

REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT DAN GLISEROL MENGUNAKAN KATALIS ASAM

Aniek S Handayani¹, Sidik Marsudi², M.Nasikin² dan M. Sudibandriyo²

¹Jurusan Teknik Kimia, FTI - ITI

Jl. Raya Puspiptek Serpong 15320, Tangerang

²Teknik Gas dan Petrokimia, FT - UI

Kampus UI Depok, Jawa Barat

ABSTRAK

REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT DAN GLISEROL MENGGUNAKAN KATALIS ASAM. Reaksi esterifikasi antara asam oleat dan glyserol menggunakan katalis asam dilakukan untuk mempelajari kemungkinan terjadinya reaksi polimerisasi antara keduanya. Reaksi berlangsung pada rentang suhu 220 °C hingga 250 °C, dengan harapan setelah reaksi esterifikasi selesai akan berlanjut dengan reaksi polimerisasi. Dengan mempelajari perubahan suhu, dan waktu reaksi pada beberapa parameter seperti bilangan asam, bilangan Iod, densitas produk, viskositas dan berat molekul diharapkan akan diperoleh produk dengan berat molekul yang lebih besar dari reaktan pembentuknya atau terjadi reaksi polimerisasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa keberhasilan reaksi dipengaruhi oleh ratio kedua reaktan dan katalis, pada rasio katalis dan reaktan 1:100 menunjukkan peningkatan berat molekul. Dengan semakin meningkatnya suhu menunjukkan bahwa bilangan asam semakin menurun, mengakibatkan konversi semakin meningkat. Hasil konversi maksimum 93,75% terjadi pada suhu reaksi 240 °C, ratio katalis dan reaktan 1:100 dengan rentang berat molekul sekitar 19,502.06 g/gmol hingga 20,034.94 g/gmol, rentang viskositas sekitar 0.0514 poise hingga 0.0534 poise. Sedangkan densitas produk menunjukkan 0,95 g/cm³ sampai dengan 1,045 g/cm³.

Kata kunci : Esterifikasi, polyol, ethyl ester oleat, glycerol, polymerisasi

ABSTRACT

ESTERIFICATION REACTION OF OLEIC ACID AND GLYCEROL USING ACID CATALYST.

This research studied for determine of temperatures influence on atmospheric pressure Esterification reaction rate. Reaction between oleic acid and glycerol using acid catalyst was especially studied to seek the possibility of polymerization reaction between both reactants. The temperatures range of 220 – 250°C, with expectation that Esterification reaction would be followed by polymerization reaction. By studying the effects of temperatures change and the reaction time on some parameters: acid number, Iod number, product density, viscosity and molecular weigh, it is expected that the best conditions can be achieved to obtain polymer product. The result of this studied indicated that the molecular weight of this product increased. Increasing temperature resulted in the decreasing of acid number, causing the conversion increased. The maximum conversion 93.75% at temperature 240 °C, molecular weight of the product range: 19,502.06 – 20,034.94 g/gmol, range of viscosity: 0.0514 - 0.0534 poise, while the density of product was 0,95 – 1,045 g/cm³.

Key words : Esterification, polyol, ethyl ester oleic, glycerol, polymerization.

PENDAHULUAN

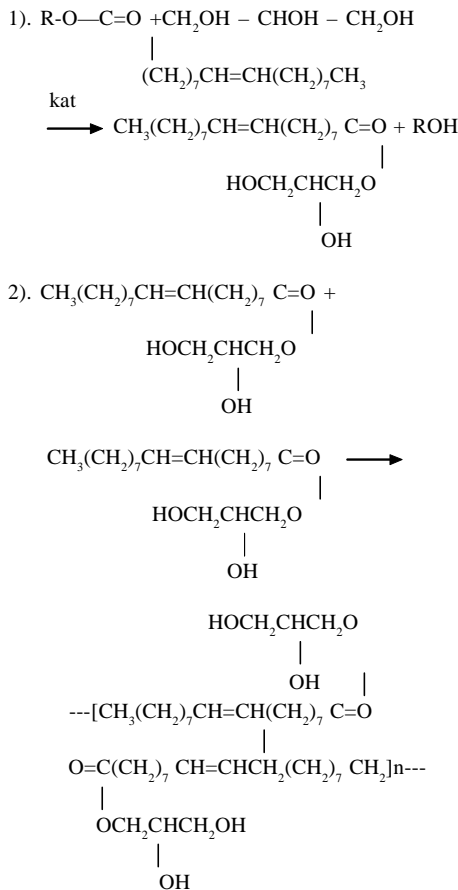
Asam oleat berbasis minyak sawit dapat dibuat menjadi poliester karena mempunyai struktur rantai karbon yang menyerupai minyak bumi. Bahan ini merupakan bahan yang *renewable* dan mempunyai sifat yang ramah lingkungan, dimana terdapat tidak hanya rantai karbon berikatan tunggal dan ganda.

