

STUDI KINETIKA SIKLISASI KARET ALAM DENGAN KATALISATOR ASAM SULFAT

Study of Natural Rubber Cyclization Kinetics by Sulfuric Acid as Catalyst

Henry PRASTANTO, ROCHMADI¹⁾, dan Muslikhin HIDAYAT¹⁾

Summary

Cyclized natural rubber (CNR) is a resin used for increasing hardness and stiffness of rubber. Natural rubber latex is cyclized using acid catalyst. CNR is potential to replace High Styrene Resin (HSR) as a reinforced filler. Thus, the use of CNR as substitute may increase natural rubber added value. The aim of this research was to investigate the cyclization kinetics of natural rubber and to obtain the rate constant of cyclization (k). The research was conducted at Polymer Technology Laboratory of Chemical Engineering Department of Gadjah Mada University. Natural rubber latex was mixed with surfactant and sulphuric acid. The ratio of sulfuric acid to concentrated natural rubber latex (60%) were 1.1; 1.2; 1.3; and 1.4. The operation temperatures were 85°C and 95°C. The sample was taken periodically every 15 minutes, and the reaction was lasted until two hours. The sample was flocculated, washed, filtered, and dried. The unsaturated bond of sample was then analyzed, indicated by iodine value. Analysis of iodine value was done by Wijs solution method. The result of this research showed that to produce adequate CNR, the minimum mass ratio of sulfuric acid to concentrated latex was 1.2 : 1. The rate constant of protonation reaction (k_1) increased with the increase of mass ratio of sulfuric acid to latex. The value of k_2 and k_3 , which increased with the temperature rise indicated that beside as a reactant, H^+ also acted as a catalyst.

Keywords : Hevea latex, cyclization, reaction kinetics, sulfuric acid

Ringkasan

Karet alam siklis (CNR) adalah resin pengeras dan pengkaku karet yang dapat dibuat dari lateks karet alam dengan katalis asam. CNR berpotensi menggantikan *High Styrene Resin* (HSR) yang merupakan produk turunan minyak bumi sehingga penggunaan CNR akan meningkatkan nilai tambah karet alam. Penelitian siklisasi lateks karet alam dengan katalis asam sulfat ini dilakukan untuk mengetahui kinetika reaksi siklisasi lateks karet alam dan nilai konstanta kecepatan reaksi siklisasi (k). Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Teknologi Polimer, Jurusan Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada. Lateks karet alam dicampur dengan surfaktan dan asam sulfat. Rasio massa asam sulfat terhadap massa lateks pekat karet alam (60%) adalah 1,1; 1,2; 1,3 dan 1,4, sedangkan suhu operasi yang digunakan adalah 85°C dan 95°C. Sampel diambil dengan interval waktu 15 menit dengan waktu reaksi sampai 2 jam. Selanjutnya sampel digumpalkan, dicuci, disaring dan dikeringkan. Sampel kemudian dianalisis konsentrasi ikatan rangkapnya yang ditunjukkan dengan bilangan iodnya. Analisis bilangan iod dilakukan

¹⁾Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UGM

dengan menggunakan metode larutan Wijs. Hasil penelitian ini menunjukkan, rasio massa asam sulfat terhadap lateks pekat agar dapat menghasilkan CNR adalah minimal 1,2:1. Konstanta kecepatan reaksi protonasi (k_1) akan semakin besar dengan kenaikan rasio massa asam sulfat terhadap massa lateks. Nilai k_2 dan k_4 ternyata juga semakin besar dengan kenaikan rasio sehingga selain sebagai reaktan H^+ juga berfungsi sebagai katalis.

Kata kunci : Lateks *Hevea*, siklisasi, kinetika reaksi, asam sulfat

PENDAHULUAN

Minyak bumi adalah bahan tambang yang tidak dapat diperbaharui, karena itu diperlukan upaya untuk mendapatkan bahan alternatif untuk mensubstitusi atau bahkan menggantinya dengan sumber daya alam lain yang bisa diperbaharui. *High Styrene Resin* (HSR) adalah contoh bahan kimia turunan minyak bumi yang sangat dibutuhkan dalam industri karet sebagai bahan pengeras dan pengkaku tanpa peningkatan berat jenis produk, misalnya pada pembuatan rol gilingan padi, sol sepatu, matras karet, rol karet dan lain-lain. Karet Alam siklis atau *cyclized natural rubber* (CNR) adalah bahan yang diharapkan dapat pengganti HSR. CNR merupakan bahan termoplastik yang keras dan rapuh, yang dapat dibuat dengan memodifikasi struktur kimia karet alam.

Penelitian ini bertujuan untuk mencari kinetika reaksi siklisasi lateks karet alam berpengawet amonia dan TZ dengan katalisator asam sulfat. Kinetika reaksi siklisasi lateks karet alam ini nantinya diperlukan dalam perancangan reaktor skala komersial. Penelitian tentang kinetika reaksi siklisasi pernah dilakukan oleh Lee *et al.* (1963) namun kinetika reaksi ini bukan merupakan siklisasi dalam

bentuk lateks karet alam melainkan siklisasi dalam bentuk larutan karet.

