

STUDI PENGARUH PENGGUNAAN *PLASTICIZER* DARI MINYAK JELANTAH EPOKSI TERHADAP KINETIKA VULKANISASI KARET

Effect of Plasticizer of Epoxidized Used Cooking Oil on Rubber Vulcanization Kinetics

Pani SATWIKANITYA^{1*}, Andri SAPUTRA¹, Muh Wahyu SYA'BANI¹, Wisnu PAMBUDI¹, dan Mertza Fitra AGUSTIAN¹

¹Program Studi Teknologi Pengolahan Karet dan Plastik, Politeknik ATK Yogyakarta.
Jalan Ateka, Bangunharjo, Sewon, Bantul, 55187 Yogyakarta
*email: pani.satwikanitya@atk.ac.id

Diterima: 18 Januari 2023 / Disetujui: 22 Februari 2023

Abstract

Unmanaged used cooking oil has a negative impact to the environment. Used cooking oil containing unsaturated fatty acids can be used as a raw material for making epoxy oil and has the potential as a rubber compound plasticizer. This study aims to study the kinetics of rubber vulcanization using epoxidized used cooking oil. Synthesis of epoxy oil was performed using a batch-scale reflux method at 60 °C and time variations of 4, 6, and 8 hours. The epoxy oil formed is used as a plasticizer in rubber compounds. The kinetics of rubber vulcanization was studied using 1st order, 2nd order, and Deng-Isayev reaction model. The results showed that the Deng-Isayev model could provide the best approach to the rubber vulcanization kinetics using epoxidized used cooking oil plasticizers, compared to the other two models. Activation energy of rubber using epoxidized used cooking oil plasticizers was higher (158-200 kJ/mol) than rubber containing commercial plasticizers (63-87 kJ/mol) such as epoxidized soybean oil (ESO) and paraffinic oil (PO). However, the rubber compound using epoxidized used cooking oil plasticizers which was epoxidized for 6 hours (MJE 6) produced the highest torque and k values ($M_H = 18,39$ kg.cm dan $k = 1,51 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) compared to other formulations. The vulcanizing agent can be better distributed in the rubber compound,

more cross-links are formed and the vulcanization rate is faster because its higher oxirane number leads more reactive compound.

Keywords : epoxy; kinetics; plasticizer; rubber vulcanization; used cooking oil

Abstrak

Limbah minyak jelantah yang tidak dikelola dengan baik berdampak negatif terhadap lingkungan. Minyak jelantah yang mengandung asam lemak tak jenuh dapat dijadikan bahan baku pembuatan minyak epoksi dan berpotensi sebagai *plasticizer* komponen karet. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika vulkanisasi karet menggunakan *plasticizer* minyak jelantah epoksi. Sintesis minyak epoksi dilakukan dengan metode refluks skala *batch* pada suhu 60°C dan variasi waktu 4, 6, dan 8 jam. Minyak epoksi yang terbentuk digunakan sebagai *plasticizer* pada komponen karet. Kinetika vulkanisasi karet dipelajari menggunakan pendekatan model reaksi orde 1, orde 2, dan Deng-Isayev. Hasil penelitian menunjukkan bahwa model Deng-Isayev dapat memberikan pendekatan yang paling baik terhadap kinetika vulkanisasi karet menggunakan minyak jelantah epoksi, dibandingkan dengan kedua model yang lain. Energi aktivasi karet dengan *plasticizer* minyak jelantah epoksi

(158-200 kJ/mol) lebih tinggi dibanding menggunakan *plasticizer* komersial (63–87 kJ/mol), seperti *epoxidized soybean oil* (ESO) dan *paraffinic oil* (PO). Namun, kompon dengan *plasticizer* minyak jelantah yang diepoksidasi selama 6 jam (MJE 6) menghasilkan nilai torsi dan k tertinggi ($M_H = 18,39 \text{ kg.cm}$ dan $k = 1,51 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) dibandingkan formulasi lainnya. Bahan pemvulkanisasi dapat terdistribusi di dalam kompon karet dengan lebih baik, ikatan silang yang terbentuk cukup banyak dan kecepatan vulkanisasi tinggi karena memiliki bilangan oksiran yang lebih besar, sehingga kompon lebih reaktif.

Kata kunci : epoksi; kinetika; minyak jelantah; *plasticizer*; vulkanisasi karet

PENDAHULUAN

Minyak goreng merupakan salah satu kebutuhan pokok karena makanan yang digoreng lebih disukai masyarakat Indonesia. Berdasarkan data Badan Pusat Statistik periode 2018-2021, konsumsi minyak goreng mengalami peningkatan setiap tahun (Badan Pusat Statistik, 2022), seperti terlihat pada Tabel 1. Sisa minyak dalam proses penggorengan atau minyak jelantah biasanya langsung dibuang. Hal ini menyebabkan akumulasi limbah minyak jelantah yang dihasilkan dari setiap rumah tangga. Jika tidak dikelola dengan baik dapat mengakibatkan dampak yang membahayakan lingkungan.

Tabel 1. Rata-rata konsumsi minyak goreng perkapita sebulan
Table 1. Monthly average consumption of frying oil per capita

Tahun Year	2018	2019	2020	2021
Konsumsi (liter) Consumption (liter)	0,893	0,906	0,938	1,009

Sumber: Badan Pusat Statistik, 2022

Pemanfaatan minyak jelantah banyak digunakan sebagai bahan dasar dalam pembuatan sabun (Damayanti & Supriyatin, 2021). Minyak jelantah juga dapat ditingkatkan nilai ekonomisnya sebagai bahan baku lilin aromaterapi (Inayati & Dhanti, 2021) dan sebagai bahan bakar (Syam et al., 2018). Selain itu, minyak jelantah berpotensi digunakan sebagai bahan baku pembuatan minyak epoksi.

Minyak jelantah memiliki komposisi asam lemak tak jenuh sebesar 43,20%. Asam lemak tak jenuh tersebut berupa palmitoleat, erucat, oktadekanoat, asam linoleaidik, linoleat, dan linolenat (Hutasoit & Hartutik, 2022). Asam lemak tak jenuh yang cukup tinggi pada minyak jelantah dapat digunakan sebagai *plasticizer* untuk kompon karet. Penambahan *plasticizer* dapat menurunkan viskositas karet sehingga karet menjadi lebih plastis serta membuat pencampuran bahan aditif (*filler*, *vulcanizing agent*, *accelerator*, dan

sebagainya) ke dalam kompon karet menjadi lebih mudah.

Plasticizer yang banyak digunakan dalam kompon karet berasal dari kelompok produk *petroleum oil* (minyak bumi) yaitu jenis minyak mineral seperti parafinik, naftenik, dan aromatik. Dengan memperhatikan jumlah cadangan minyak bumi yang semakin menurun dan juga isu lingkungan, iritasi, korosif, dan karsinogenik yang ditimbulkan oleh *plasticizer* dari minyak bumi tersebut (Herminiwati et al., 2004), maka dikembangkan *plasticizer* alternatif dari bahan yang ramah lingkungan yang bersumber dari minyak nabati (Jia et al., 2018). *Plasticizer* tersebut diperoleh melalui proses epoksidasi minyak nabati menggunakan metode refluks.