Poliester dibuat dari reaksi antara asam rantai panjang dengan diol atau poliol melalui tahapan reaksi kondensasi atau esterifikasi dan adisi.

Reaksi esterifikasi antara asam oleat dengan alkohol (diol atau Poliol) akan menghasilkan poliester yang memiliki viskositas dan berat molekul lebih besar dari reaktan pembentuknya. Poliol adalah polimer yang mempunyai berat molekul bervariasi antara 250 – 8000 dengan gugus fungsi hidroksil antara 1-8.

Secara umum mekanisme reaksi antara asam oleat dan gliserol berdasarkan konsep reaksi Le[’]Chatelier, seperti diperlihatkan pada Gambar 1 sebagai berikut:

Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dan Gliserol Menggunakan Katalis Asam (Aniek S Handayani)



Gambar 1. Mekanisme konsep reaksi Le"Chatelier

Reaksi transesterifikasi minyak sawit menggunakan katalis asam menunjukkan terjadinya peningkatan berat molekul pada hasil reaksi [2], dapat disimpulkan bahwa telah terjadi reaksi polimerisasi. Reaksi polimerisasi terjadi pada kekuatan asam 7,4 sampai dengan 2,2. Reaksi esterifikasi dengan katalis H₂SO₄ terbukti dapat meningkatkan Berat molekul minyak sawit sebesar 1019. berarti terjadi reaksi polimerisasi dengan kekuatan asam sulfat sebesar -1,265 pada suhu 150 °C.

Berbagai proses Reaksi esterifikasi minyak sawit menggunakan katalis asam telah banyak dilakukan untuk memperoleh FAME (*fatty acid methylester*) [12, 13, 14].

Molar rasio minyak/alkohol sebesar 1:3 secara stoikiometri memberikan *yield Fatty Acid Metil Ester* tertinggi [15] ratio katalis/minyak (0,1 – 1) :100, memberikan korelasi terhadap waktu reaksi dan *yield fatty acid metil ester*, viskositas dan berat molekul tertinggi pada suhu 200 °C hingga 240 °C sebesar 1461.9 g/gmol [2].

Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari pengaruh suhu reaksi pada pembuatan poliester.

METODE PERCOBAAN

Reaksi esterifikasi diawali dengan mereaksikan antara asam oleat dan gliserol menggunakan katalis asam

sulfat pada labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor dan pengaduk magnet pada rentang suhu 220 °C hingga 250 °C dan dilanjutkan dengan reaksi polimerisasi sampai suhu 260 °C.

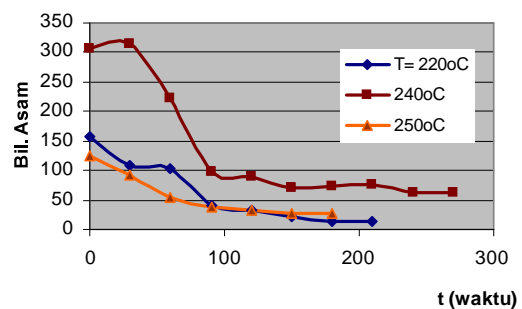
Rasio asam oleat dan gliserol merupakan variabel tetap 1:3 dengan berat katalis asam sulfat 0,1% dan variasi suhu 220 °C, 240 °C, dan 250 °C untuk reaksi esterifikasi. Selanjutnya dilakukan reaksi polimerisasi menggunakan katalis benzoil peroxida sebesar 0,1 % berat sampai suhu mencapai 260 °C dalam waktu 2 jam. Karakteristik hasil reaksi diketahui dengan menganalisis bilangan asam, bilangan iod, *density*, viskositas dan berat molekul dari larutan pada setiap rentang waktu reaksi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Bilangan Asam Pada Hasil Reaksi

Analisis bilangan asam dilakukan untuk mengetahui sisa asam yang terkandung dalam campuran reaksi. Untuk mengetahui kandungan etil ester yang terbentuk selama reaksi, dianggap ada korelasi antara sisa asam dalam campuran dengan kandungan etil ester.