CNR yang dibuat dengan metode larutan karet alam saat ini telah tersedia pada pasar internasional. CNR ini lebih cocok untuk bahan pelapis daripada sebagai bahan penguat karet karena bahan ini sulit dicampurkan dengan karet alam. CNR yang dibuat dari lateks pekat ternyata lebih mudah dicampurkan dengan karet alam apabila dibandingkan dengan CNR ini. Riyajan *et al.* (2006) telah meneliti siklisasi dengan bahan baku lateks *deproteinized natural rubber* (DPNR). Alfa (2006) juga telah meneliti siklisasi lateks pekat karet alam yang dibuat secara khusus, lateks DPNR dan juga menggunakan lateks karet alam viskositas rendah. Kelemahan dari penelitian terdahulu terletak pada penggunaan bahan baku yang harus dibuat secara khusus karena belum tersedianya di pasaran. Oleh karena itu diperlukan penelitian dengan menggunakan bahan baku yang sudah tersedia di pasaran yaitu lateks pekat berpengawet primer ammonia dan pengawet sekunder *tetramethyl-tiuram disulfide-zinc oxide* (TZ).

Pada tahun 1950 Van Veersen (Billiau, 1953) menemukan metode pembuatan CNR dengan menggunakan lateks pekat dan sebagai katalisatornya asam sulfat dengan

konsentrasi 75%, waktu reaksi sekitar 3 jam pada suhu 95°C. Billiau (1953) menjelaskan pembuatan masterbat karet siklis dari lateks dengan menambahkan emulsi CNR dari lateks *Hevea* ke lateks segar dalam proporsi CNR terhadap karet alam 50:50. The Rubber Technical Development (Inggris) pada tahun 1952 menerbitkan dan juga mengembangkan serta mendirikan pabrik yang memproduksi 50 sampai 80 lb masterbat karet siklis (Blow, 1952).

Menurut hasil pengujian CNR jika diaplikasikan pada vulkanisasi karet alam yang dilakukan oleh Balai Penelitian Teknologi Karet Bogor (BPTK) dan R & D PT. Inkaba Agronesia Bandung (Alfa, 2006), menunjukkan bahwa karakteristik CNR dari lateks DPNR lebih baik daripada HSR.

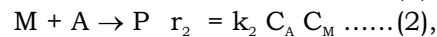
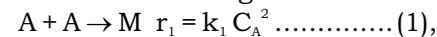
Pada penelitian ini, lateks (emulsi karet alam) bereaksi dengan katalisator asam yang tidak larut dalam karet tetapi larut dalam fase cairan. Reaksi siklisasi terjadi dalam fase padatan (karet). Oleh karena itu, mekanisme reaksi mempunyai dua langkah yaitu transfer massa H⁺ (sebagai katalisator) dari serum (fase cairan) ke matriks karet (fase padatan), dan reaksi siklisasi terjadi dalam matriks karet.

Asumsi yang digunakan adalah H⁺ dalam cairan berkeselimbangan dengan H⁺ dalam padatan (karet), konsentrasi H⁺ homogen dalam partikel karet, dan difusi H⁺ dalam partikel karet tidak mengendalikan seluruh reaksi, karena diameter partikel hanya sekitar 1 mikron, atau dengan kata lain reaksi kimia mengatur seluruh reaksi yang terjadi.

Gambar 1 menunjukkan mekanisme reaksi siklisasi yang diawali dengan reaksi antara sebuah ikatan rangkap pada isoprena (A) dengan H⁺, dimana H⁺ akan memutuskan ikatan rangkap C=C dan akan berikatan dengan C sekunder. C sekunder bersifat lebih reaktif daripada C tersier. Langkah selanjutnya akan terus terjadi dan akan menyisakan sebuah ikatan rangkap pada monosiklis (M) dan polisiklis (P).

Perhitungan nilai konstanta kecepatan reaksi siklisasi (k) dapat dilakukan dengan beberapa model. Model yang digunakan nantinya adalah model yang memberikan nilai kesalahan relatif yang terkecil, namun harus sesuai dengan teori-teori yang ada.

Model yang pertama yang dapat diajukan adalah berdasarkan mekanisme yang sederhana. Dua buah ikatan rangkap C=C dalam isoprena (A) akan bereaksi membentuk ikatan monosiklis. Setelah terbentuk ikatan monosiklis maka sebagian ikatan rangkap C=C dalam monosiklis (M) akan bereaksi lagi dengan ikatan rangkap C=C dalam isoprena membentuk polisiklis (P). Model pertama dapat dirumuskan sebagai berikut:



