



Kinetika Reaksi Gliserolisis Sirlak

Danang Tri Hartanto*, Rochmadi, dan Budhijanto

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Jalan Grafika No.2 Yogyakarta

*E-mail: trihartantodanang@gmail.com

Abstract

Shellac is one of natural polymers that can be utilized for polyesters, paint, coating, matrix, etc. However, one of its weakness is stiff and brittle. This research aimed at investigation of shellac modification with glycerol in the absence of catalyst. The reaction kinetics model observed the effect of hydroxyl position in the glycerol. Reaction was run in the three-necked flask assembled with electric stirrer and condenser. In the present work, the variables investigated were reaction temperatures (160°C, 170°C, 180°C, and 200°C) in the atmospheric pressure. During 2 hours of reaction process, every 15 minutes and 30 minutes reaction product was sampled to analyze the remaining free glycerol by periodic acid method. Experimental result showed that reaction of shellac and glycerol could be undertaken in the range of temperature 160°C - 180°C, and the maximum temperature is 200°C, because in this temperature shellac begin to decompose. The result showed that reaction kinetics model can describe reaction between shellac and glycerol.

Keywords: ester, glycerol, glycerolysis, reaction kinetics, shellac

Pendahuluan

Pada zaman sekarang, produk yang memiliki label ramah lingkungan merupakan salah satu faktor daya saing dalam penjualan suatu barang di pasar internasional. Selain membuat konsumen lebih merasa nyaman ketika memakainya, produk berlabel ramah lingkungan memiliki kemudahan dalam kegiatan ekspor, karena dikenakan tarif yang murah (Kemendagri, 2013). Salah satu produk yang sering dipakai dalam kehidupan sehari-hari adalah produk berbasis polimer. Produk yang berbasis polimer antara lain: plastik, serat pakaian, wadah, pelapis, dan lain-lain.

Sering kita menjumpai bahwa bahan pelapis yang digunakan terbuat dari epoxy, poliuretana, akrilik, melamin, dan lain-lain. Bahan-bahan tersebut terbuat dari minyak bumi, sehingga sumbernya terbatas (tak terbarukan). Terlebih, efek samping dari penggunaan bahan-bahan tersebut membahayakan bagi tubuh dan memicu berbagai penyakit (Wang dkk., 2008). Oleh karena itu, dibutuhkan suatu bahan pelapis yang aman dan memiliki kualitas yang baik. Salah satu bahan pelapis yang aman adalah *alkyd resin*.

Alkyd resin merupakan salah satu produk yang didapat dari proses polimerisasi kondensasi. Salah satu bahan utama untuk membuat *alkyd resin* adalah asam lemak. Pada beberapa penelitian, asam lemak yang digunakan merupakan bahan yang terbarukan (*renewable*) dan ramah lingkungan, misalnya minyak nabati. Beberapa minyak nabati yang sering digunakan untuk membuat *alkyd resin* antara lain: minyak jagung (Heriyanto dkk., 2011), minyak biji bunga matahari (Chiplunkar dan Pratap, 2016), dan minyak kedelai (Uzoh dkk., 2013). Namun, apabila minyak tersebut digunakan secara terus-menerus dan diaplikasikan dalam skala industri, maka akan mengurangi pemanfaatan bahan tersebut dalam sektor pangan. Oleh karena itu, agar tidak mengganggu sektor lain, digunakan bahan utama resin alami yaitu sirlak.

Sirlak adalah hasil sekresi serangga *Kerria lacca*. Sirlak terdiri dari asam kaboksilat dan polihidroksi, yang mana bahan tersebut merupakan bahan baku pembuatan *alkyd resin*. Sirlak terhidrolisis mengandung *aleuritic acid* (~35%), *jalloric acid* (~25%), *butolic acid* (~8%), dan *shellolic acid* (~8%). Tiap satu molekul *aleuritic acid* memiliki 3 buah gugus hidroksil, sehingga potensi dilakukannya reaksi polimerisasi kondensasi sangat dimungkinkan (Sharma, dkk., 1983).

