

PEMANFAATAN MINYAK BIJI RAMI (*LINSEED OIL*) DAN GLISEROL *BY-PRODUCT* BIODIESEL UNTUK PEMBUATAN VERNIS ALAMI

Sri Sutanti, Sari Purnavita, Herman Yoseph Sriyana

Akademi Kimia Industri Santo Paulus Semarang

Abstract

Varnish is coating material that is produced by using polymer. Actually natural varnish is produced by manufacturing natural polymer like gondorukem. The research is to study about optimizing of reactant composition as the ratio of OH/COOH and operation temperature in the process of making natural varnish from gondorukem, linseed oil and glycerol by-product biodiesel using the alcoholysis method.

The reaction is done in the reactor using agitator. The reaction consists of two steps, 1). the forming of monoglyceride, 2). the forming of varnish. Both steps of reaction is done at the same temperature (200°C, 220°C, 240°C and 260°C). Reactant ratio is used as equivalent ratio OH/COOH: 1,1; 1,2; and 1,3. We analyze free glycerol concentration in the first step reaction and acid value in the second step reaction. The best result is obtained in ratio 1,2 and operation temperature 260°C.

Key word: natural varnish, alcoholysis, equivalent ratio OH/COOH, linseed oil, glycerol by-product biodiesel.

Pendahuluan

Vernis merupakan produk polimer yang digunakan sebagai bahan pelapis (*coating*). Menurut Sunaryo (1997), vernis adalah bahan pelapis yang tidak berwarna, berfungsi sebagai lapisan pelindung (*protective coating*) agar bahan lebih awet. Ditinjau dari bahan baku, dikenal vernis sintetis dan vernis alami. Vernis sintetis biasanya mengandung bahan-bahan yang dapat berdampak buruk bagi kesehatan, sedangkan vernis alami lebih aman dan ramah lingkungan. Oleh karenanya perlu dikembangkan vernis alami, yaitu vernis yang berbasis bahan alam. Pada penelitian ini, vernis dibuat dari gondorukem dengan penambahan minyak biji rami dan gliserol *by-product* biodiesel.

Gondorukem merupakan bahan alam yang diperoleh dari pengolahan getah pohon pinus. Gondorukem mengandung 90% asam resin (*resin acids*) dan 10% komponen bukan asam.

Asam resin ($C_{20}H_{30}O_2$) merupakan asam monokarboksilat yang mengandung ikatan rangkap dan dikenal sebagai asam abietik (Fiebach, 1993). Penambahan minyak biji rami dan gliserol bertujuan meningkatkan kualitas vernis. Minyak biji rami dihasilkan dari tanaman rami, dan termasuk kelompok *drying oil*. Minyak biji rami berperan untuk meningkatkan fleksibilitas dan mempercepat pengeringan vernis. Menurut Brock, dkk. (2000) dan Martens (1974), proses pengeringan *drying oil* karena reaksi oksidasi (*oxidative drying*). Sedangkan gliserol akan bereaksi dengan gondorukem membentuk ester, dengan demikian gliserol berperan menurunkan bilangan asam (Fiebach, 1993). Gliserol merupakan produk samping dari pembuatan biodiesel, sehingga ketersediaannya semakin banyak seiring dengan meningkatnya produksi biodiesel.

Penggunaan ketiga jenis bahan: gondorukem, minyak biji rami, dan

gliserol *by-product* biodiesel akan menghasilkan vernis alami yang aman dan ramah lingkungan, sekaligus menggalakkan pemanfaatan SDA Indonesia dan limbah industri (Dewan Riset Nasional, 2006). Penelitian kali ini bertujuan mendapatkan komposisi dan suhu reaksi yang optimum pada proses pembuatan vernis alami dari gondorukem dengan metode alkoholisis. Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat dalam memperkaya dan meningkatkan IPTEK di bidang ilmu terapan khususnya proses pembuatan vernis, membantu usaha menjaga keseimbangan lingkungan dan memotivasi kalangan industri untuk menggunakan SDA Indonesia maupun memanfaatkan limbah sehingga terjadi sinergi di antara industri dan antara industri dengan alam.