Pemanfaatan minyak jelantah sebagai bahan baku pembuatan minyak epoksi dilakukan menggunakan heksana sebagai pelarut, hidrogen peroksida, asam

asetat glasial dan asam sulfat sebagai katalisnya (Listiana et al., 2017). Berbeda dengan penelitian terdahulu, katalis yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah asam asetat glasial dan resin amberlit IR-120.

Informasi parameter kinetika reaksi vulkanisasi karet dengan *plasticizer* minyak nabati sangat terbatas. Beberapa penelitian telah mempelajari kinetika vulkanisasi karet menggunakan pendekatan model reaksi orde 1 (Yuniari et al., 2016), model Kamal-Sorour (Indrajati & Sholeh, 2014), model Bera (Balaban et al., 2021), model Claxton-Liska dan Deng-Isayev (Khang & Ariff, 2012). Penggunaan *plasticizer* memengaruhi proses vulkanisasi (Zanchet et al., 2016; Syamin et al., 2017; Jayewardhana et al., 2009; Raju et al., 2007; Dasgupta et al., 2007). Pada penelitian ini akan dipelajari kinetika reaksi vulkanisasi karet dengan *plasticizer* minyak jelantah epoksi berdasarkan parameter kinetika (laju) reaksi vulkanisasi karet, meliputi konstanta laju reaksi, orde reaksi, dan energi aktivasi dengan beberapa jenis *plasticizer* menggunakan pendekatan model reaksi orde 1, orde 2, dan Deng-Isayev berdasar data *output moving die rheometer* (MDR).

BAHAN DAN METODE

Bahan, Alat, dan Tempat Penelitian

Bahan yang digunakan untuk mensintesis minyak jelantah epoksi antara lain minyak jelantah yang diperoleh dari masyarakat di lingkungan Politeknik ATK Yogyakarta, n-Heksana 98,5% No. CAS 110-54-3 (Merck), resin amberlit IR-120, asam asetat glasial 99,8% No. CAS 64-19-7 (Merck), hidrogen peroksida 30% No. CAS 7722-84-1 (Merck), dan akuades. Bahan yang digunakan untuk pembuatan komponen karet antara lain *Standard Indonesian Rubber 20* (SIR 20), *Styrene-Butadiene*

Rubber (SBR) Indopol, *Butadiene Rubber* (BR), silika dioksida, *carbon black*, sulfur, 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ), *n-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide* (CBS), 1,3-diphenylguanidine (DPG), asam stearat, ZnO (zinc oxide), *paraffinic oil*, minyak kedelai epoksi, dan minyak jelantah epoksi.

Peralatan yang digunakan yaitu alat refluks meliputi labu leher tiga yang dilengkapi kolom kondensor, termometer, pengaduk magnetik sekaligus pemanas, neraca analitik, corong pemisah atau alat sentrifugasi, gelas beker, erlenmeyer, bulpet, pipet ukur, sendok sungsung, mesin *two-roll mill*, dan *moving die rheometer* (MDR).

Penelitian ini dilakukan di Workshop Karet dan Laboratorium Kimia Politeknik ATK Yogyakarta Kampus 1 selama enam bulan dari Maret hingga September 2022.

Pembuatan Minyak Epoksi dan Karet Vulkanisat

Minyak goreng 100 gram dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan ditambahkan n-heksana 20 gram, asam asetat glasial (15,5 ml), dan resin amberlit IR-120 sebanyak 3,15 gram. Campuran dipanaskan hingga mencapai suhu 50°C dan ditambahkan hidrogen peroksida 56 ml. Selama penambahan hidrogen peroksida, suhu campuran dipertahankan pada 50°C. Kemudian campuran direfluks selama waktu tertentu (4, 6, dan 8 jam) pada suhu 60°C. Minyak epoksi dipisahkan dari impuritasnya dengan menggunakan alat sentrifugasi.

Bahan kompon karet ditimbang sesuai dengan rancangan formulasi kompon yang tertera pada Tabel 2. Jumlah dari setiap bahan dalam formulasi dinyatakan dalam *phr* (*per hundred rubber*).

Tabel 2. Formulasi kompon karet
 Table 2. Rubber compound formula

Bahan <i>Materials</i>	Formulasi <i>Formula (phr)</i>		
	1	2	3
SIR 20	35	35	35
SBR INDOPOL	35	35	35
BR	30	30	30
ZnO	3	3	3
Asam stearat	2	2	2
Silika dioksida	40	40	40
<i>Carbon black</i>	15	15	15
Minyak jelantah epoksi	5	-	-
<i>Paraffinic oil</i>	-	5	-
Minyak kedelai epoksi	-	-	5
TMQ	2	2	2
CBS	1,5	1,5	1,5
DPG	0,5	0,5	0,5
Sulfur	1,8	1,8	1,8

Karet SIR 20, SBR INDOPOL, dan BR dimastikasi selama 10-15 menit menggunakan mesin giling terbuka (*two-roll open mill*) hingga karet lunak. Kemudian karet yang telah lunak ditambahkan silika dioksida dan *carbon black* sedikit demi sedikit dan diselingi dengan penambahan *plasticizer*. Lembaran karet yang ada pada dinding roll disobek dan digulung di beberapa sisi agar dispersi dan distribusi bahan aditif lebih optimal pada lembaran karet. Kemudian ditambahkan ZnO, asam stearat, dan TMQ sedikit demi sedikit sambil digiling hingga tercampur homogen. Selanjutnya, lembaran karet yang ada pada dinding roll disobek dan digulung kembali di beberapa sisi agar dispersi dan distribusi bahan aditif lebih optimal pada lembaran karet. Setelah itu ditambahkan CBS, DPG, dan sulfur sedikit demi sedikit sambil lembar karet terus digiling, disobek, dan digulung kembali pada mesin *two-roll mill* hingga diperoleh kompon karet yang homogen. Selama proses *komponding* suhu dijaga tidak lebih dari 80°C untuk menghindari terjadinya *scorching* (*masak dini*). Lalu, kompon karet didiamkan/didinginkan pada suhu ruang.

Penamaan kompon karet dilakukan berdasarkan jenis *plasticizer* yang digunakan, yaitu minyak jelantah epoksi (MJE), *epoxidized soybean oil* (ESO), dan *paraffinic oil* (PO). Notasi juga disesuaikan dengan variasi waktu epoksidasi pada sintesis minyak epoksi, misalnya MJE 4 merupakan kompon dengan *plasticizer* minyak jelantah yang diepoksidasi selama 4 jam.