Di Indonesia, sirlak merupakan hasil hutan non-kayu yang melimpah, tetapi belum dimanfaatkan secara baik. Sirlak yang belum termodifikasi memiliki sifat mekanik yang rendah dan getas (Soradech, dkk., 2012). Penelitian sebelumnya, peningkatan sifat mekanik dan persen elongasi sirlak dapat dilakukan dengan menambahkan gelatin (Soradech, dkk., 2013). Selain itu, penambahan hidropropil metil selulosa pada sirlak sebesar 0,5 % dapat meningkatkan *tensile strength*-nya (Byun, dkk., 2012). Penelitian ini mempelajari modifikasi sirlak menggunakan gliserol dan kinetiknya pada berbagai suhu.

Metode Penelitian



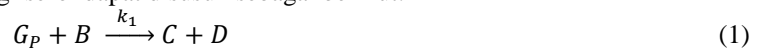
Bahan yang utama yang digunakan pada penelitian ini terdiri antara lain: sirlak yang didapat dari TB. Mas Erwin dan gliserol teknis ($C_3H_5(OH)_3$) 53% yang didapat dari PT. Alkindo Mitratama. Sedangkan untuk bahan analisis berupa etanol (C_2H_5OH) 96% yang diperoleh dari CV. General Labora, asam periodat(HIO_4) yang didapat dari Merck KgaA Company, dan sodium hidroksida (NaOH) yang didapat dari Merck KgaA Company.

Proses gliserolisis dilakukan pada labu leher tiga yang dirangkai dengan motor pengaduk, pemanas mantel, pendingin balik, dan termometer. Sirlak dibersihkan dahulu, kemudian dihaluskan. Gliserol dan sirlak dimasukkan ke dalam labu leher tiga dengan perbandingan 1,5:1 (b/b). Labu leher tiga ditutup, kemudian motor pengaduk, pemanas mantel, dan pendingin balik dinyalakan. Reaksi dijalankan pada suhu $160^\circ C$ dengan kecepatan pengadukan 200 rpm selama 2 jam. Selang 15 menit dan 30 menit, sampel diambil untuk dianalisis gliserol sisanya. Proses ini diulangi untuk suhu $170^\circ C$, $180^\circ C$, dan $200^\circ C$.

Analisis gliserol sisa dianalisis menggunakan metode periodat. Sampel yang telah diambil masing-masing ditambahkan etanol 96% sebanyak 25 mL di dalam gelas beker. Asam periodat sebanyak 50 mL ditambahkan ke dalam beker lalu didiamkan selama satu jam pada suhu ruangan. Akuades sebanyak 50 mL ditambahkan ke dalam campuran, kemudian dititrasi dengan larutan NaOH 0,125 N hingga melewati titik ekuivalen berdasarkan pengukuran pH meter. Kisaran titik ekuivalen terjadi ketika terdapat kenaikan pH yang signifikan (*saddle point*) pada penambahan larutan NaOH. Titrasi blangko juga dilakukan dengan prosedur yang sama tanpa menggunakan sampel.

Dengan menganalisis gliserol sisa pada selang waktu tertentu, akan diperoleh hubungan konsentrasi gliserol sisa dengan waktu pada berbagai suhu. Nilai tetapan laju reaksi diperoleh dengan meminimasi SSE (*Sum of Square of Error*) dari konsentrasi gliserol sisa dengan konsentrasi gliserol sisa terhitung.

Model mekanisme reaksi antara sirlak dan gliserol dapat disusun sebagai berikut:



Laju perubahan konsentrasi tiap komponen dapat didekati dengan persamaan berikut:

$$\frac{dC_{G_P}}{dt} = -k_2 \cdot C_{G_S} \cdot C_B + k_{-2} \cdot C_C \cdot C_D \quad (5)$$

$$\frac{dC_{G_S}}{dt} = -k_2 \cdot C_{G_S} \cdot C_B + k_{-2} \cdot C_C \cdot C_D \quad (6)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \cdot C_{G_P} \cdot C_B - k_{-1} \cdot C_C \cdot C_D + k_2 \cdot C_{G_S} \cdot C_B - k_{-2} \cdot C_C \cdot C_D \quad (7)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 \cdot C_{G_P} \cdot C_B - k_{-1} \cdot C_C \cdot C_D + k_2 \cdot C_{G_S} \cdot C_B - k_{-2} \cdot C_C \cdot C_D \quad (8)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_{G_P} \cdot C_B + k_{-1} \cdot C_C \cdot C_D - k_2 \cdot C_{G_S} \cdot C_B + k_{-2} \cdot C_C \cdot C_D \quad (9)$$