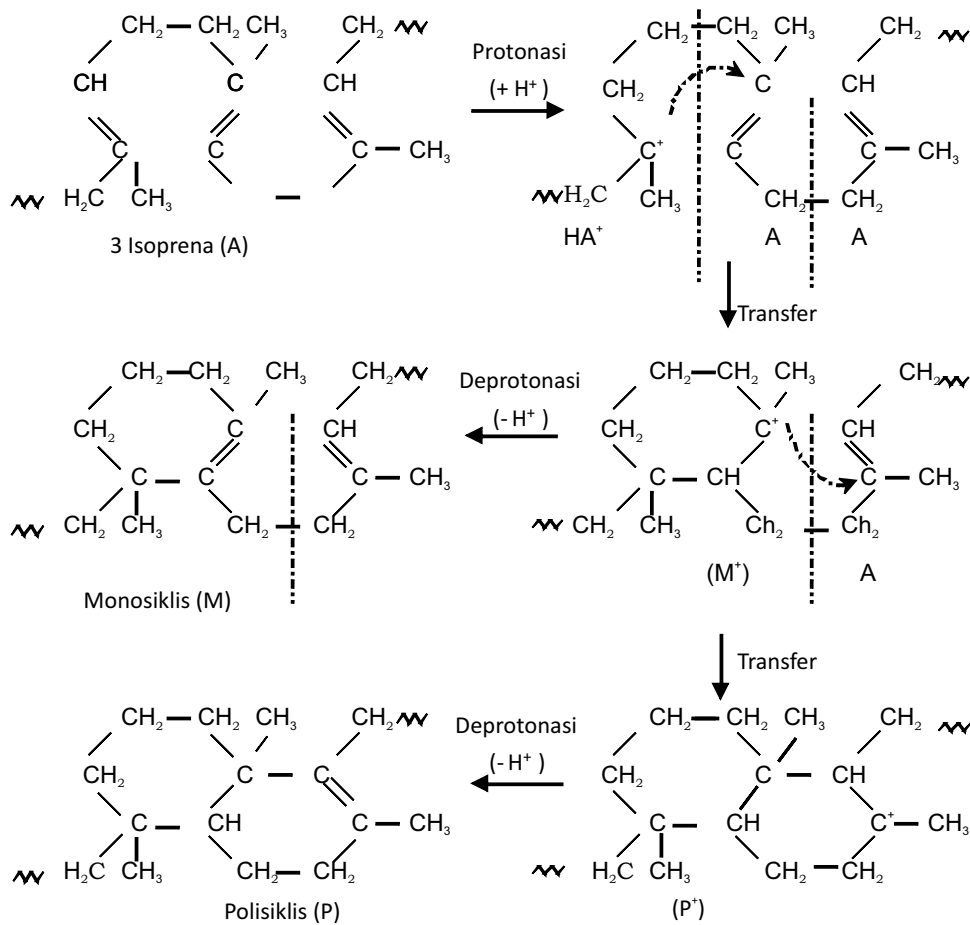
Sehingga diperoleh persamaan diferensial simultan sebagai berikut:

$$-dC_A/dt = 2 k_1 C_A^2 + k_2 C_A C_M$$

$$f_1 = dC_A/dt = - 2 k_1 C_A^2 - k_2 C_A C_M \quad (3),$$

$$f_2 = dC_M/dt = k_1 C_A^2 - k_2 C_A C_M \quad (4),$$

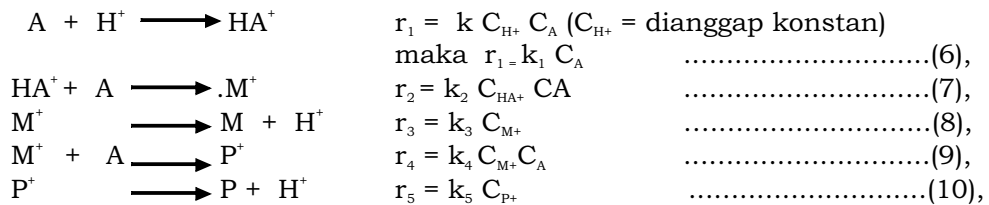
$$f_3 = dC_P/dt = k_2 C_A C_M \quad (5),$$



Gambar 1. Mekanisme pembentukan monosiklis dan polisiklis
 Figure 1. Formation mechanism of monocyclic and polysyclic

Model yang kedua adalah dengan memperhatikan tahap demi

tahap selama siklisasi. Persamaan-persamaan modelnya adalah sebagai berikut:



Persamaan-persamaan ini melibatkan 6 variabel (C_A , C_{HA^+} , C_{M^+} , C_M , C_{P^+} , C_P) dengan 6 persamaan diferensialnya sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 f_1 = dC_A/dt &= -k_1 C_A - k_2 C_A C_{HA^+} - k_4 C_{M^+} C_A && \dots\dots\dots (11), \\
 f_2 = dC_{HA^+}/dt &= k_1 C_A - k_2 C_{HA^+} C_A && \dots\dots\dots (12), \\
 f_3 = dC_{M^+}/dt &= k_2 C_{HA^+} C_A - k_3 C_{M^+} - k_4 C_{M^+} C_A && \dots\dots\dots (13), \\
 f_4 = dC_M/dt &= k_3 C_{M^+} && \dots\dots\dots (14), \\
 f_5 = dC_{P^+}/dt &= k_4 C_{M^+} C_A - k_5 C_{P^+} && \dots\dots\dots (15), \\
 f_6 = dC_P/dt &= k_5 C_{P^+} && \dots\dots\dots (16), \\
 C_{total} &= C_A + C_{HA^+} + C_{M^+} + C_M + C_{P^+} + C_P && \dots\dots\dots (17).
 \end{aligned}$$

Nilai C dianggap ekuivalen dengan bilangan iod sampel (NI), oleh karena itu persamaan diferensial simultan tersebut dapat diselesaikan dengan menggunakan data bilangan iod sampel. Bilangan iod yang diperoleh dari analisis sampel adalah bilangan iod total dari semua komponen.

Bilangan iod menunjukkan konsentrasi ikatan rangkap dalam sampel. Turunnya bilangan iod sampel menunjukkan semakin berkurangnya konsentrasi ikatan rangkap. Siklisasi akan menyebabkan pengurangan ikatan rangkap sampel. Oleh karena itu penurunan bilangan iod sampel akan menunjukkan kenaikan konsentrasi ikatan siklis karet.

Konsentrasi H^+ dalam partikel padat berada dalam kesetimbangan dengan konsentrasi H^+ dalam serum. Menurut mekanisme siklisasi terlihat bahwa konsentrasi H^+ akan mempengaruhi kecepatan protonasi yang akan berakibat pada kecepatan siklisasinya.