Hasil reaksi esterifikasi terlihat bahwa bilangan asam pada rentang waktu tertentu terjadi penurunan. Reaksi yang dilakukan pada suhu 240 °C, pada awal reaksi menunjukkan peningkatan bilangan asam dan setelah 30 menit pertama terjadi penurunan sangat tajam secara eksponensial sampai waktu 180 menit, sedangkan reaksi pada suhu 220 °C menunjukkan harga bilangan asam lebih rendah, demikian juga dengan suhu 250 °C.



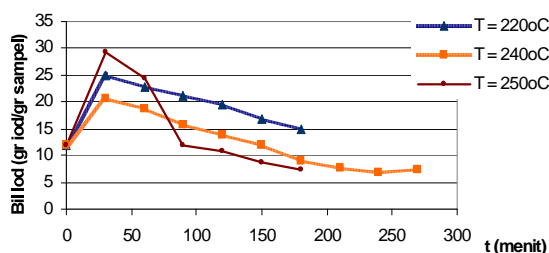
Gambar 2. Pengaruh Waktu Pada Bilangan Asam

Dari ketiga variabel suhu, menunjukkan bahwa *yield FAME* pada suhu 220 °C sebesar 90 %, pada suhu 240 °C sebesar 93,75 % dan pada suhu 250 °C sebesar 80 %. Dari hasil percobaan dapat disimpulkan bahwa dilihat dari perubahan bilangan asam, maka konversi tertinggi terjadi pada reaksi dengan kondisi suhu 240 °C.

Pengaruh Waktu Pada Bilangan Iod

Bilangan iod menunjukkan adanya ikatan rangkap C=C yang ada pada ikatan penyusunnya, pada asam

oleat terdapat 1 ikatan rangkap C=C. Hasil percobaan terlihat pada Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi harga bilangan iod semakin berkurang dan semakin lama akan menunjukkan harga konstan.

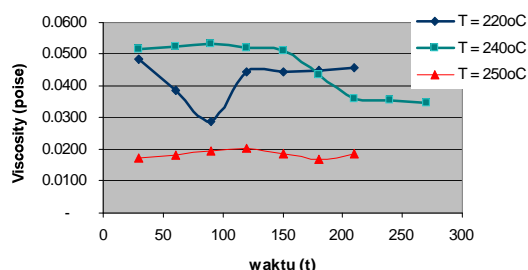


Gambar 3. Pengaruh Waktu Pada Bilangan Iod

Hal ini menunjukkan telah terjadi pengurangan ikatan rangkap, yang membuktikan bahwa telah terjadi penggabungan ikatan secara adisi dengan senyawa lain baik pada ikatan C=C maupun pada C=O. Pada suhu 250 °C terlihat bahwa telah terjadi pengurangan bilangan iod yang sangat cepat pada waktu 90 menit, kemungkinan telah terjadi pemutusan ikatan rangkap dengan meningkatnya suhu reaksi. Dari ketiga variabel terlihat bahwa pada kondisi suhu 220 °C mempunyai bilangan iod relatif lebih besar dibandingkan pada kondisi suhu 240 °C dan suhu 250 °C.

Pengaruh Waktu Reaksi Pada Viskositas

Gambar 4 menunjukkan bahwa pada suhu 250 °C viskositas larutan relatif konstan dan lebih rendah dibandingkan dengan kedua kondisi suhu yang lain. Dilihat dari parameter bilangan iod dan bilangan asam yang menunjukkan bahwa pada waktu 90 menit, bilangan iod turun tajam dan bilangan asam telah menunjukkan harga yang konstan dengan harga viskositas yang rendah juga. Hal ini kemungkinan pada suhu 250 °C telah terjadi pemutusan ikatan rangkap sehingga mengakibatkan rendahnya harga viskositas larutan pada suhu yang tinggi tersebut. Pada suhu ini viskositas tertinggi diperoleh dari reaksi selama 120 menit sebesar 0,0206 poise.