Persamaan 5 hingga Persamaan 9 diintegrasikan secara simultan dengan terlebih dahulu menebak nilai k_1 , k_{-1} , k_2 , dan k_{-2} . Perhitungan nilai-nilai tetapan laju reaksi tersebut akan didapat apabila konsentrasi gliserol sisa model mendekati dengan nilai konsentrasi gliserol sisa pada data. Nilai-nilai tetapan laju reaksi masing-masing yang didapat akan dicari nilai energi aktivasi dan faktor frekuensi dengan persamaan Arrhenius seperti yang tersaji pada Persamaan 10.

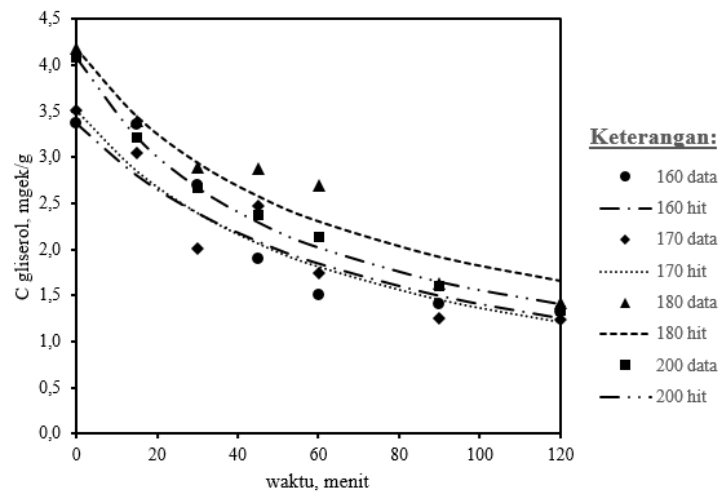
$$k = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (10)$$

Hasil dan Pembahasan

Penelitian ini ingin dipelajari kinetika reaksi antara sirlak dan gliserol. Reaksi yang dilakukan pada penelitian ini adalah gliserolisis, yaitu reaksi pemutusan rantai menggunakan gliserol. Reaksi gliserolisis ini digunakan untuk memecah rantai yang kompleks pada sirlak, sehingga terbentuk senyawa yang lebih sederhana, kemudian direstrukturisasi untuk membentuk suatu senyawa yang memiliki kuat mekanik yang lebih baik.

Sebelum melakukan reaksi gliserolisis, terlebih dahulu diidentifikasi bilangan hidroksil, bilangan asam, dan bilangan ester dari sirlak murni. Hasil analisis menunjukkan bahwa sirlak murni memiliki bilangan hidroksil 2,1528 mgek/gram, bilangan asam 2,8000 mgek/g, dan bilangan ester 3,6254 mgek/gram.

Penelitian ini menggunakan perbandingan tetap antara gliserol:sirlak = 1,5:1 (b/b), dengan memvariasikan suhu reaksi. Pengaruh suhu terhadap konsentrasi gliserol tiap waktu dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Konsentrasi gliserol sisa terhadap suhu pada berbagai suhu.

Gambar tersebut menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi, maka konsentrasi gliserol akan menurun. Hal ini terjadi karena gliserol akan terus menerus dikonsumsi karena bereaksi. Pada menit 0 hingga menit 45, penurunan konsentrasi gliserol sangat cepat. Hal ini terjadi karena konsentrasi gliserol dan sirlak masih besar, sehingga nilai perkalian antara konsentrasi gliserol dan sirlak besar, sehingga nilai laju reaksi menjadi besar dan menyebabkan konsentrasi gliserol turun dengan cepat. Sedangkan pada menit 45 hingga menit 120 penurunan tidak terlalu signifikan, karena konsentrasi antara sirlak dan gliserol tidak terlalu besar dan mendekati kesetimbangan.

