	453	0,1469	0,8590
473	0,1434	0,8811	473	0,2214	0,9149	473	0,2413	0,3925

Hasil perhitungan statistik berupa nilai F dengan tingkat kepercayaan 95% adalah 4,981. Nilai ini lebih besar dibandingkan dengan nilai F standar yaitu 3,4, artinya bahwa terdapat perbedaan yang signifikan antara perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ dengan konstanta kecepatan reaksi. Hal ini berarti konstanta kecepatan reaksi dipengaruhi oleh suhu reaksi dan rasio equivalent $[OH]/[COOH]$, sehingga persamaan yang dipakai adalah Persamaan (28).

$$k = a \frac{C_{OH}^b}{C_{COOH}} \exp \frac{-E}{RT} \quad (28),$$

$$k_3 = 4,481 \frac{C_{OH}^{0,8}}{C_{COOH}} \exp \frac{-1693,1}{T} \quad (29).$$

Nilai F output untuk k4 yaitu 0,021. Jika dibandingkan dengan nilai F standar yaitu 3,4. Nilai F output < dari F standar sehingga tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara

perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ dengan konstanta kecepatan reaksi, sehingga konstanta kecepatan reaksi tidak dipengaruhi oleh perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$. Persamaan yang dipakai adalah Persamaan Arrhenius.

$$k_4 = 44,701 \exp \frac{-1930,2}{T} \quad (30)$$

Persamaan (26), (27) dan (29) dapat dinyatakan bahwa perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ tidak mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi. Pada Tabel 23 dapat dilihat bahwa penurunan rasio $[OH]/[COOH]$ dapat perubahan nilai k1 dan k2 tidak terlalu signifikan, sedangkan perubahan suhu dapat meningkatkan nilai k1 dan k2. Hal ini menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi hanya dipengaruhi oleh suhu, sesuai dengan persamaan Arrhenius.

Pada Tabel 6 dapat dilihat bahwa penurunan rasio equivalent $[OH]/[COOH]$

mempengaruhi pada nilai k_3 . Hal ini ditandai dengan nilai k_3 yang naik seiring dengan penurunan rasio $[\text{OH}]/[\text{COOH}]$ pada suhu tetap. Kesimpulan yang sama setelah diuji dengan *One Way Anova* bahwa nilai k_3 dipengaruhi oleh rasio $[\text{OH}]/[\text{COOH}]$ sehingga dihasilkan Persamaan (28). Perubahan nilai k_4 pada penurunan rasio $[\text{OH}]/[\text{COOH}]$ dapat dilihat pada Tabel 6. Secara umum nilai k_4 mengalami kenaikan yang signifikan ketika mengalami perubahan suhu, tetapi pengaruh penurunan rasio $[\text{OH}]/[\text{COOH}]$ terhadap nilai k_4 tidak signifikan yang ditandai dengan naikturunnya nilai k_4 , ini berarti nilai konstanta reaksi dipengaruhi hanya dipengaruhi oleh suhu.

5. Kesimpulan

Kinetika reaksi *alkyd resin* dapat dijelaskan dengan baik menggunakan model sistem larutan ideal. Konstanta kecepatan reaksi k_1 , k_2 dan k_4 hanya dipengaruhi oleh suhu, sedangkan nilai k_3 dipengaruhi oleh suhu dan perbandingan equivalent $[\text{OH}/\text{COOH}]$.

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada Departemen Nasional yang telah membiayai penelitian ini melalui beasiswa BPPS, serta kepada karyawan Laboratorium Teknologi Polimer, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gajah Mada.

Daftar Simbol

CG : Konsentrasi gliserol
CT : Konsentrasi Triglisierida
CD : Konsentrasi Diglisierida
CM : Konsentrasi Monoglisierida
COH : Konsentrasi Hidroksil
CMA : konsentrasi *Maleic Anhydride*
CEM : Konsentrasi Ester maleic
CAM : Konsentarsi Asam maleic
COHo :Konsentrasi Hidroksil awal
CMAo : Konsentrasi *Maleic Anhydride* awal
rG : Laju reaksi gliserol
 k_1, k_2, k_3, k_4 : Konstanta kecepatan reaksi
COH : Konsentrasi hidroksil
CCOOH : Konsentarsi karboksil

Daftar Pustaka

- [1] Aigbodian, A.I dan Okieimen, F.E., 1996, "Kinetic of The Preparation Of Rubber Seed Oil Alkyd", Eur. olym. J. Vol 32. No. 9, pp 1105-1108.
- [2] Aigbodian, A.I dan Okieimen, F.E., 2000, "An Investigation of the Utilisation of African Locustbean Seed Oil in the