Gambar 4. Pengaruh Waktu Reaksi Pada Viskos

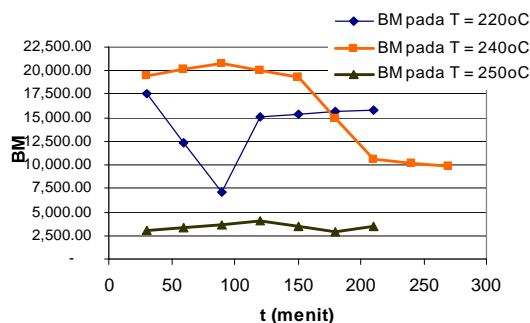
Pada suhu 240 °C, harga viskositas pada awal reaksi menunjukkan harga yang relatif konstan sampai waktu 150 menit dan semakin lama waktu mengakibatkan harga viskositas larutan menjadi semakin rendah. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu tersebut, meskipun *yield*

FAME menunjukkan harga tertinggi, tetapi harga viskositas optimumnya sebesar 0,0534 poise pada waktu 90 menit.

Sedangkan untuk suhu 220 °C terlihat bahwa terjadi penurunan viskositas pada awal reaksi sampai waktu 90 menit dari harga 0,0484 poise pada waktu 30 menit menjadi 0,0288 poise pada waktu 90 menit. Kemudian setelah 120 menit terjadi peningkatan viskositas menjadi 0,0444 poise dan meningkat terus sampai 0,0456 poise pada waktu 270 menit. Kondisi tersebut menunjukkan peningkatan viskositas yang dapat mengindikasikan bahwa telah terjadi kenaikan berat molekul pada hasil reaksi.

Pengaruh Waktu Reaksi Pada Berat Molekul

Gambar 5 menunjukkan bahwa pengaruh suhu dan waktu reaksi pada berat molekul ditunjukkan oleh reaksi yang dihasilkan pada kondisi 220 °C dengan waktu 210 menit yaitu sebesar 15,417.24 g/gmol, berarti telah terjadi reaksi polimerisasi mulai suhu 220 °C menggunakan katalis asam sulfat.



Gambar 5. Pengaruh Waktu reaksi pada Berat Molekul

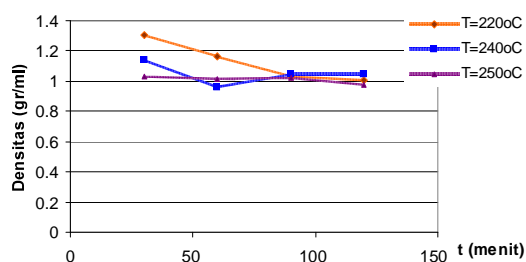
Pada suhu yang lebih tinggi berat molekul yang dihasilkan relative lebih rendah, berat molekul yang dihasilkan oleh reaksi pada suhu 240 °C dalam waktu 90 menit sebesar 20,828,76 g/gmol. Pada suhu 250 °C dalam waktu 120 menit dihasilkan berat molekul sebesar 4,009,21 g/gmol. Pada suhu ini kemungkinan telah terjadi reaksi perengkahan sehingga harga viskositas larutan lebih rendah dari kedua suhu yang lain, sehingga berat molekul yang dihasilkan juga lebih rendah.

Pengaruh Waktu Reaksi Pada Densitas Produk

Density produk sebagai parameter dilakukan untuk mengetahui perubahan densitas pada setiap perubahan waktu.

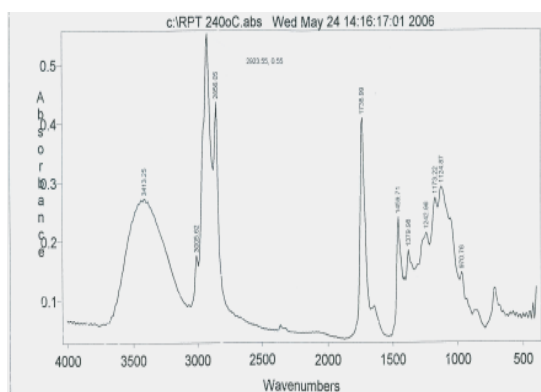
Gambar 6 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu pada 30 menit pertama terlihat semakin rendah, sedangkan pada waktu dimana bilangan asam sudah mulai konstan menunjukkan terjadi peningkatan *density* dari produk dengan kondisi suhu 240 °C, tetapi selama

Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dan Gliserol Menggunakan Katalis Asam (Aniek S Handayani)



Gambar 6. Pengaruh waktu reaksi terhadap densitas produk.