Data konsentrasi gliserol pada reaksi 200°C berada di antara suhu 170°C dan 180°C, hal ini terjadi karena pada suhu 200°C sirlak menjadi gosong. Dapat dikatakan bahwa suhu maksimal gliserolisis sirlak adalah 200°C. Pada Gambar 1 terlihat, bahwa pada suhu 160°C dan 170°C memiliki nilai konsentrasi gliserol yang hampir sama, hal ini terjadi karena laju reaksi pada kedua suhu tersebut bernilai hampir sama.

Konsentrasi gliserol data dianalisis untuk mencari konstanta laju reaksi dengan Persamaan 5 hingga Persamaan 9. Tabel 1 menunjukkan hasil perhitungan kesalahan relatif rata-rata antara konsentrasi gliserol data dengan konsentrasi gliserol hasil perhitungan. Kesalahan relatif rerata antara konsentrasi gliserol data dengan konsentrasi gliserol hasil perhitungan pada suhu 160°C, 170°C, dan 180°C berturut-turut 10,25%, 9,03%, dan 8,55%..

Tabel 1. Nilai Konsentrasi Gliserol Data dengan Nilai Konsentrasi Gliserol dari Hasil Perhitungan pada Berbagai Suhu

| t, menit | C_{gliserol} , mgek/g | | | | | | | | | | |
|--------------------------|--------------------------------|--------|----------|--------------------------|--------|----------|--------|--------------------------|----------|--|------|
| | 160°C | | | 170°C | | | 180°C | | | | |
| | data | hitung | ralat, % | data | hitung | ralat, % | data | hitung | ralat, % | | |
| 0 | 3,3737 | 3,3737 | 0,00 | 3,5094 | 3,5094 | 0,00 | 4,1882 | 4,1882 | 0,00 | | |
| 15 | 3,3534 | 2,8045 | 19,57 | 3,0418 | 2,8504 | 6,71 | 3,3932 | 3,4461 | 1,53 | | |
| 30 | 2,6996 | 2,3950 | 12,72 | 2,0120 | 2,3970 | 16,06 | 2,8965 | 2,9422 | 1,55 | | |
| 45 | 1,9009 | 2,0861 | 8,88 | 2,4763 | 2,0659 | 19,87 | 2,8730 | 2,5778 | 11,45 | | |
| 60 | 1,5022 | 1,8449 | 18,58 | 1,7503 | 1,8135 | 3,49 | 2,6994 | 2,3023 | 17,25 | | |
| 90 | 1,4090 | 1,4921 | 5,57 | 1,2478 | 1,4543 | 14,20 | 1,6382 | 1,9135 | 14,39 | | |
| 120 | 1,3275 | 1,2468 | 6,47 | 1,2453 | 1,2109 | 2,84 | 1,4270 | 1,6527 | 13,66 | | |
| kesalahan relatif rerata | | | 10,25 | kesalahan relatif rerata | | | 9,03 | kesalahan relatif rerata | | | 8,55 |

Setelah masing-masing data dianalisis dan dihitung sesuai Persamaan 5 hingga Persamaan 9, maka nilai konstanta laju reaksi dihitung. Hasil perhitungan konstanta laju reaksi tiap suhu disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Konstanta Laju Reaksi Gliserolisis pada Berbagai Suhu

| Suhu, °C | k_1 | k_{-1} | k_2 | k_{-2} |
|----------|--------|------------------------|--------|------------------------|
| 160 | 0,0037 | $8,39 \times 10^{-10}$ | 0,0037 | $7,36 \times 10^{-10}$ |
| 170 | 0,0042 | $5,08 \times 10^{-9}$ | 0,0042 | $2,71 \times 10^{-8}$ |
| 180 | 0,0040 | $1,01 \times 10^{-7}$ | 0,0040 | $1,01 \times 10^{-7}$ |