- Preparation of Alkyd Resins", Industrial Crops and Product 13: 29-34.
- [3] Atimuttigul, V., Damrongsakkul, S dan Tanthapanichakoon, W.,2006,"Effect of Oil Type Properties of Short Oil Alkyd Coating Material", Korean J. Chem.Eng.,23(4) : 672-677.
 - [4] Fisher L.A., Hayward, G.R., 1998,"The Basic of Resin Technology" No.10, Oil and Coulor Chemist Association, Wembley
 - [5] Fogler, H.S., 1999, "Element of Chemical Reaction Engineering", edisi 3, hal. 699-785, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey.
 - [6] Gangadwala, J., Mankar, S, dan Mahajani, S., 2003, "Esterification of Acetic acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange as Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2146-2155.
 - [7] Ghaemy, M., 1998, "The Polymerization Mechanism and Kinetics of DGEb with BF₃- EDA", Eur. Polym. ., 34, 8, pp 1151-1156
 - [8] Hauer, B dan Meinzer, A., 1999, "Transesterification Product of Corn Oil and Glycerol and Their Use in Pharmaceutical Composition", European Patent 0 953 630 A1.
 - [9] Hlaing, N.N dan Oo, M.M., 2008, "Manufacture of Alkyd Resin from Castor Oil", Proceeding of Word Academy of Science, Engineering & Technology, Vol 36.
 - [10] Haryanto, B., 2002, "Bahan Bakar Biodiesel (Bagian 1. Pengenalan)", USU digital library, Medan.
 - [11] Ikhuoria, E.U., Aigbodian, A.I., Okieimen, F.E., 2004, "Enhancing The Quality of Alkyd Resin Using Methyl Esters of Rubber Seed Oil", Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 3(1) : 311-317
 - [12] Ikhuoria, E.U., Maliki, M., Okieimen, F.E., Aigbodian, A.I., Obaze, E.O., Bakare, I.O., 2007, "Synthesis and Characterisation of Chlorinated Rubber Seed Oil Alkyd Resin", Progress in Organic Coating, Vol. 59, 134-137
 - [13] Jones, F.N., 1983, "Alkyd Resin", North Dakota State University, Fargo, USA.
 - [14] Martens, C.R., 1961, "Alkyd Resins", Reinhold Publishing Corp, New York.
 - [15] Nouredini, H dan Zhu, D., 1997, " Kinetics of Transestrification of Soybean Oil", JAOCS, vol.74, no. 11.
 - [16] Nouredini, H., Harkey, D.W., dan Gutsman, M.R., 2004, " A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil", JAOCS, vol. 81, no. 2.
 - [17] Nouredini, H., Harkey, D., dan Medikonduru, V., 1998, " A Continuous

- Process for the Conversion of Vegetable Oil into Methyl Esters of Fatty Acids”, *JAOCS*, vol. 75, no. 12.
- [18] Ogunniyi, D.S dan Odetoye , T.E., 2007, “Preparation and Evaluation of Tobacco Seed oil-Modified Alkyd Resins”, *Bioresource Technology* 99,1300-1304.
- [19] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., dan Azevedo, E.G., 1999, “Molecular Thermodynamic of Fluid Phase Equilibria, edisi 3, hal 213-299, 417-503, 808-839, Prentice Hall PTR, New Jersey.
- [20] Sandler, S.R., 1994, “Polymer Syntheses”, Vol. 2nd ed, pp.157-187, Academic Press, Inc., California.
- [21] Setyowati, P., 2002, “Model Kinetika Reaksi Polimerisasi Toluene Diisocyanat (TDI)- Dietilenglikol (DEG)”, Tesis diajukan kepada Program Pasca Sarjana UGM, Yogyakarta
- [22] Solomon, T.W.G., 1983, “Organic Chemistry”, John Wiley & Sons, New York
- [23] Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B., Skala, D.U., 2008, “Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis at Low Temperature”, *Bioresource Technology*, 99, 1131-1140.
- [24] Stevens, M.P., 1989, “Polymer Chemistry: An Introduction”, 2nd ed., Oxford University Press, inc.
- [25] Wenzel, B., Tait, M., Modenel, A, Kroumov, A., 2006, “Modelling Chemical Kinetics of Soybean Oil Transeserification Process for Biodiesel Production: An Analysis of Molar Ratio between Alcohol and Sorbean Oil Oil Temperature Change on the Process Conversion Rate”, *Bioautomation*, 5, 13-22.