90 menit pertama *density* tertinggi ditunjukkan oleh produk dengan kondisi 220 °C. Sedangkan pada suhu 250 °C tidak terjadi perubahan *density* yang cukup berarti dengan semakin lamanya waktu. Hal ini disebabkan pada suhu yang tinggi *density* semakin mampat sehingga tidak menyebabkan terjadinya perubahan *density* yang berarti.



Gambar 7. Spektra FTIR hasil reaksi antara asam oleat dan gliserol dengan katalis asam sulfat.

Gambar 7 adalah spektrum FTIR sampel dengan katalis asam sulfat yang mengakibatkan terjadi beberapa perubahan pada trigliserida. Gugus C=O terdapat pada panjang gelombang 1738,99 cm^{-1} , gugus C=C terdapat pada panjang gelombang 1124,87 cm^{-1} mengindikasikan adanya ikatan rangkap tunggal yang terdapat pada oleat, gugus CH terdapat pada panjang gelombang 2856,05 cm^{-1} hingga 2923,55 cm^{-1} mengalami peningkatan absorbansi yang menunjukkan terjadinya penambahan rantai atom CH selanjutnya akan menambah panjang rantai dan membentuk polimer.

Gugus karbon $(\text{CH}_2)_n$, $\text{RC}(\text{CH}_2)_3$ pada panjang gelombang 970,76 cm^{-1} dan 1173,22 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus rantai panjang pada hasil reaksi polimerisasi.

KESIMPULAN

1. Reaksi Esterifikasi dapat terjadi pada rentang suhu 220 °C, 240 °C dan 250 °C ditunjukkan dengan adanya menurunnya bilangan asam. Pada suhu 240 °C mempunyai laju penurunan bilangan asam terbesar dan menghasilkan *yield FAME* sebesar 93.75 %.

2. Terjadi reaksi Polimerisasi ditunjukkan dengan menurunnya kandungan bilangan iod.
3. karakteristik terbaik diperoleh dari reaksi pada kondisi 240 °C dengan waktu 90 menit memiliki harga viskositas sebesar 0.0534 poise, berat molekul sebesar 20.828,76 g/gmol dengan *density* 1,045 g/mL.

DAFTARACUAN

- [1]. DAVIDSOHN, A., G MORETTI AND I, ADAMI, *Riv. Ital.Sost Grasse*, **62** (1988)541
- [2]. Perkembangan perkelapasawitan, <http://www.deptan.go.id>
- [3]. RANI, E.K. Sintesis Cetane Improver dari CPO Kalimantan Barat dengan Variasi Proses Perlakuan Awal, *Skripsi*, TGP-FTUI, Depok, (2003)
- [4]. HARTLEY, C.W.S, *The Oil and Palm*, 3rd Edition, John and Willey and Sons Inc, New York, (1988)
- [5]. COTRELL, R.C, *American Journal Clin Nutr*, 1991
- [6]. MARLIM, A.N., Pengaruh Katalis NaOH terhadap Peningkatan Kualitas Metil Ester dan Gliserin yang Berbasis Minyak Mentah Inti Kelapa Sawit, *Skripsi*, TGP-FTUI, Depok, (2004)
- [7]. Budiman, N, Polimer Biodegradation, <http://www.kompas.com>
- [8]. HENKEL, K, FATTY ALCOHOLS, *Raw Materials, Methods and Uses*, Henkel KgaA, Dusseldorf, (1981)
- [9]. _____, Esterification of Vegetables Oils : a Review, <http://jbc.sbg.org.br>
- [10]. _____, Polymerization of Methyl Methacrylate, <http://chem.cochester.edu>
- [11]. _____, Polyester, Polyol, <http://www.vanderbilt.edu>.
- [12]. HENDRATAM, Metyl Ester Berbahan Baku Crude Palm Oil Libo Minas, Riau, *Skripsi*, TGP-FTUI, Depok, 2003
- [13]. KREUTZER, U.R, *J.Am. Oil Chem.Soc.*, **61** (1984) 343
- [14]. STAGE, H., *Fat Science technol.*, **90** (1988) 28
- [15]. P. DE FILIPPIS, C GIAVARINI, M. SCARSELLA and M. SORRENTINO, Esterification Processes for Vegetable Oil: a Simple Control Method of Methyl Ester Content, AOCSS Press, (1995)