Uji Rheologi

Kompon karet dilakukan uji rheologi untuk mempelajari kinetika vulkanisasi karet masing-masing formulasi. Data eksperimen berupa hubungan antara torsi dengan waktu diperoleh berdasarkan data *output M-2000AN Moving Die Rheometer* (MDR) *Gotech Testing Machines Inc.* pada suhu 150°C, 160°C, dan 170°C. Pencatatan data torsi sebagai fungsi waktu dilakukan secara otomatis setiap 0,6 detik. Pengujian dilakukan sesuai ASTM-D5289. *Moving die rheometer* (MDR) menggunakan ruang tertutup dalam pengukuran respon viskoelastik kompon selama proses vulkanisasi, sehingga meminimalisir

terjadinya *scorching* oksidatif dan mendekati kondisi saat proses pencetakan (Leroy et al., 2013). Data eksperimen pada masing-masing suhu meliputi torsi pada waktu t (M_t), torsi minimum (M_L), torsi maksimum (M_H), waktu *scorch* (t_{s2}) dan waktu vulkanisasi optimum (t_{c90}). Data tersebut digunakan untuk menghitung parameter kinetika vulkanisasi, seperti konstanta laju reaksi dan energi aktivasi.

Pencocokan Model Kinetika

Kinetika vulkanisasi dipelajari dengan pendekatan model reaksi orde 1, orde 2, dan Deng-Isayev berdasarkan data *output moving die rheometer* (MDR). Data MDR diolah untuk mendapatkan α eksperimen (α_e) menggunakan persamaan (1), dengan M_t , M_L , dan M_H secara berturut-turut merupakan torsi pada waktu t , torsi minimum, dan torsi maksimum (Khang & Ariff, 2012):

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \tag{1}$$

Model reaksi orde 1 dan orde 2 dinyatakan dalam persamaan (2) dan (3), dengan k , C_s , dan C_{s0} secara berturut-turut

merupakan konstanta laju reaksi, konsentrasi sulfur saat t , dan konsentrasi sulfur awal:

$$\ln \frac{C_s}{C_{s0}} = - kt \tag{2}$$

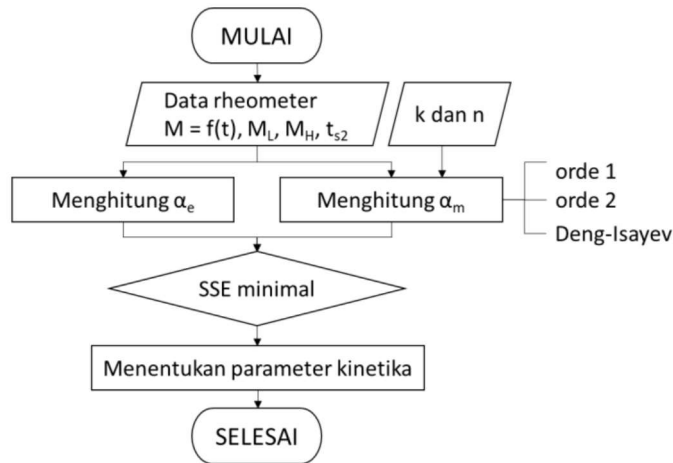
$$\frac{1}{C_s} - \frac{1}{C_{s0}} = - kt \tag{3}$$

Berdasarkan data torsi dari rheometer, persamaan (2) dan (3) dapat dianalogikan dengan persamaan (4) dan (5):

$$\ln (M_H - M_t) = - kt + \ln (M_H - M_L) \tag{4}$$

$$\frac{1}{M_H - M_t} = - kt + \frac{1}{M_H - M_L} \tag{5}$$

Pada pendekatan model reaksi orde 1 dan orde 2, konstanta laju reaksi (k) diperoleh dari nilai *slope* kurva hubungan antara konsentrasi sulfur akhir dengan waktu. Sedangkan pada pendekatan model Deng-Isayev, parameter vulkanisasi (k dan n) ditentukan menggunakan optimasi *multivariable* dengan *tools Solver* pada aplikasi *Microsoft Excel*. Orde reaksi (n) pada model Deng-Isayev diasumsikan tidak berubah terhadap suhu (Khang & Ariff, 2012). Alur penentuan model kinetika disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Penentuan model kinetika
Figure 1. Determining the kinetic model

Model kinetika yang disusun oleh Deng-Isayev menyatakan derajat *curing* (α) pada proses isothermal sebagai berikut, dengan k , t_{s2} , dan n secara berturut-turut adalah konstanta laju reaksi, waktu *scorch*, dan orde reaksi (Khang & Ariff, 2012):

$$\alpha = \frac{k(t - t_{s2})^n}{1 + k(t - t_{s2})^n} \quad (6)$$

Derajat *curing* (α) atau konversi pada reaksi orde 1 dan orde 2 dapat dideskripsikan menurut persamaan (7) dan (8) (Levenspiel, 1999):

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \quad (7)$$

$$\alpha = 1 - \frac{1}{1 + kC_{S0}t} \quad (8)$$

Kinetika vulkanisasi dapat digunakan untuk memprediksi waktu vulkanisasi optimum menggunakan model kinetika berdasarkan hasil eksperimen. Pada penelitian ini, nilai M_t digunakan pada rentang 0-100% vulkanisasi. Data eksperimen berupa nilai torsi yang merupakan fungsi waktu diolah untuk memperoleh nilai α eksperimen (α_e) dengan persamaan (1). Selanjutnya, data eksperimen dideskripsikan menggunakan pendekatan model reaksi orde 1, orde 2, dan Deng-Isayev. Pada model reaksi orde 1 dan orde 2, nilai k diperoleh dari *slope* kurva hubungan antara konsentrasi sulfur akhir dengan waktu. Nilai α model reaksi orde 1 dan orde 2 dihitung menggunakan persamaan (5) dan (9). Model Deng-Isayev mengoptimasi 2 parameter vulkanisasi pada persamaan (1), yaitu k dan n menggunakan *tools Solver* pada *Microsoft Excel*. Kemudian, nilai α_e dibandingkan dengan α masing-masing model, sehingga dapat ditentukan model kinetika yang paling mendekati data eksperimen.