Metodologi

Pada penelitian ini, bahan pembuatan vernis alami terdiri dari gondorukem, minyak biji rami, dan gliserol *by-product* biodiesel. Proses pembuatan vernis alami meliputi dua langkah proses yaitu persiapan penelitian dan pelaksanaan penelitian. Persiapan penelitian dilakukan dengan menghaluskan gondorukem untuk mempermudah bereaksi dengan bahan-bahan lain. Gondorukem dianalisis terhadap *melting point* dan bilangan asamnya. Gondorukem yang digunakan berupa bongkahan, berwarna coklat tua clear, mempunyai *melting point* (m.p) 76°C dan bilangan asam 236,37 mg KOH/g gondorukem. Minyak biji rami dianalisis terhadap bilangan iodine, dan bilangan asam (Paquout, 1979). Minyak biji rami yang digunakan berwarna kuning-coklat agak keruh, mempunyai densitas 0,931 g/mL, bilangan iodine 180 dan bilangan asam 4,112 mg KOH/g minyak. Sedangkan gliserol, diperoleh dari hasil samping pembuatan biodiesel, kemudian didestilasi untuk

memperoleh gliserol yang lebih murni, dan dianalisis. Hasil analisis gliserol meliputi densitas 1,296 g/mL, dan kadar gliserol 80,95 %.

Pelaksanaan penelitian pembuatan vernis alami yaitu gliserol dengan minyak biji rami direaksikan dalam reaktor tanki disertai pengadukan. Reaksi dilakukan pada suhu 200°C, 220°C, 240°C dan 260°C (sebagai variabel) selama 3 jam. Hasil reaksi tahap ini dianalisis kadar gliserol bebas menggunakan metode iodometri (FBI-A02-03). Kemudian ke dalam campuran ini ditambahkan serbuk gondorukem (variabel rasio ekivalen OH/COOH: 1,1; 1,2; dan 1,3), dan reaksi dilanjutkan pada suhu yang sama selama 1,5 jam. Hasil reaksi adalah vernis, dan kemudian dianalisis terhadap bilangan asam (Paquout, 1979).

Penelitian dilakukan secara eksperimental di laboratorium Teknologi Polimer Akademi Kimia Industri St. Paulus Semarang, dan dirancang menggunakan rancangan acak lengkap faktorial dengan dua faktor, dan dua kali ulangan. Dari data yang diperoleh dilakukan uji anava.

Hasil dan Pembahasan

Parameter keberhasilan proses tahap pertama atau pembentukan monogliserida adalah kadar gliserol bebas dalam satuan mg/g gliserol/g sampel dan keberhasilan proses tahap ke dua atau pembentukan vernis diukur dengan bilangan asam dalam satuan mg KOH/g sampel.

1. Hasil proses pembentukan monogliserida (proses tahap pertama)

a. Pengaruh suhu reaksi terhadap kadar gliserol bebas.

Keberhasilan pembentukan monogliserida atau proses tahap pertama diukur dengan parameter kadar gliserol bebas. Kadar gliserol bebas

menunjukkan sisa gliserol yang tidak bereaksi dengan minyak biji rami pada tahap pembentukan monogliserida. Kadar gliserol bebas yang kecil memberi arti bahwa reaksi

pembentukan monogliserida berjalan baik atau menunjukkan konversi reaksi tinggi meskipun menurut Juliati (2002), hasil reaksi tahap ini berisi campuran 40-80% monogliserida, 30-40%