Pada Tabel 2, nilai k_1 dan k_2 memiliki kecenderungan semakin meningkat seiring pertambahan suhu. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu, energi kinetik yang dimiliki oleh molekul-molekul akan meningkat. Peningkatan energi kinetik oleh molekul-molekul menyebabkan adanya tumbukan antarmolekul sehingga reaksi akan menjadi semakin cepat. Pada tabel di atas menunjukkan bahwa nilai k_1 sangat lebih besar daripada k_{-1} dan nilai k_2 juga sangat lebih besar daripada k_{-2} . Hal ini menunjukkan bahwa laju reaksi maju sangat lebih besar daripada laju reaksi balik, maka dapat dikatakan bahwa reaksi gliserolisis sirlak sebagai reaksi searah (*irreversible*). Penelitian Heriyanto (2011) juga menunjukkan bahwa reaksi antara gliserol dan minyak jagung merupakan reaksi yang searah, yang mana konstanta laju balik memiliki nilai yang sangat kecil sehingga dapat diabaikan.

Nilai k_1 dan nilai k_2 juga bernilai sama pada tiap suhu, hal ini menunjukkan bahwa posisi gugus hidroksil primer dan sekunder pada gliserol tidak berpengaruh. Hal ini terjadi karena jumlah mol gliserol yang lebih banyak dibandingkan mol sirlak, sehingga gugus hidroksil primer dan sekunder pada gliserol memiliki kesempatan yang sama untuk bereaksi dengan sirlak. Apabila dibuat hubungan antara konstanta laju reaksi dengan suhu menurut persamaan Arrhenius, maka didapat persamaan sebagai berikut:

$$k_1 = k_2 = 0,0229 e^{\left(-\frac{777,43}{T}\right)} \text{gram/mgek.menit} \quad (11)$$

Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah model yang diajukan pada penelitian tersebut dapat menggambarkan reaksi gliserolisis pada sirlak. Reaksi gliserolisis dapat didekati dengan reaksi searah, dengan nilai k_1 yang sama dengan k_2 pada suhu kisaran $160^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$ dapat didekati dengan hubungan persamaan Arrhenius $k = 0,0229 e^{\left(-\frac{777,43}{T}\right)} \text{gram/mgek.menit}$. Batas maksimal suhu reaksi gliserolisis sirlak adalah 200°C , karena pada suhu tersebut sirlak mulai gosong.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada yang telah menyediakan bahan baku dan alat untuk menjalankan penelitian ini.

Daftar Notasi

- C_B = konsentrasi sirlak [mgek/g]
- C_C = konsentrasi ester-sirlak [mgek/g]
- C_D = konsentrasi polikarboksilat-sirlak [mgek/g]
- C_{Gp} = konsentrasi gugus hidroksil primer pada gliserol [mgek/g]
- C_{Gs} = konsentrasi gugus hidroksil sekunder pada gliserol [mgek/g]
- B = sirlak
- C = ester-sirlak
- D = polikarboksilat-sirlak
- G_p = gugus hidroksil primer pada gliserol
- G_s = gugus hidroksil sekunder pada gliserol
- k_1 = tetapan laju reaksi maju antara gliserol pada hidroksil primer dengan sirlak [g/(mgek.menit)]
- k_{-1} = tetapan laju reaksi mundur antara gliserol pada hidroksil primer dengan sirlak [g/(mgek.menit)]
- k_2 = tetapan laju reaksi maju antara gliserol pada hidroksil sekunder dengan sirlak [g/(mgek.menit)]
- k_{-2} = tetapan laju reaksi mundur antara gliserol pada hidroksil sekunder dengan sirlak [g/(mgek.menit)]
- T = suhu [$^\circ\text{C}$]
- t = waktu [menit]

Daftar Pustaka

Byun Y., Ward A., Whiteside S. Formation and characterization of shellac-hydroxypropyl methylcellulose composite films. Food Hydrocolloids. 2012; 27 (2): 364–370.