Konstanta laju reaksi (k) pada berbagai suhu kemudian digunakan untuk menghitung energi aktivasi (E_a) dan faktor kecepatan reaksi (A) menggunakan persamaan Arrhenius dengan regresi linier:

$$\ln k = - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (9)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

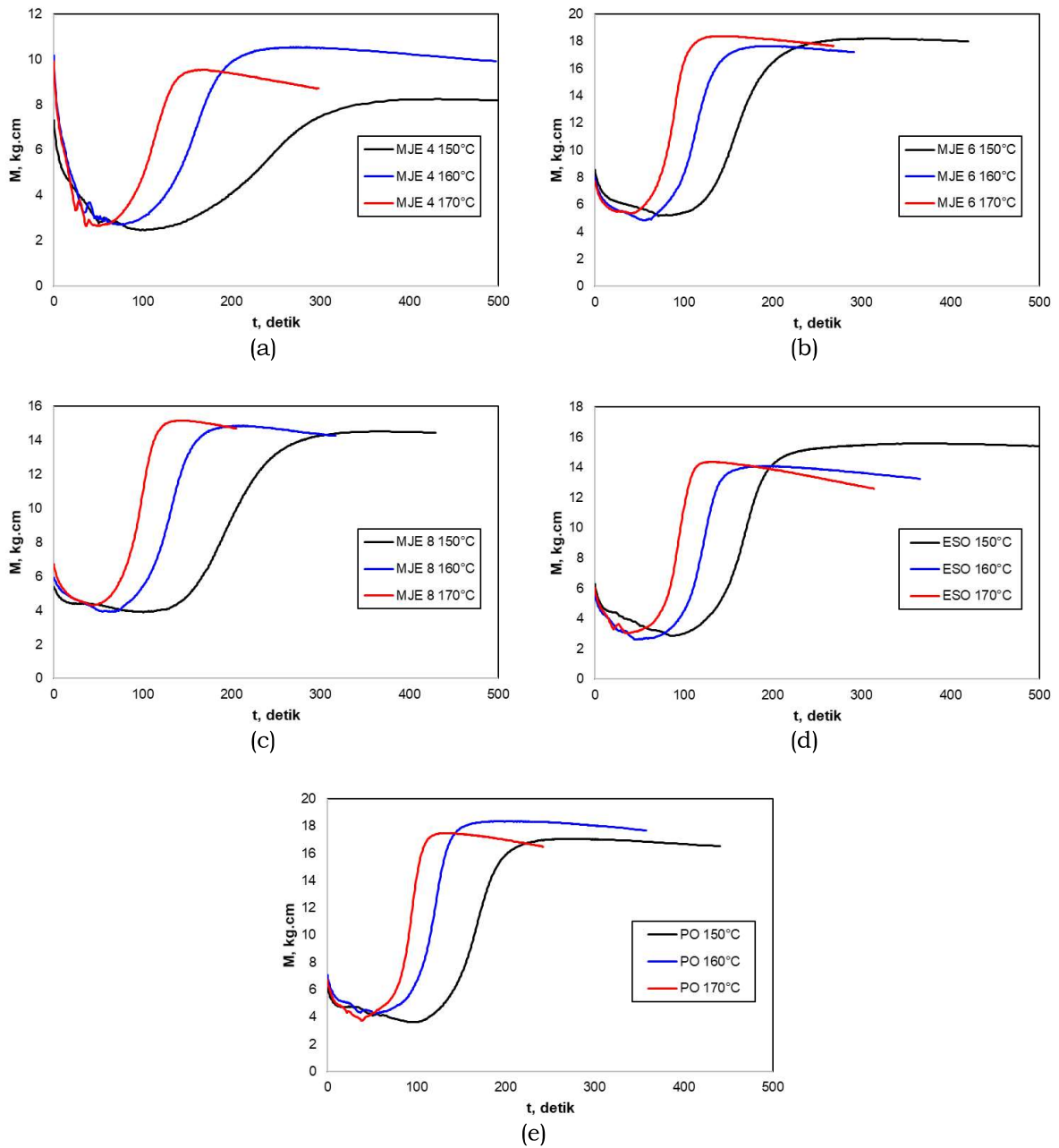
Moving die rheometer (MDR) digunakan untuk memperoleh data eksperimen berupa kurva hubungan antara torsi terhadap waktu pada suhu 150°C, 160°C, dan 170°C. Pencocokan data eksperimen dengan model kinetika dilakukan menggunakan bantuan aplikasi *Microsoft Excel*. Aplikasi tersebut memungkinkan untuk mengolah data *output* rheometer, menguji pengaruh nilai parameter kinetika, memvisualisasikan pengaruh suhu terhadap parameter kinetika, dan menentukan nilai persamaan Arrhenius pada proses *curing*.

Kurva Rheometer

Gambar 2 merupakan kurva rheometer berdasarkan hasil uji rheologi kompon karet menggunakan berbagai jenis *plasticizer* pada suhu vulkanisasi 150°C, 160°C, dan 170°C. Kurva vulkanisasi terdiri atas tiga tahap, yaitu induksi, *curing*, dan reversi (Leroy et al., 2013). Tahap induksi saat waktu *scorch* (t_{s2}) merupakan tahap awal terjadinya ikatan silang yang ditandai dengan kenaikan torsi. Semakin tinggi suhu vulkanisasi, t_{s2} semakin turun, reaksi vulkanisasi berlangsung lebih cepat. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang sudah pernah dilakukan (Yuniari et al., 2016). Selanjutnya, pada tahap *curing* terjadi proses pembentukan ikatan silang hingga diperoleh torsi maksimum (M_{it}). Semakin tinggi suhu vulkanisasi, t_{c90} semakin rendah. Penurunan t_{c90} dengan meningkatnya suhu merupakan karakteristik reaksi endotermik pada proses vulkanisasi karet (Allahbakhsh et al., 2013). Pada suhu tinggi, pergerakan molekul meningkat, sehingga reaksi pembentukan ikatan silang berjalan lebih cepat (Indrajati & Sholeh, 2014). Tahap terakhir yaitu reversi dipengaruhi oleh jenis karet, bahan aditif, dan suhu vulkanisasi (Yuniari et al., 2016). Reversi terjadi karena adanya pemutusan ikatan polisulfida pada suhu tinggi menjadi ikatan monosulfida dan disulfida yang lebih stabil (Leroy et al., 2013). Penyebab lain adalah perubahan isomer cis menjadi isomer

trans pada karet alam di suhu tinggi (Ahmadi & Shojaei, 2013). Penggunaan akselerator seperti *zinc diethyl dithiocarbamate* (ZDEC)

juga memengaruhi terjadinya reversi (Indrajati & Sholeh, 2014).



Gambar 2. Kurva rheometer a. MJE 4, b. MJE 6, c. MJE 8, d. ESO, dan e. PO
 Figure 2. Rheometer curve a. MJE 4, b. MJE 6, c. MJE 8, d. ESO, and e. PO

Hasil uji rheologi pada suhu vulkanisasi 150°C, 160°C, dan 170°C disajikan dalam Tabel 3. Berdasarkan uji rheologi diperoleh data karakteristik vulkanisasi, yaitu torsi minimum (M_L), torsi maksimum (M_H), delta torsi (ΔM), waktu scorch (t_{s2}), dan waktu vulkanisasi optimum (t_{c90}). Kenaikan suhu vulkanisasi memengaruhi nilai M_L , M_H , ΔM , t_{s2} , dan t_{c90} . Semakin tinggi suhu vulkanisasi, t_{s2} dan t_{c90} makin turun. Demikian pula, jenis

plasticizer yang berbeda dalam formulasi kompon karet akan memberikan nilai M_L , M_H , ΔM , t_{s2} , dan t_{c90} yang berbeda. Pada suhu yang sama, penggunaan minyak jelantah yang diepoksidasi dengan waktu lebih lama pada kompon karet menghasilkan t_{s2} dan t_{c90} yang lebih rendah serta peningkatan M_L , M_H , dan ΔM . Berdasarkan Tabel 3 diketahui bahwa MJE 6 mempunyai karakteristik vulkanisasi hampir sama dengan kompon yang menggunakan *plasticizer* komersial (ESO dan PO).