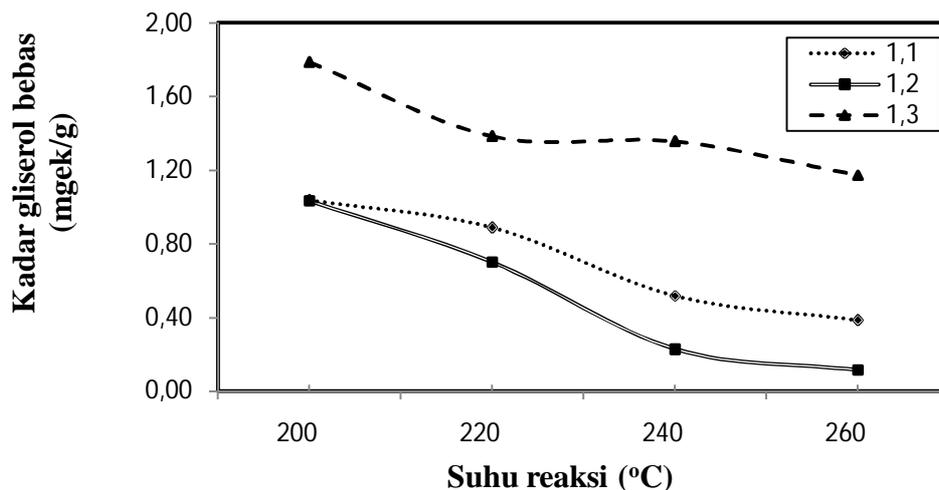
Pada gambar 1. terlihat bahwa semakin tinggi suhu reaksi, kadar gliserol bebas semakin kecil. Kondisi ini menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi, reaksi alkoholisis ke arah monogliserida semakin besar. Namun bila ditinjau laju penurunan kadar gliserol bebas, terjadi membentuk senyawa baru. Sehingga bila suhu semakin tinggi maka energi kinetik yang dimiliki oleh molekul-molekul juga semakin besar, dan sebagai akibatnya semakin cepat molekul-molekul untuk bertumbukan yang berarti semakin cepat terjadi reaksi. Hal ini sesuai dengan teori kinetika gas yang ditunjukkan dalam persamaan Arrhenius (Fogler, 1999). Faktor $e^{-E/RT}$ pada persamaan Arrhenius menunjukkan

digliserida, 5-10% trigliserida, 0,2-9% asam lemak bebas dan 4-8% gliserol. Hasil proses tahap pertama ini akan berpengaruh terhadap hasil proses tahap ke dua yaitu proses pembentukan vernis. Hasil rerata penelitian ditunjukkan dalam Gambar 1 sebagai hubungan kadar gliserol bebas dengan suhu reaksi pada rasio ekivalen OH/COOH: 1,1; 1,2; dan 1,3.

ketidak seragaman. Semakin tinggi suhu reaksi, laju penurunan kadar gliserol bebas semakin berkurang. Terjadinya reaksi merupakan akibat adanya tumbukan antar molekul yang kemudian bergabung

fraksi bergabungnya molekul. Oleh karenanya, bila suhu semakin tinggi maka faktor $e^{-E/RT}$ semakin besar sehingga kecepatan atau laju reaksi juga semakin besar. Khairat dan Herman (2003) juga menerangkan bahwa peningkatan suhu reaksi akan menaikkan konversi.

Pada suhu yang lebih tinggi, 220°C, 240°C dan 260°C laju penurunan kadar gliserol bebas berangsur-angsur



Gambar 1. Hubungan kadar gliserol bebas dengan suhu reaksi pada rasio ekivalen OH/COOH: 1,1; 1,2; dan 1,3.

melambat. Hal ini terjadi akibat kenaikan viskositas larutan sehingga mengurangi laju tumbukan antar molekul yang berarti mengurangi laju reaksi. Pada proses ini minyak biji rami menjadi kental dan berwarna gelap karena kontak dengan udara dalam keadaan panas. Menurut Brock, dkk., (2000) dan Martens, (1974), minyak yang tergolong *drying oil* akan mengalami *oxidative drying* bila kontak dengan oksigen dari udara. Akibatnya kondisi minyak menjadi lebih kental. Tentunya, suhu reaksi juga akan berpengaruh terhadap kecepatan *oxidative drying* dari minyak. Pada suhu reaksi yang semakin tinggi, laju *oxidative drying* juga semakin tinggi. Pada proses pembuatan vernis ini, baik proses tahap pertama maupun tahap ke dua, proses reaksi dilakukan pada tekanan normal 1 atm sehingga terjadi kontak antara minyak biji rami dengan udara. Pada gambar 1. tampak bahwa pada suhu di atas 240°C penurunan kadar gliserol bebas cenderung melandai.

b. Pengaruh rasio ekuivalen OH/COOH terhadap kadar gliserol bebas.