Konstanta kecepatan reaksi (k) dinyatakan dengan persamaan Arrhenius sebagai berikut :

$$k = A \exp (-E/RT) \dots\dots\dots (18)$$

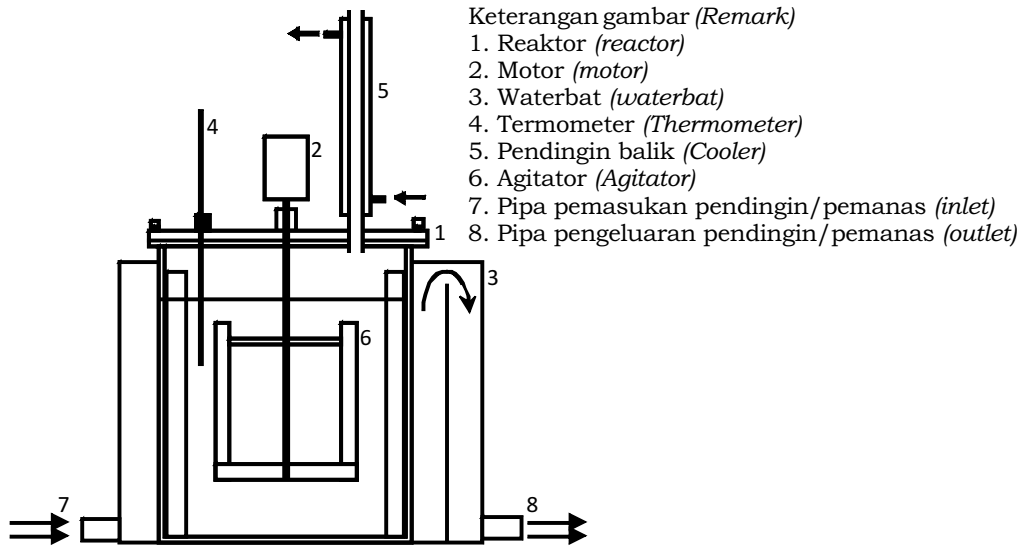
Berdasarkan persamaan (18) maka k semakin besar dengan adanya kenaikan suhu.

BAHAN DAN METODE

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Polimer, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah lateks pekat berpengawet amonia dan TZ, diperoleh dari PTP Nusantara IX. Sedangkan bahan lainnya adalah asam sulfat 98% teknis karena bahan ini cukup murah dan tersedia dalam jumlah yang cukup banyak. Bahan lainnya adalah surfaktan, aquadest, amonia 21%, kloroform, larutan *Wijs*, kalium iodida dan indikator pati.

Penelitian ini menggunakan reaktor mini berpengaduk yang dilengkapi dengan unit pemanasan dan pendinginan dengan kapasitas 1 liter. Tipe pengaduk yang digunakan adalah jenis *paddle* dengan kecepatan pengadukan relatif rendah. Gambar 2 menunjukkan unit reaktor siklisasi.

Lateks pekat ditambahkan dengan larutan surfaktan, kemudian dicampur dengan asam sulfat



Keterangan gambar (Remark)
 1. Reaktor (reactor)
 2. Motor (motor)
 3. Waterbat (waterbat)
 4. Termometer (Thermometer)
 5. Pendingin balik (Cooler)
 6. Agitator (Agitator)
 7. Pipa pemasukan pendingin/pemanas (inlet)
 8. Pipa pengeluaran pendingin/pemanas (outlet)

Gambar 2. Unit reaktor siklisasi
 Figure 2. Cyclization reactor unit

dengan kecepatan rata-rata asam sulfat 1g/detik sambil diaduk dengan kecepatan putaran pengaduk 140 rpm disertai pendinginan. Siklisasi dikontrol pada temperatur yang diinginkan. Sampel diambil dengan pipet sebanyak 10 mL setiap 15 menit sampai batas akhir selama 2 jam. Sampel diflokulasikan dengan menambahkan aquadest sebanyak 10 ml dan amonia 21% sebanyak 6 mL. Sampel kemudian disaring dengan kertas saring dan dicuci dengan aquadest sampai bersih dan

netral. Sampel kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 60°C sampai beratnya konstan. Konsentrasi C=C ditentukan dengan analisis bilangan iod.

Variabel bebas yang digunakan dalam penelitian ini adalah suhu reaksi (T) yaitu 85°C dan 95°C, rasio massa asam sulfat pekat 98% terhadap massa lateks pekat 60% (R) = 1,2; 1,3; 1,4. Sampel diberi kode contoh seperti yang terdapat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kode sampel untuk setiap kondisi
 Table 1. Sample code for each condition

Suhu Temperature °C	Rasio massa asam sulfat/lateks pekat (R) Mass ratio of sulfuric acid to concentrated latex (R)		
	1,2	1,3	1,4
85	A85	B85	C85
95	A95	B95	C95

Bilangan iod sampel dianalisis dengan metode larutan *Wijs* (Griffin, 1955), tetapi dilakukan penyesuaian sesuai dengan metode Kemp (Lee *et al.* 1963) yaitu waktu penyimpanan sampel dalam tempat gelap setelah ditambahkan larutan *Wijs* tidak 1 jam tetapi 20 jam. Data bilangan iod yang diperoleh kemudian diolah untuk mencari nilai k_1 sampai dengan k_5 dengan metode numeris yaitu metode Rungge Kutta dengan minimasi kesalahan relatif. Hasil perhitungan nilai k_1 sampai k_5 yang digunakan adalah yang sesuai dengan landasan teori yang ada.