Tabel 3. Hasil uji rheologi
Table 3. Rheological test results

Karakteristik Vulkanisasi <i>Vulcanization characteristics</i>	Kompon <i>Compound</i>				
	MJE 4	MJE 6	MJE 8	ESO	PO
Suhu Vulkanisasi, 150°C <i>Vulcanization temperature, 150°C</i>					
M_L , kg.cm	2,46	5,17	3,90	2,84	3,60
M_H , kg.cm	8,25	18,20	14,53	15,58	17,06
ΔM , kg.cm	5,79	13,03	10,63	12,74	13,46
t_{s2} , min:sec	3:40	2:16	2:49	2:21	2:21
t_{c90} , min:sec	5:11	3:29	4:18	3:22	3:18
Suhu Vulkanisasi, 160°C <i>Vulcanization temperature, 160°C</i>					
M_L , kg.cm	2,71	4,82	3,91	2,62	4,23
M_H , kg.cm	10,53	17,65	14,85	14,08	18,36
ΔM , kg.cm	7,82	12,83	10,94	11,46	14,13
t_{s2} , min:sec	2:21	1:32	1:49	1:44	1:40
t_{c90} , min:sec	3:16	2:20	2:38	2:20	2:18
Suhu Vulkanisasi, 170°C <i>Vulcanization temperature, 170°C</i>					
M_L , kg.cm	2,66	5,36	4,30	3,02	3,75
M_H , kg.cm	9,54	18,39	15,18	14,37	17,48
ΔM , kg.cm	6,88	13,03	10,88	11,35	13,73
t_{s2} , min:sec	1:41	1:11	1:22	1:21	1:17
t_{c90} , min:sec	2:14	1:44	1:53	1:48	1:46

M_L = torsi minimum; M_H = torsi maksimum; ΔM = delta torsi;
 t_{s2} = waktu scorch; t_{c90} = waktu vulkanisasi optimum

Nilai torsi selama terjadinya proses vulkanisasi dipengaruhi oleh formulasi kompon karet dan suhu vulkanisasi. Formulasi kompon karet meliputi variasi jenis dan komposisi karet serta bahan aditif yang digunakan akan memberikan nilai torsi yang berbeda-beda (Yuniari et al., 2016). Kompon dengan formulasi menggunakan *plasticizer* minyak jelantah yang diepoksidasi selama 6 jam dan 8 jam (MJE 6 dan MJE 8) memiliki nilai torsi yang lebih besar dibandingkan kompon dengan

plasticizer minyak jelantah yang diepoksidasi selama 4 jam (MJE 4). Nilai torsi MJE 6 dan MJE 8 pada berbagai suhu hampir sama dengan ESO dan PO, dimana MJE 6 identik dengan PO dan MJE 8 identik dengan ESO. Nilai torsi maksimum (M_H) yang paling tinggi dicapai oleh kompon dengan formulasi menggunakan minyak jelantah yang diepoksidasi selama 6 jam (MJE 6). Tingginya nilai torsi tersebut menunjukkan *plasticizer* yang disintesis memberikan kinerja yang sesuai, sehingga bahan

pemvulkanisasi (sulfur, akselerator, activator) dapat terdistribusi di dalam kompon karet dengan lebih baik pada MJE 6. Persebaran bahan pemvulkanisasi yang merata dalam kompon karet mengindikasikan ikatan silang yang terbentuk cukup banyak saat vulkanisasi, sehingga struktur karet menjadi kuat dan nilai torsi meningkat. Selain itu, *plasticizer* juga dapat berperan sebagai *vulcanizing agent* yang mengikat rantai karet, sehingga meningkatkan *crosslinking density*, viskositas, dan nilai torsi ketika kompon dikenai panas (Hoffman, 1967).

Kompon dengan formulasi menggunakan *plasticizer* minyak jelantah yang diepoksidasi selama 6 jam dan 8 jam (MJE 6 dan MJE 8) memiliki waktu scorch (t_{s2}) dan waktu vulkanisasi optimum (t_{c90}) yang hampir sama dengan kompon yang menggunakan *plasticizer* komersial, *epoxidized soybean oil* (ESO), dan *paraffinic oil* (PO). MJE 6 dan MJE 8 pada berbagai suhu memiliki nilai t_{s2} dan t_{c90} yang hampir sama dengan ESO dan PO. Sedangkan kompon dengan formulasi menggunakan minyak jelantah yang diepoksidasi selama 4 jam (MJE 4) lebih lama mencapai waktu scorch (t_{s2}) dan waktu vulkanisasi optimum (t_{c90}) dibanding kompon dengan *plasticizer* komersial. Kompon dengan *plasticizer* yang diepoksidasi lebih lama menghasilkan t_{s2} dan t_{c90} lebih rendah. Hal tersebut menunjukkan bahwa MJE 6 dan MJE 8 memiliki karakteristik vulkanisasi yang identik dengan *plasticizer* komersial, seperti ESO dan PO.