Gambar 1. menunjukkan bahwa penurunan kadar gliserol bebas pada suhu 200°C – 260°C untuk rasio OH/COOH: 1,2 paling tajam dibandingkan dengan rasio 1,1 dan 1,3. Rasio bahan dalam hal ini diukur sebagai rasio ekuivalen antara gugus -OH yang berasal dari gliserol dengan gugus -COOH dari minyak biji rami dan gondorukem. Minyak biji rami direaksikan dengan gliserol untuk menghasilkan monogliserida. Menurut Hlaing, dkk. (2006) dan Ikuoria, dkk., (2004), trigliserida diubah menjadi monogliserida melalui reaksi transesterifikasi dengan gliserol. Reaksi ini dikenal sebagai reaksi alkoholisis. Menurut Juliati (2002), reaksi alkoholisis merupakan reaksi bolak-

balik, maka untuk menggeser reaksi ke arah produk dilakukan dengan menggunakan salah satu reaktan berlebih. Dari data terlihat bahwa rasio 1,2 merupakan rasio terbaik. Untuk rasio OH/COOH: 1,3 penurunan kadar gliserol bebas kurang signifikan. Hal ini disebabkan bahwa rasio 1,3 berarti kadar -OH atau gliserol terlalu banyak, sedangkan kadar -COOH atau minyak sedikit. Pada reaksi tahap pertama ini dianggap yang terjadi adalah reaksi -OH dalam gliserol dengan -OCOR dalam trigliserida dan digliserida menghasilkan monogliserida. Dengan demikian untuk rasio 1,3 maka jumlah -OH terlalu banyak dibandingkan -COOH, dan akibatnya gliserol yang belum bereaksi masih cukup banyak. Jumlah -COOH atau minyak biji rami yang sedikit juga menyebabkan viskositas tinggi. Hal ini akan menghambat kelancaran reaksi pembentukan monogliserida. Sedangkan pada rasio 1,1 berarti bahwa gliserol hanya sedikit berlebih dan jumlah minyak biji rami paling banyak dibandingkan rasio 1,2 dan 1,3. Viskositas rasio 1,1 pada awalnya paling rendah, namun seiring dengan naiknya suhu terjadi kenaikan viskositas akibat dipicu peristiwa *oxidative drying* dari minyak biji rami. Viskositas rendah (rasio 1,3) akan mengurangi kapasitas tumbukan antar molekul, sedangkan viskositas tinggi (rasio 1,1) akan mengganggu gerak molekul. Akibatnya reaksi tidak dapat berjalan dengan baik atau konversi reaksi kecil.

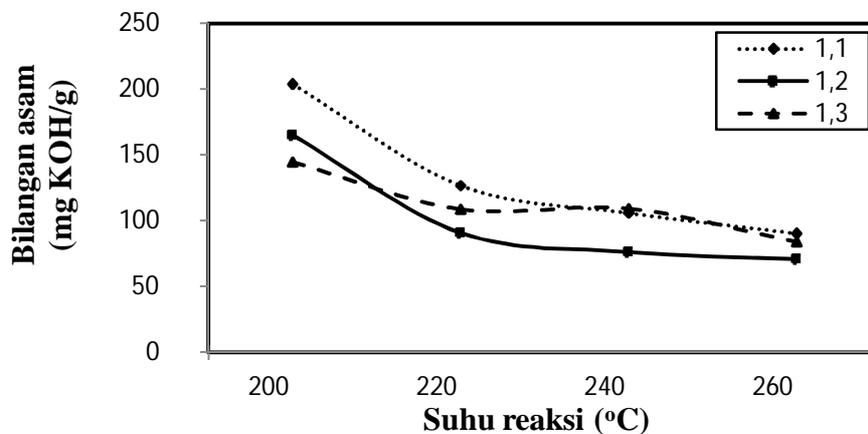
Berdasarkan uji statistik dengan teknik Anava dihasilkan kesimpulan bahwa suhu reaksi dan rasio bahan (rasio ekuivalen OH/COOH) pada reaksi tahap pertama atau reaksi pembentukan monogliserida memberi pengaruh nyata terhadap kadar gliserol bebas.