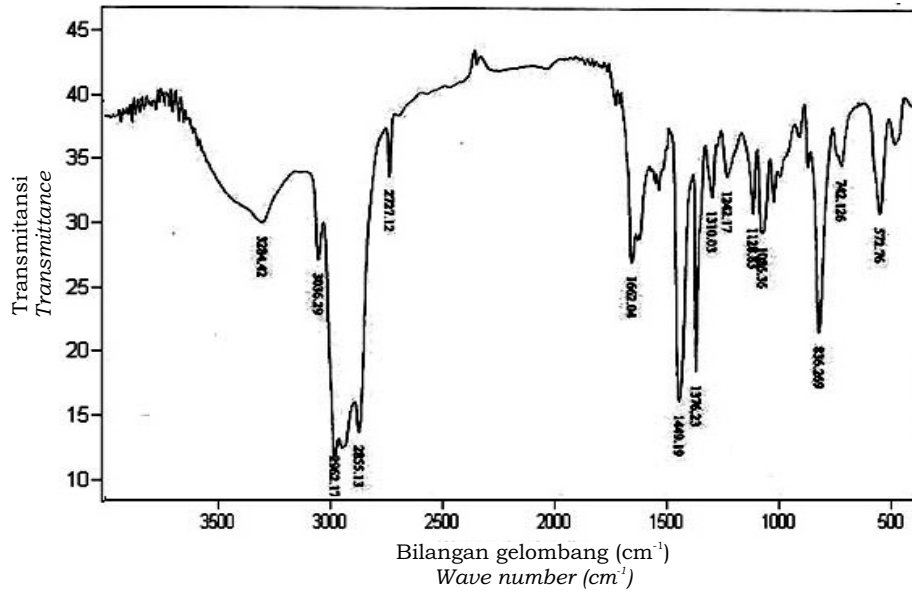
HASIL DAN PEMBAHASAN

Setelah dilakukan percobaan pendahuluan maka dapat diketahui bahwa surfaktan yang harus ditambahkan ke dalam lateks agar tidak menggumpal dan tidak terlalu banyak menghasilkan busa adalah 3 bagian per seratus karet kering (bsk). Kecepatan penambahan asam sulfat optimumnya adalah rata-rata 1g/detik. Jika debit asam sulfat melebihi 1g/detik maka suhu sistem akan melonjak, jika melebihi titik didihnya yaitu 120°C maka akan terjadi pengarang dan menimbulkan gas yang berbau sangat menyengat. Pada penelitian ini, untuk mengontrol suhu selama pencampuran, air pendingin pada suhu kamar dialirkan dengan debit rata-rata 100 mL/detik. Kecepatan putaran pengaduk optimum pada penelitian untuk sistem ini adalah 140 rpm. Apabila kecepatan pengaduk terlalu tinggi maka dapat menyebabkan timbulnya banyak busa. Sebaliknya jika terlalu lambat maka akan meningkatkan peluang terjadinya penggumpalan.

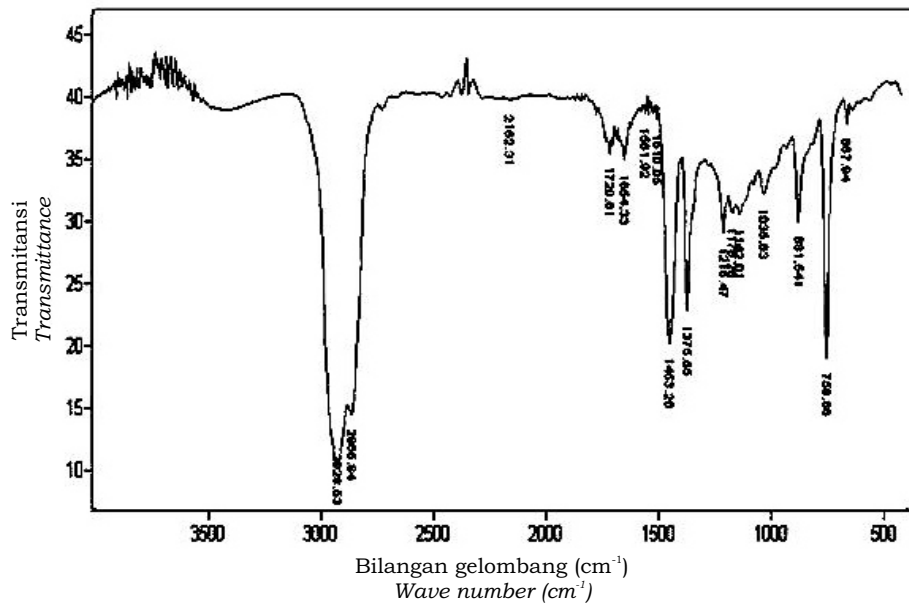
Ammonia dalam lateks yang bersifat basa selama pencampuran akan bereaksi dengan sebagian dari asam sulfat, oleh karena itu dalam penelitian ini kebutuhan asam sulfat sebagai katalis menjadi lebih banyak. Siklisasi dengan menggunakan $R = 1,1$ setelah melalui pemanasan selama 3 jam pada suhu 95°C ternyata belum berhasil menghasilkan serbuk padatan CNR. Produk yang dihasilkan masih berwarna coklat dan masih elastis. Sehingga dari penelitian ini dapat diketahui bahwa R minimum yang dapat menghasilkan CNR setelah pemanasan pada suhu 85°C dan 95°C selama 2 jam adalah 1,2.

Reaksi siklisasi adalah reaksi eksotermis, oleh karena itu perlu adanya kontrol suhu agar operasi menjadi lebih stabil. Pada awal reaksi siklisasi terjadi lonjakan kenaikan suhu akibat masih tingginya kecepatan reaksi siklisasi ditambah dengan adanya pemanasan. Karena sistem kontrol dalam *waterbath* adalah sistem kontrol *on/off*, lonjakan suhu ini masih dapat terjadi.