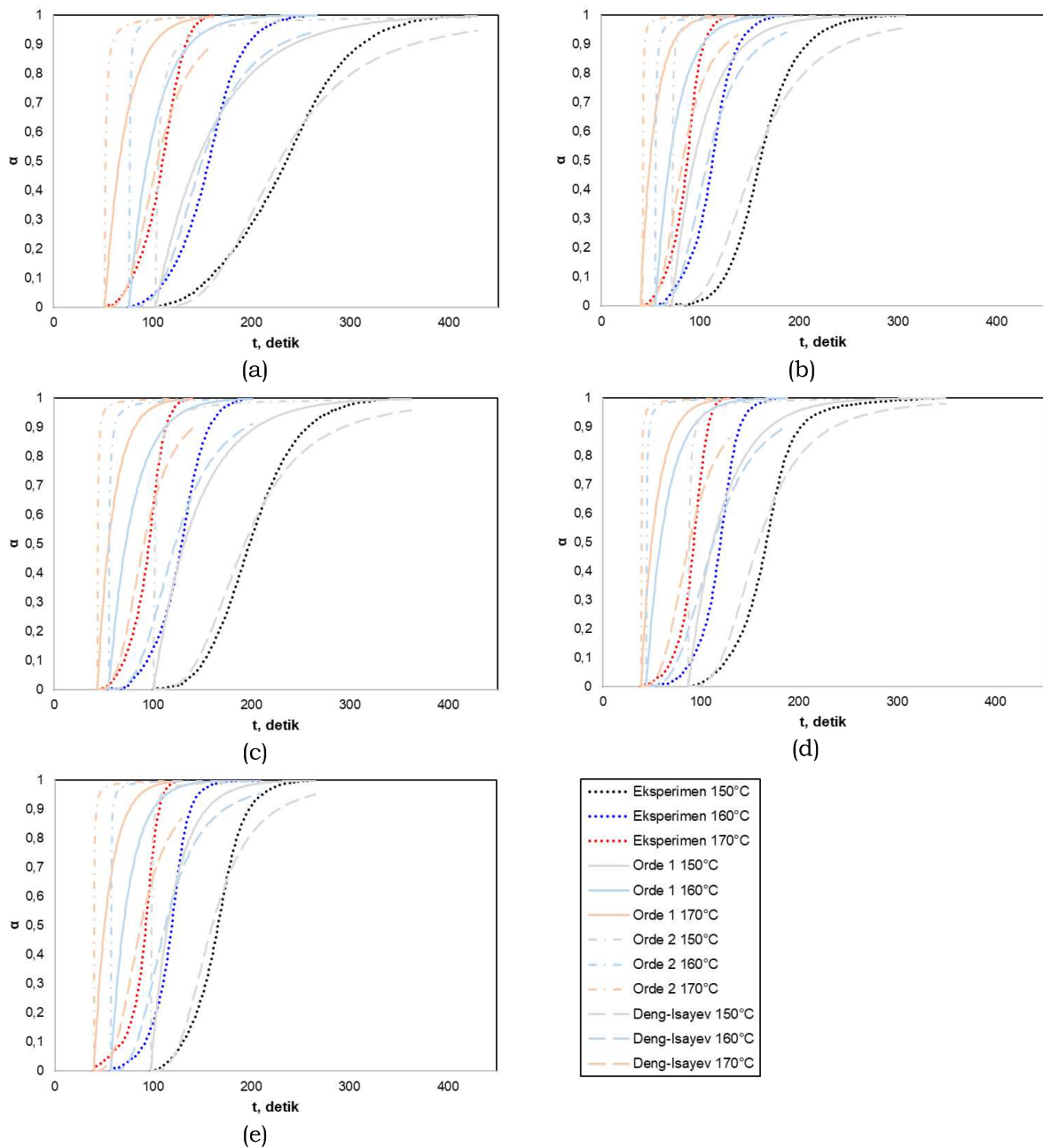
Model Kinetika

Gambar 3 merupakan kurva hubungan antara a dengan waktu (t) untuk kompon karet dengan berbagai jenis *plasticizer* pada suhu vulkanisasi 150°C,

160°C, dan 170°C. Kurva pada Gambar 3 menunjukkan *trend* yang hampir sama untuk ketiga suhu vulkanisasi yang telah ditentukan. Berdasarkan gambar tersebut, model reaksi orde 1 dan orde 2 belum dapat menggambarkan data eksperimen. Sedangkan model Deng-Isayev merupakan model kinetika yang paling mendekati proses vulkanisasi kompon karet menggunakan *plasticizer* minyak jelantah epoksi. Model reaksi orde 1 dan orde 2 mengasumsikan kecepatan reaksi vulkanisasi sebanding dengan konsentrasi sulfur yang tidak bereaksi, sementara beberapa reaksi dapat berjalan simultan, sehingga belum mendeskripsikan jalannya reaksi dengan baik. Pada model Deng-Isayev, kecepatan reaksi vulkanisasi sebanding dengan konsentrasi material yang tidak bereaksi dan yang bereaksi (Indrajati & Sholeh, 2014).

Derajat *curing* atau konversi (a) menggambarkan jumlah ikatan silang yang terbentuk. Pada suhu yang lebih rendah, konversi bergerak lambat sehingga dibutuhkan waktu lebih lama untuk mencapai kondisi *curing* 100% atau $a = 1$. Laju konversi berhubungan dengan laju reaksi vulkanisasi. Semakin tinggi suhu vulkanisasi, laju konversi semakin cepat. Hal ini ditandai dengan kemiringan kurva yang lebih terjal, seperti terlihat pada Gambar 3.

Penggunaan *plasticizer* berupa minyak jelantah yang diepoksidasi dengan waktu yang lebih lama (MJE 6 dan MJE 8) menghasilkan kurva dengan kemiringan yang lebih terjal (Gambar 3 (b) dan (c)) dibandingkan waktu epoksidasi yang lebih singkat (MJE 4) (Gambar 3 (a)). Hal tersebut menunjukkan bahwa laju konversinya semakin cepat.



Gambar 3. Konversi a. MJE 4, b. MJE 6, c. MJE 8, d. ESO, dan e. PO
 Figure 3. Conversion a. MJE 4, b. MJE 6, c. MJE 8, d. ESO, and e. PO

Parameter Kinetika

Hasil penelitian menunjukkan bahwa konstanta laju reaksi (k) berbanding lurus dengan suhu, dimana semakin tinggi suhu vulkanisasi, maka nilai k semakin meningkat. Besarnya nilai konstanta laju reaksi (k) menunjukkan tingginya kecepatan

reaksi. Dengan demikian, dapat diketahui bahwa penggunaan *plasticizer* minyak jelantah yang diepoksidasi dengan waktu yang lebih lama pada kompon karet (MJE 6 dan MJE 8) memberikan kecepatan reaksi yang lebih tinggi dibandingkan penggunaan *plasticizer* minyak jelantah dengan waktu epoksidasi yang lebih singkat (MJE 4). Hal

ini disebabkan pengaruh waktu epoksidasi menghasilkan peningkatan jumlah oksiran dalam minyak epoksi, sehingga oksiran yang lebih tinggi memberikan nilai konstanta kecepatan reaksi (Tabel 4) pembentukan ikatan silang yang lebih tinggi. Minyak jelantah yang diepoksidasi dengan waktu yang lebih lama mempunyai bilangan oksiran yang lebih tinggi. Bilangan oksiran minyak jelantah yang diepoksidasi selama 4 jam, 6 jam, dan 8 jam berturut-turut sebesar 2,24; 2,36; dan 2,42. Adanya cincin oksiran menyebabkan minyak jelantah epoksi memiliki reaktivitas tinggi (Dinda et al., 2008), sehingga memicu reaksi pembentukan ikatan silang. Spesies reaktif yang terlibat dalam reaksi memengaruhi kecepatan reaksi vulkanisasi (Indrajati & Sholeh, 2014).

Nilai k yang menghasilkan reaksi vulkanisasi paling cepat terjadi pada kompon dengan formulasi menggunakan *plasticizer* minyak jelantah yang diepoksidasi selama 6 jam (MJE 6). Nilai k pada MJE 6 mencapai hampir 2 kali lebih besar dibandingkan nilai k dari kompon yang menggunakan *plasticizer* komersial. Nilai k pada MJE 8 hampir sama dengan kompon yang menggunakan *plasticizer* komersial, sedangkan nilai k pada MJE 4 lebih kecil. Nilai konstanta laju reaksi (k) dan orde reaksi (n) berdasarkan kinetika model Deng-Isayev disajikan dalam Tabel 4.