2. Hasil proses pembentukan vernis (reaksi tahap ke dua)

a. Pengaruh suhu reaksi terhadap bilangan asam vernis.

Bilangan asam merupakan salah satu parameter untuk menunjukkan kualitas vernis. Vernis yang diharapkan adalah vernis dengan bilangan asam kecil, ini berarti bahwa kedua tahap reaksi pada proses pembuatan vernis

berjalan dengan baik. Bilangan asam kecil juga bertujuan agar lapisan vernis tidak mudah dipengaruhi oleh lingkungan, baik yang bersifat basa atau pengaruh oksidasi yang dapat merusak lapisan atau mempengaruhi warna. Rerata bilangan asam dalam vernis yang dihasilkan, disajikan dalam Gambar 2. sebagai hubungan bilangan asam dengan suhu reaksi pada rasio ekuivalen OH/COOH: 1,1; 1,2; dan 1,3.



Gambar 2. Hubungan bilangan asam dengan suhu reaksi pada rasio ekuivalen OH/COOH: 1,1; 1,2; dan 1,3.

Gambar 2. menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi, bilangan asam vernis semakin kecil. Menurunnya bilangan asam menunjukkan gondorukem banyak yang bereaksi dengan hasil reaksi tahap pertama yaitu monogliserida. Bila mengacu pada Juliati (2002), sebenarnya gondorukem tidak hanya bereaksi dengan monogliserida saja tetapi juga dengan digliserida dan gliserol bebas. Reaksi ini merupakan reaksi antara gugus karboksil dari gondorukem dengan gugus hidroksil dari monogliserida, digliserida, dan gliserol bebas. Seperti halnya pada reaksi tahap pertama atau pembentukan monogliserida, suhu reaksi yang semakin tinggi menyebabkan kecepatan reaksi pembentukan resin (vernisi) meningkat (Fogler, 1999).

Penurunan bilangan asam dari suhu 200°C ke suhu 220°C terlihat cukup tajam, tetapi pada suhu di atas 220°C tidak begitu tajam. Meskipun suhu reaksi berpengaruh terhadap kecepatan reaksi pembentukan vernis, tetapi suhu yang semakin tinggi juga menyebabkan reaksi polimerisasi dari minyak biji rami (*linseed oil*) meningkat. Ikatan rangkap (*unsaturated*) minyak biji rami akan mengalami oksidasi yang dilanjutkan dengan polimerisasi. Proses ini dikenal dengan proses pengeringan minyak (*oxidative drying*) dan termasuk dalam reaksi autoksidasi (Brock, dkk., 2000; Martens, 1974). Akibat peristiwa ini, konsistensi vernis menjadi lebih viskos, dan sebagai dampaknya jalannya reaksi menjadi lebih lambat. Vernis yang dihasilkan pada suhu tinggi cenderung berwarna gelap.