Hasil analisis dengan spektroskopi infra merah (FTIR) karet alam disajikan dalam Gambar 3, sedangkan untuk CNR disajikan dalam Gambar 4. Kedua gambar tersebut nampak mempunyai perbedaan. Pada karet alam, puncak pada 1620-1680 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan rangkap (C=C). Pada CNR puncak pada 1620-1680 cm^{-1} menjadi lebih landai, yang menunjukkan bahwa konsentrasi ikatan C=C menjadi lebih rendah. Dan pada CNR, puncak serapan pada 881 cm^{-1} terbentuk menunjukkan bahwa telah terjadi siklisasi.



Gambar 3. Spektrum infra merah karet alam
Figure 3. Infra red spectrum of natural rubber



Gambar 4. Spektrum infra merah CNR
Figure 4. Infra red spectrum of CNR

Hasil analisis bilangan iod sampel A85 menunjukkan bahwa bilangan iod sampel akan semakin turun seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Hal ini menandakan siklisasi telah terjadi yang ditandai dengan adanya penurunan bilangan iod sampel. Data penelitian berupa bilangan iod untuk setiap sampel disajikan dalam Tabel 2.

Secara teoritis jika rantai siklis yang terbentuk adalah monosiklis maka banyaknya sisa ikatan rangkap CNR adalah 50% dari ikatan rangkap total karet alam. Hal ini didasarkan atas terbentuknya satu ikatan siklis dari dua buah ikatan rangkap. Jika bilangan iod karet alam rata-rata dalam penelitian ini adalah 475 g I/100 g sampel, maka secara teoritis bilangan iod CNR adalah 237,5 g I/100 g sampel. Dari hasil analisis bilangan iod menunjukkan bahwa pada hasil akhir siklisasi, CNR mempunyai bilangan iod sekitar 200 g I/100 g sampel. Maka dapat disimpulkan bahwa di samping terbentuk ikatan monosiklik juga telah terbentuk ikatan polisiklik.

Menurut Rao dalam Lee *et al.*, (1963) hasil akhir dari siklisasi lateks karet alam ternyata mempunyai sisa ikatan rangkap atau bilangan iod sebesar 40% dari total ikatan rangkap atau bilangan iod karet alam. Akibatnya tren persamaan hubungan antara bilangan iod dengan lamanya reaksi ternyata asimtotis pada 0,4 kali bilangan iod karet atau 190 g I/100g sampel (karet). Jika dilakukan linierisasi terhadap data hasil penelitian maka akan diperoleh persamaan dengan kesalahan relatif yang cukup besar.

Penghitungan dengan metode numeris Runge Kutta ini membutuhkan data awal untuk semua komponen. Satu-satunya data yang diketahui konsentrasi monosiklis dan polisiklisnya adalah saat mulai pencampuran, yaitu konsentrasi ikatan rangkap $C=C(A)$ 475 gI/100 g sampel, sedangkan yang lain konsentrasinya adalah 0. Oleh karena itu untuk meminimalisasi kesalahan maka dilakukan ekstrapolasi data hasil penelitian guna mencari waktu pencampuran dan pemanasan awal ekuivalen dengan persamaan polinomial.

Tabel 2. Bilangan iod sampel selama siklisasi
Table 2. Iodine value of sample during cyclization

Waktu, menit <i>Duration, minutes</i>	Bilangan iod sampel, g I/100 g sampel <i>Iodine value of sample, g I/100 g of sample</i>					
	A85	B85	C85	A95	B95	C95
0	269,187	273,046	243,478	294,494	299,094	267,994
15	246,153	240,653	221,089	269,453	253,966	234,561
30	233,956	228,478	213,049	249,853	240,319	224,510
45	230,870	225,382	212,182	241,991	224,892	208,347
60	224,395	225,695	207,315	236,567	221,519	204,258
75	221,228	219,149	208,788	212,970	217,362	202,699
90	217,820	216,738	205,093	211,222	210,110	201,253
105	218,780	210,717	203,688	210,594	207,919	201,535
120	214,402	204,913	201,057	211,919	203,055	199,948

Penyelesaian dengan metode Runge Kutta untuk model pertama dimulai dengan kondisi awal $C_A(0) = 475 \text{ g I}/100 \text{ g sampel}$ atau bilangan iod karet alam. Nilai k_1 dan k_2 terlebih dahulu ditebak dan selanjutnya dicari nilai k_1 dan k_2 yang menghasilkan kesalahan relatif minimum. Berdasarkan model pertama diperoleh terdapat nilai k_1 yang semakin kecil dengan adanya kenaikan suhu. Hal ini tentunya berbeda dengan teori yang ada, oleh karena itu perlu dicari model yang lain yang menghasilkan nilai k yang sesuai dengan teori yang ada.