Reaksi kimia dapat berlangsung secara endotermis maupun eksotermis. Reaksi endotermis terjadi apabila energi yang diperlukan diambil dari lingkungan. Dalam reaksi vulkanisasi, pembentukan ikatan silang antara karet dengan belerang memerlukan perlakuan panas. Terjadinya reaksi vulkanisasi tidak cukup hanya dengan mengambil energi dari lingkungan. Namun, diperlukan penambahan energi berupa panas. Keseluruhan energi yang

digunakan untuk bereaksi disebut dengan energi aktivasi (Cifriadi & Falaah, 2013).

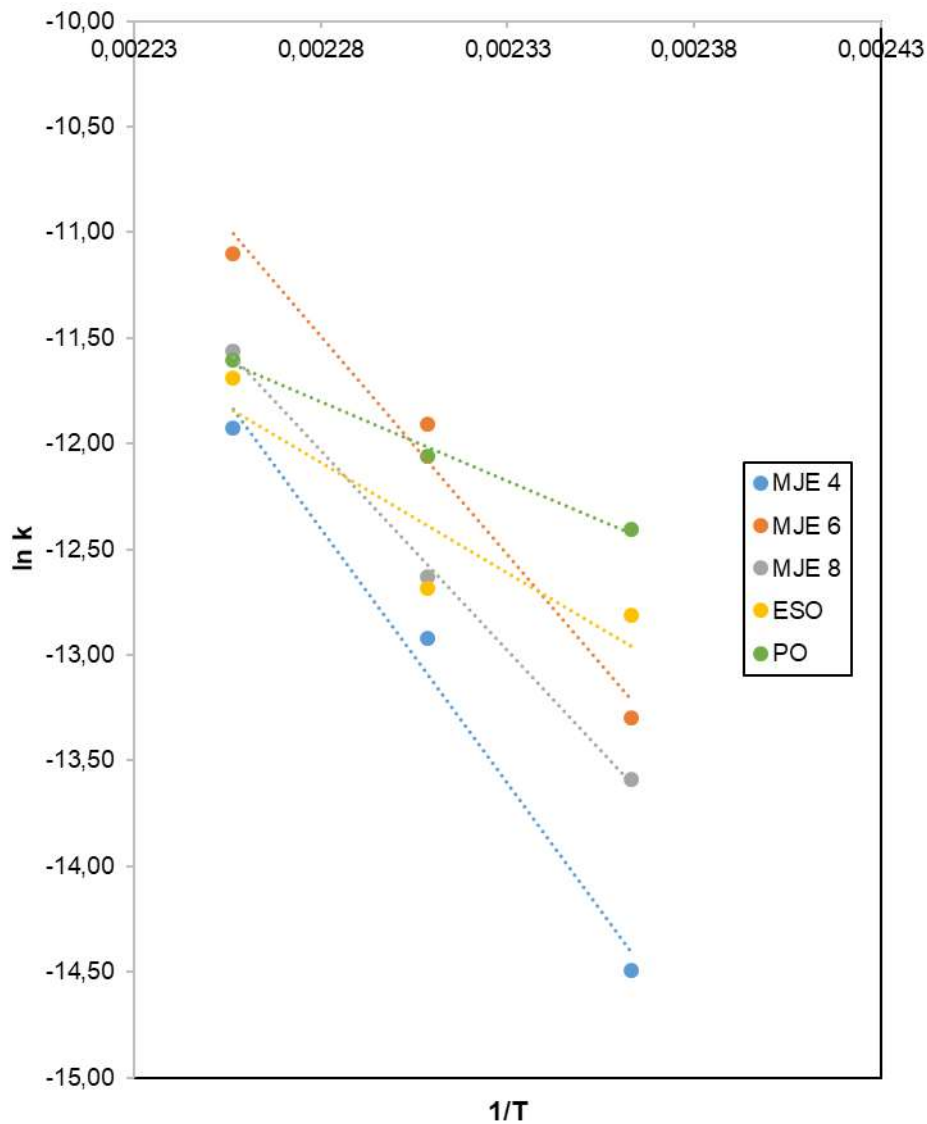
Energi aktivasi berkaitan dengan kemudahan dalam proses pembentukan ikatan silang. Pada penelitian ini, energi aktivasi masing-masing kompon dengan *plasticizer* yang berbeda dan suhu vulkanisasi yang telah ditentukan dihitung menggunakan persamaan (11). Selanjutnya, persamaan tersebut diinterpretasikan dalam persamaan linier (persamaan 12), sehingga diperoleh kurva hubungan antara konstanta laju reaksi ($\ln k$) dengan suhu vulkanisasi ($1/T$). Nilai energi aktivasi dapat dihitung dari kemiringan (*slope*) kurva tersebut. Kurva hubungan antara konstanta laju reaksi dengan suhu vulkanisasi disajikan dalam Gambar 4.

Tabel 5 menyajikan nilai energi aktivasi masing-masing formulasi kompon karet. Tabel tersebut menunjukkan kompon dengan *plasticizer* komersial memiliki energi aktivasi yang lebih kecil dibandingkan dengan *plasticizer* minyak jelantah epoksi. Kompon dengan *plasticizer* komersial (ESO dan PO) mencapai waktu vulkanisasi optimum (t_{c90}) lebih cepat, sehingga energi yang dibutuhkan untuk terjadinya reaksi vulkanisasi lebih kecil, sedangkan energi aktivasi kompon dengan *plasticizer* minyak jelantah epoksi lebih besar. Tabel 3 menunjukkan pada suhu vulkanisasi yang lebih tinggi (160°C dan 170°C), waktu vulkanisasi optimum (t_{c90}) kompon dengan *plasticizer* minyak jelantah epoksi hampir sama jika dibandingkan kompon dengan *plasticizer* komersial. Hal tersebut menunjukkan bahwa perlakuan panas atau energi yang dibutuhkan untuk terjadinya reaksi vulkanisasi kompon dengan *plasticizer* minyak jelantah epoksi lebih besar.