- Chiplunkar P. P., Pratap A. P. Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin. *Progress in Organic Coatings*. 2016; 93: 61–67.
- Kementrian Dalam Negeri. 2013. <http://keuda.kemendagri.go.id/artikel/detail/22-membangun-daya-saing-daerah> (diakses 30 April 2018)
- Heriyanto H., Rochmadi, Budiman A. 2011, Kinetika reaksi alkyd resin termodifikasi minyak jagung dengan asam phtalat anhidrat. *Jurnal Rekayasa Proses*. 2011; 5 (1): 1–9.
- Sharma S. K., Shukla S. K., Vaid D. N. Shellac-structure, characteristics & modification. *Def Science Journal*. 1983; 33 (3): 261–271.
- Soradech S., Nunthanid J., Limatvampirat S., Luangtana-anan M. An approach for the enhancement of the mechanical properties and film coating efficiency of shellac by the formation of composite films based on shellac and gelatin. *Journal of Food Engineering*. 2012; 108 (1): 94–102.
- Soradech S., Limatvampirat S., Luangtana-anan M. Stability enhancement of shellac by formation of composite film: effect of gelatin dan plasticizers. *Journal of Food Engineering*. 2013; 116 (2): 572–580.
- Uzoh C. F., Onukwuli O. D., Odera R. S., Ofochebe S. Optimization of polyesterification process for production of palm oil modified alkyd resin using response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013; 1 (4): 777–785.
- Wang J., Chen L., He Y. Preparation of environmental friendly coatings based on natural shellac modified by diamine dan its applications for copper protection. *Progress in Organic Coatings*. 2008; 62 (3): 307–312.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Dewi Wahyuningtyas (Teknik Kimia, IST AKPRIND)
Notulen : Perwitasari (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Jayanudin (TK, UGM - Untirta)
Pertanyaan :
 1. Apakah mungkin untuk melarutkan sirlak terlebih dahulu sebelum dilakukan pemanasan untuk mengatasi masalah kegosongan sirlak pada suhu 200⁰C?
 2. Apakah faktor kegosongan sirlak pada suhu 200⁰C berpengaruh pada yield? Dan mengapa dipilih suhu tinggi sebagai suhu reaksi mengingat adanya resiko terjadinya kegosongan pada sirlak?Jawaban :
 1. Sudah pernah dilakukan pelarutan sirlak dalam pelarut etanol sebelum proses pemanasan dan hasilnya pada suhu 200⁰C sirlak tidak mengalami kegosongan. Akan tetapi dengan adanya pelarut tersebut menyebabkan *alkyd resin* yang dihasilkan sulit kering. Padahal hasil akhir dalam penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai *coating* bahan cat, sehingga kesulitan untuk mengering menjadi masalah. Oleh karena itu dipilih metode tanpa menggunakan pelarut sebelum pemanasan meskipun dengan resiko terjadinya kegosongan pada sirlak.
 2. Kegosongan akan menurunkan yield reaksi sehingga pada suhu reaksi 200⁰C, yield yang dihasilkan rendah. Sedangkan untuk pemilihan suhu reaksi yang tinggi, hal tersebut berdasarkan pada beberapa laporan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa pada suhu reaksi yang rendah maka akan terbentuk gumpalan (timbul 2 fase) yang menyebabkan reaksi terhambat. Oleh karena itu dipakai suhu reaksi antara 160⁰C-180⁰C agar reaksi berjalan baik.

2. Penanya : Dewi Wahyuningtyas (TK, IST AKPRIND)
Pertanyaan :
 1. Darimanakah asal sirlak yang digunakan dalam penelitian ini, mengingat sirlak merupakan hasil sekresi serangga yang kemungkinan sulit untuk didapat?
 2. Berapa gram berat sirlak yang digunakan untuk tiap sampel dalam penelitian ini?Jawaban :
 1. Sirlak yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari fakultas kehutanan Universitas Gadjah Mada sebagai bentuk kerjasama penelitian.
 2. Sirlak yang digunakan dalam penelitian ini untuk tiap sampelnya sebanyak 30 gram. Dimana gliserol yang digunakan sebanyak 60-90 gram.