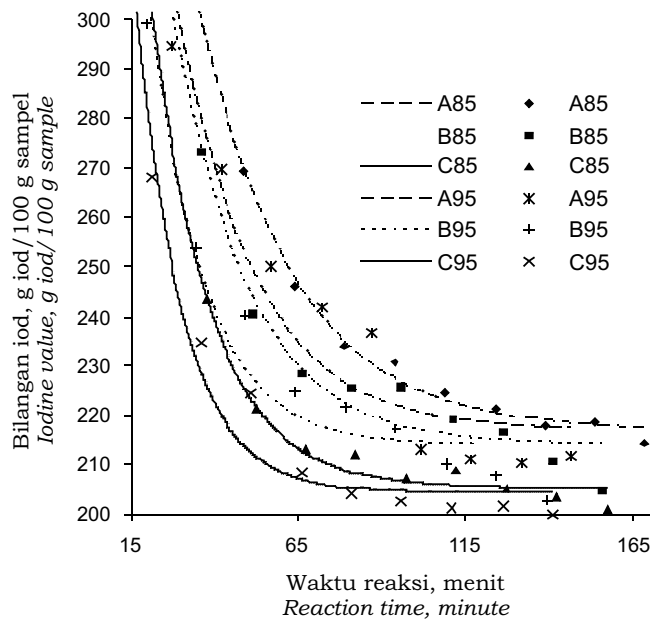
Model yang kedua adalah dengan mempertimbangkan semua tahapan yang ada. Penyelesaian dengan metode Runge Kutta dimulai dengan kondisi awal yang sama yaitu $C_A(0) = 475 \text{ g I}/100 \text{ g sampel}$ atau bilangan iod karet alam. Masalah muncul ketika perhitungan tersebut dilakukan, dengan adanya 5 variabel yang dicari yaitu k_1 sampai k_5 , maka hasil perhitungannya menjadi sangat bervariasi atau

dengan kata lain akan diperoleh beberapa pasang k_1 sampai k_5 yang besarnya berbeda-beda tergantung pada angka tebakan awalnya. Nilai kesalahan relatif yang terkecil di antara beberapa pasangan hasil perhitungan tersebut tidak menjamin bahwa nilai tersebut adalah yang paling mendekati kondisi sebenarnya. Hasil tersebut kemudian masih perlu diuji sesuai dengan teori yang ada agar kesalahannya menjadi minimum.

Secara teori adanya kenaikan konsentrasi H^+ maka kecepatan reaksi protonasi akan menjadi naik. Nilai k_1 dilihat dari persamaannya (Persamaan 6) adalah tetapan kecepatan reaksi keseluruhan yang merupakan gabungan antara konsentrasi H^+ (yang besarnya tetap) dan tetapan kecepatan reaksi. Menurut teori Arrhenius, adanya kenaikan suhu maka nilai k_1 sampai k_5 akan menjadi naik seiring dengan kenaikan suhu. Hasil perhitungan numeris setiap sampel disajikan dalam Tabel 3 dan Gambar 5.

Tabel 3. Hasil perhitungan k_1 sampai k_5 dan kesalahan relatif
 Table 3. Calculation result of k_1 to k_5 and relative error

Nilai Value	Sampel Sample					
	A85 R=1,2 85°C	B85 R=1,3 85°C	C85 R=1,4 85°C	A95 R=1,2 95°C	B95 R=1,3 95°C	C95 R=1,4 95°C
k_1	0,0154	0,0193	0,0230	0,0188	0,0259	0,0285
k_2	0,0538	0,0592	0,0628	0,0639	0,0700	0,0835
k_3	0	0	0	0	0	0
k_4	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$	$9,11 \cdot 10^{-5}$	$3,85 \cdot 10^{-5}$	$6,50 \cdot 10^{-5}$	$13,40 \cdot 10^{-5}$
k_5	0	0	0	0	0	0
Kesalahan relatif % Relative error %	0,5820	1,5429	0,7837	3,2976	2,4221	1,8563



Gambar 5. Grafik bilangan iod setiap sampel dari data dan simulasi
 Figure 5. Graphic of iodine value of each sample, data and simulation

Reaksi deprotonasi (Persamaan 8 dan 10) adalah reaksi pelepasan H^+ dan kemudian akan terbentuk ikatan rangkap $C=C$ kembali. Jika dilihat dari hasil pengolahan data yang ada terlihat bahwa nilai k_3 dan k_5 adalah sangat kecil atau mendekati 0. Ini artinya selama reaksi siklisasi tidak terbentuk ikatan monosiklis dan polisiklis yang sudah stabil, melainkan masih dalam bentuk M^+ dan P^+ . Hal ini karena begitu ikatan $C=C$ terbentuk melalui reaksi deprotonasi, ikatan tersebut akan segera mengalami reaksi protonasi kembali, mengingat konsentrasi H^+ dalam fase karet masih cukup besar dan selalu tetap karena berkesetimbangan dengan konsentrasi H^+ dalam serum. Oleh karena itu dalam kasus ini selama reaksi siklisasi, nilai k_3 dan k_5 dapat dianggap sama dengan 0. Reaksi

deprotonasi ini akan terjadi pada saat reaksi siklisasi telah selesai yaitu pada saat proses pengenceran, flokulasi, pencucian dan netralisasi. Dengan berkurangnya konsentrasi H^+ dalam serum akibat proses tersebut maka berdasarkan prinsip kesetimbangan akan diikuti dengan berkurangnya konsentrasi H^+ dalam fase padatan karet. Selanjutnya sisa HA^+ , M^+ dan P^+ akan membentuk struktur yang lebih stabil dengan cara melepaskan ion H^+ .

Akibat tidak terjadi reaksi deprotonasi selama siklisasi maka dalam sampel akan didapatkan A, HA^+ , M^+ dan P^+ saja. Bilangan iod total menunjukkan jumlah bilangan iod total dari keempat komponen tersebut. HA^+ , M^+ dan P^+ tidak memiliki ikatan rangkap $C=C$, tetapi ion-ion tersebut pada saat analisis

sudah melepaskan H^+ dan menjadi A, M dan P yang masing-masing memiliki sebuah ikatan rangkap $C=C$. Jadi konsentrasi M dan P pada saat analisis akan sama dengan konsentrasi M^+ dan P^+ pada saat pengambilan sampel.