KESIMPULAN

Tabel 4. Parameter kinetika model Deng-Isayev
Table 4. Deng-Isayev model kinetic parameters

Parameter kinetika <i>Kinetic parameters</i>	Suhu, °C <i>Temperature, °C</i>	Kompon <i>Compound</i>				
		MJE 4	MJE 6	MJE 8	ESO	PO
$k \times 10^{-6}, s^{-1}$	150	0,51	1,67	1,26	2,72	4,09
	160	2,45	6,75	3,28	3,09	5,77
	170	6,62	15,10	9,52	8,37	9,15
n	tidak tergantung suhu	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00



Gambar 4. Kurva konstanta laju reaksi masing-masing kompon pada suhu vulkanisasi yang ditentukan

Figure 4. Curve of reaction rate constant of each compound at specified curing temperature

Tabel 5. Energi aktivasi kompon

Table 5. Compound activation energy

Kompon <i>Compound</i>	Persamaan garis <i>Line equation</i>	Kemiringan <i>Slope</i>	R (J/mol.K)	Energi aktivasi (kJ/mol) <i>Activation energy (kJ/mol)</i>
MJE 4	$-24.124x + 42,6$	-24.124	8,31	200,47
MJE 6	$-20.679x + 35,7$	-20.679	8,31	171,84
MJE 8	$-18.963x + 31,2$	-18.963	8,31	157,58
ESO	$-10.463x + 11,8$	-10.463	8,31	86,95
PO	$-7.537x + 5,4$	-7.537	8,31	62,63

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini, antara lain:

1. MJE 4 memiliki nilai torsi terendah, sedangkan MJE 6 memiliki nilai torsi tertinggi. Tingginya nilai torsi menunjukkan bahwa bahan pemvulkanisasi dapat terdistribusi di dalam kompon karet dengan lebih baik, sehingga mengindikasikan ikatan silang yang terbentuk cukup banyak.
2. Model reaksi orde 1 dan orde 2 belum dapat menggambarkan data eksperimen terkait pengaruh penggunaan *plasticizer* dari minyak jelantah epoksi terhadap kinetika vulkanisasi karet, sedangkan model Deng-Isayev memberikan pendekatan yang paling baik.
3. MJE 6 menghasilkan nilai k tertinggi ($1,51 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) dibandingkan formulasi karet lainnya. Kecepatan vulkanisasi yang lebih tinggi karena memiliki bilangan oksiran yang lebih besar, sehingga lebih reaktif. Namun, nilai energi aktivasi (E_a) karet dengan *plasticizer* minyak jelantah epoksi (158-200 kJ/mol) lebih tinggi dibanding menggunakan *plasticizer* komersial (63-87 kJ/mol).

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmadi, M., & Shojaei, A. (2013). Cure kinetic and network structure of NR/SBR composites reinforced by multiwalled carbon nanotube and carbon blacks. *Thermochimica Acta*, 238-248.
- Allahbakhsh, A., Mazinani, S., Kalaei, M. R., & Sharif, F. (2013). Cure kinetics and chemorheology of EPDM/graphene oxide nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 43: 22-32.
- Badan Pusat Statistik. (2022). *Pengeluaran untuk Konsumsi Penduduk Indonesia*. Jakarta: Badan Pusat Statistik.
- Balaban, D. D., Lubura, J. D., Kojic, P. S., Pavlicevic, J. M., Ikonic, B. B., & Bera, O. J. (2021). Developing of matlab application for determining the reaction kinetics of rubber vulcanization process. *International Conference on Chemo and Bioinformatics* (pp. 101-104). Kragujevac, Serbia.
- Cifriadi, A., & Falaah, A. F. (2013). Studi kinetika vulkanisasi belerang pada kompon karet alam tanpa bahan pengisi. *Jurnal Penelitian Karet*, 31(2): 159-167. Doi: 10.22302/ppk.jpk.v31i2.143.
- Damayanti, F., & Supriyatin, T. (2021). Pemanfaatan limbah minyak jelantah sebagai upaya peningkatan kepedulian masyarakat terhadap lingkungan. *Dinamisia: Jurnal Pengabdian Kepada Masyarakat*, 5(1): 161-168.
- Dasgupta, S., Agrawal, S. L., Bandyopadhyay, S., Chakraborty, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R. K., & Ameta, S. C. (2007). Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound. *Polymer Testing*, 26(4): 489-500.
- Dinda, A., Patwardhan, A. V., Goud, V. V., & Pradhan, N. C. (2008). Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalyzed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology*, 99(9): 3737-3744.
- Herminiwati, Nurhajati, D. W., & Lestari, S. B. (2004). Pemanfaatan minyak kulit biji mete seabgai plasticizer dalam pembuatan sol sepatu. *Balai Besar Kulit, Karet dan Plastik*, 20(1), 36-42.
- Hoffman, W. (1967). *Vulcanization and Vulcanizing Agents*. London: Mc Laren & Sons Ltd.
- Hutasoit, R. A., & Hartutik, H. (2022).

- Analisis kandungan dan profil lemak limbah minyak goreng sebagai pakan suplemen ternak. *Jurnal Nutrisi Ternak Tropis*, 5(1): 52-60.
- Inayati, N. I., & Dhanti, K. R. (2021). Pemanfaatan minyak jelantah sebagai bahan dasar pembuatan lilin aromaterapi sebagai alternatif tambahan penghasilan pada anggota aisyiyah Desa Kebanggan Kec Sumbang. *Budimas: Jurnal Pengabdian Masyarakat*, 3(1).
- Indrajati, I. N., & Sholeh, M. (2014). Kinetika vulkanisasi campuran NR/EPDM dengan pendekatan model Deng-Isayev dan Kamal-Sorour. *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik*, 30(2): 95-106.
- Jayewardhana, W. G., Perera, G. M., Edirisinghe, D. G., & Karunanayake, L. (2009). Study on natural oils as alternative processing aids and activators in carbon black filled natural rubber. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 37(3): 187-193.
- Jia, P., Xia, H., Tang, K., & Zhou, Y. (2018). Plasticizers derived from biomass resources: A short review. *Polymers*, 10(1303): 1-27.
- Khang, T. H., & Ariff, Z. M. (2012). Vulcanization kinetic study of natural rubber compounds having different formulation variables. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109: 1545-1553.
- Leroy, E., Souid, A., & Deterre, R. (2013). A continuous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion. *Polymer Testing*, 32: 575-582.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering* (3 ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Listiana, Y., Tampubolon, H. R., & Sinaga, M. S. (2017). Pengaruh konsentrasi katalis dan waktu reaksi pada pembuatan epoksi minyak goreng bekas. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 6(3): 28-33.
- Raju, P., Nandanam, V., & Sunil, K. N. (2007). A study on the use of coconut oil as plasticiser in natural rubber compounds. *Journal of Rubber Research*, 10(1): 1-15.
- Syam, M., Eka, A. E., Amaliah, N., & Hayat, A. (2018). Peluang pemanfaatan limbah minyak goreng sebagai bahan baku biodiesel di Makassar. *JURNAL TEPAT: Applied Technology Journal for Community Engagement and Services*, 1(2): 155-161.
- Syamin, Y. M., Azemi, S., & Dzaraini, K. (2017). Evaluation of cooking oil as processing additive for natural rubber. *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*, 34(1): 17-25.
- Yuniari, A., Setyorini, I., & Mayasari, H. E. (2016). Kinetika vulkanisasi dan sifat mekanis komposit acrylonitrile butadiene rubber (NBR). *Majalah Kulit, Karet dan Plastik*, 32 (2): 117-124.
- Zanchet, A., Garcia, P. S., Nunes, R. C., Crespo, J. S., & Scuracchio, C. H. (2016). Sustainable natural rubber compounds: naphthenic oil exchange for another alternative from renewable source. *International Refereed Journal of Engineering and Science*, 10-19.