b. Pengaruh rasio ekivalen OH/COOH terhadap bilangan asam vernis

Bila ditinjau dari rasio OH/COOH, gambar 2 menunjukkan bahwa penurunan bilangan asam untuk rasio 1,2 terlihat paling signifikan. Untuk rasio 1,1 yang berarti jumlah minyak biji rami paling banyak, maka terjadinya reaksi pengeringan minyak juga lebih besar. Akibatnya vernis yang dihasilkan lebih viskos, sehingga menghambat reaksi antara gugus karboksil dengan hidroksil yang berarti penurunan bilangan asam tidak cukup signifikan. Data pada rasio 1,3 terlihat tidak jauh berbeda dengan rasio 1,1. Jumlah minyak biji rami yang sedikit menyebabkan hasil monogliserida juga sedikit, sehingga jumlah gondorukem yang diharapkan bereaksi dengan monogliserida juga terbatas. Bila gondorukem bereaksi dengan monogliserida, maka akan terbentuk vernis berupa senyawa yang mengandung tiga komponen yaitu gliserol, minyak dan gondorukem. Kombinasi senyawa ini tentunya akan menghasilkan vernis yang lebih fleksibel (Sutanti, 2009). Pada rasio 1,3 sebagian gondorukem akan bereaksi dengan gliserol. Akibat peristiwa ini, viskositas vernis meningkat dan menyebabkan laju penurunan bilangan asam cukup kecil.

Dari uji statistik dengan teknik Anava dapat ditarik kesimpulan bahwa suhu reaksi dan rasio bahan (rasio ekivalen OH/COOH) pada reaksi tahap ke dua atau reaksi pembentukan vernis memberi pengaruh terhadap bilangan asam.

Kesimpulan

Proses pembuatan vernis dengan bahan baku gondorukem, minyak biji rami dan gliserol *by-product* biodiesel, dapat dilakukan dengan metode alkoholisis. Pada penelitian ini, kondisi

optimum untuk menghasilkan vernis dengan kualitas baik ditinjau dari kadar gliserol bebas dan bilangan asam rendah adalah menggunakan rasio ekivalen OH/COOH 1,2 dengan suhu reaksi 260°C.

Ucapan Terimakasih

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada Dinas Pendidikan dan Kebudayaan Prov. Jateng. selaku pemberi dana penelitian, Direktur AKIN St. Paulus yang telah memberikan kesempatan dan fasilitas laboratorium, serta sdr. Admiati yang telah membantu penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Brock, T., Groteklaes, M., Mischke, P., 2000, "European Coatings Handbook", Th. Schafer, Hannover, Germany.
- Dewan Riset Nasional, 2006, "Agenda Riset Nasional 2006-2009", Jakarta.
- Fiebach, K., 1993, "Resins, Natural", dalam Ullmann's, "Encyclopedia of Industrial Chemistry", vol. A23, pp 73-88, VCH Verlagsgesellschaft, Federal Republic of Germany.
- Fogler, H., S., 1999, "Elements of Chemical Reaction Engineering", 3 ed., Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Hlaing, N. N., Oo, M. M., 2006, "Manufacture of Alkyd Resin from Castor Oil", Proceedings of WASET, Vol. 36, ISSN 2070-3740.
- Ikhuria, E. U., Aigbodion, A. I., and Okieimen, F. E., 2004, "Enhancing the quality of alkyd

- resins using methyl esters of rubber seed oil”, *Trop. J. Pharm. Res.*, 3(1): 311-317.
- Juliati, T. Br., 2002, “Ester Asam Lemak”, USU digital library, 1-13.
- Khairat, Herman, S., 2004, “Kinetika Reaksi Hidrolisis Minyak Sawit dengan Katalisator Asam Khlorida”, *Jurnal Natur Indonesia* 6(2): 118-121 ISSN 1410-9379.
- Martens, C.H, 1974, “ Technology of Paints, Varnishes and Lacquers “, pp 23-41, Robert E. Krieger Publishing Company, New York.
- Paquout, C. IUPAC, 1979, “Standard Methods for the Analysis of Oils, Fat and Derivates”, Cara uji minyak dan lemak, SNI 01-3555-1998, Badan Standardisasi Nasional.
- Sunaryo, A., 1997, “Reka Oles Mebel Kayu”, PIKA, Kanisius, Yogyakarta.
- Sutanti, S., 2009, “Kinetika Reaksi Poliesterifikasi Gliserol dan Anhidrida Ftalat yang Dimodifikasi dengan Penambahan Minyak Jagung dan Anhidrida Maleat”, Perpustakaan Teknik Kimia UGM, Yogyakarta.