Secara umum terdapat tren bahwa k_2 lebih besar daripada k_4 . Hal ini berarti kecepatan pembentukan M^+ akan lebih besar daripada pembentukan P^+ . Hal ini karena adanya *steric hindrance* adanya halangan ruang. Struktur kimia M^+ yang lebih kompleks (sudah berupa ikatan siklis) daripada HA^+ , sehingga HA^+ lebih terbuka dan lebih leluasa dalam bergerak. Akibatnya kemungkinan untuk menemukan ikatan rangkap di semua sisinya guna transfer H^+ akan menjadi lebih besar dan lebih cepat daripada P^+ .

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa dengan bertambahnya R terbukti nilai k_1 semakin besar. Namun bertambahnya R ternyata juga diikuti dengan kenaikan k_2 dan k_4 . Padahal secara teoritis, nilai k_2 dan k_4 tidak dipengaruhi oleh konsentrasi H^+ . Hal ini mungkin disebabkan oleh tingkat akurasi data yang kurang sempurna, mengingat data yang diperoleh merupakan data sekunder akibat keterbatasan dalam metode

analisis ada. Data yang diperoleh adalah data bilangan iod total tanpa diketahui secara pasti rincian masing-masing komponen.

Hasil penelitian menunjukkan untuk R yang sama, nilai semua k pada suhu $95^\circ C$ lebih besar daripada nilai semua k pada suhu $85^\circ C$. Dengan adanya kenaikan suhu, sistem akan mendapatkan tambahan energi yang lebih besar. Penambahan energi ini akan menyebabkan gerakan molekul-molekul dalam sistem akan semakin kuat sehingga akan menghasilkan tumbukan efektif. Penambahan energi ini juga akan menyebabkan molekul-molekul memiliki energi yang lebih besar daripada energi aktifasinya. Meskipun dengan kenaikan suhu akan cenderung meningkatkan kecepatan reaksi pembentukan ikatan siklis, tetap saja ada hal yang lain yang perlu diperhatikan yaitu suhu reaksi harus berada di bawah $120^\circ C$.

Berdasarkan hasil penelitian, nilai k dipengaruhi oleh konsentrasi H^+ dan suhu reaksi sesuai dengan Persamaan Arrhenius. Apabila kedua variabel tersebut digabungkan dalam sebuah persamaan maka akan diperoleh persamaan hubungan antara k_1 , k_2 dan k_4 , dengan C_{H^+} dan suhu (T) sebagai berikut:

$$k_1 = 4,232 \cdot 10^{-4} C_{H^+}^{4,5545} \exp(-3127,6/T), \text{ menit}^{-1} \dots\dots\dots (19),$$

$$k_2 = 124,8609 \exp(-2744,6/T), \text{ 100 g sampel/g I.menit} \dots\dots\dots (20),$$

$$k_4 = 3,1062 \exp(-3940,6/T), \text{ 100 g sampel/g I.menit} \dots\dots\dots (21),$$

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa model yang diajukan (model kedua) dapat digunakan untuk menentukan konstanta kecepatan reaksi siklisasi dengan kesalahan relatif terbesar 3,3 %. Persamaan hubungan antara k dengan C_{H^+} dan T adalah $k_1 = 4,232 \cdot 10^{-4} C_{H^+}^{4,5545} \exp(-3127,6/T)$, menit^{-1} , $k_2 = 124,8609 \exp(-2744,6/T)$, 100 g sampel/g I.menit dan $k_4 = 3,1062 \exp(-3940,6/T)$, 100 g sampel/g I.menit. Konstanta kecepatan reaksi deprotonasi (k_3 dan k_5) besarnya sama dengan 0, atau selama siklisasi bisa dikatakan tidak terjadi reaksi deprotonasi. Konstanta kecepatan reaksi protonasi (k_1) akan semakin besar dengan kenaikan rasio massa asam sulfat terhadap massa lateks. Sedangkan k_2 dan k_4 besarnya akan tetap dengan kenaikan rasio massa asam sulfat terhadap massa lateks.

Saran selanjutnya adalah perlu dilakukan penelitian dengan metode kontinyu dalam skala yang lebih besar. Dengan metode kontinyu maka akan dapat dilakukan penghematan energi karena energi panas yang dihasilkan selama pencampuran asam sulfat langsung dapat digunakan untuk menjaga suhu sistem tetap stabil pada suhu reaksi siklisasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada PHK B Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada yang telah mendanai penelitian ini hingga selesai.

DAFTAR PUSTAKA

- Alfa, A. A. 2006. Laporan Akhir Perakitan Teknologi Produksi Karet Alam Siklis dan Karet Akrilat dari Lateks untuk Bahan Perekat dan Barang Jadi Karet. Balai Penelitian Teknologi Karet. Bogor.
- Billiau, J. L. 1953. Cyclized Rubber Its Preparation and Properties. Yayasan Badan Penyelidikan Karet Indonesia, Indonesian Rubber Reseach Institute. Bogor.
- Blow, C. M. 1952. *Rubber Development*, Volume 5. The British Rubber Development Board. London.
- Griffin, R. C. 1955. *Technical Methodes of Analysis*. 2th-ed., Mc Graw Hill Book Company Inc., New York.
- Lee. D. F., J. Scanlan and W.F. Watson. 1963. The Cyclization of Natural Rubber. *Proceedings of the Royal Society of London*. The Royal Society, London.
- Riyajan. S., J.T. Sakdapipanich, and Salaya. 2006. Kinetic of Cationic Cyclization In Deproteinized Natural Rubber Latex by Using A Novel Catalyst. *www.plastverarbeiter.de* diakses pada tanggal 15 Mei 2008.