

Sintesis Dimerkaptoetil Adipat Sebagai Bahan Baku Stabiliser Termal Polivinil Klorida berbasis Timah Organik Ester Balik***Synthesis of Dimercaptoethyl Adipate as Raw Materials of Reverse Ester Organotin based Polyvinyl Chloride Thermal Stabilizer***I Dewa Gede Arsa Putrawan^{1*}, Nikanor Natan², Rizal Abdan Syakuron²¹Kelompok Keahlian Perancangan & Pengembangan Produk, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung, Jln. Ganesa 10, Bandung.²Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung, Jln. Ganesa 10, Bandung.*Corresponding Author: idedwa@che.itb.ac.id

Received: 2020-6-10

Received in revised: 2020-7-12

Accepted: 2020-8-19

Available online: 2020-8-21

Abstract

This research aimed to study the synthesis of dimercaptoethyl adipate as raw materials for polyvinyl chloride thermal stabilizer from mercaptoethanol and adipic acid in a batch reactor in which water as a side product was removed by azeotropic evaporation. The study was done through comparative experimental tests where the factors studied included entrainer, mercaptoethanol excess, and reactor volume. It was found that the products obtained were liquid at room condition having clarity in the 95%-99% range, sulfhydryl content in the 23.3%-24.3% range, and yield in the 83.7%-92.1% range. Clarities, sulfhydryl contents, and yields at 20% and 40% mercaptoethanol excesses were not significantly different. At 1 L and 5 L reactor volumes, sulfhydryl contents were found to be significantly different but clarities and yields were not significantly different. Both n-hexane and cyclohexane could be used as entrainers to remove water in the synthesis of dimercaptoethyl adipate. Both entrainers gave clarities and yields that are not significantly different. n-hexane resulted in sulfhydryl content which was 0.77% higher than that of cyclohexane. However, bearing in mind health factors, cyclohexane is considered to be better than n-hexane.

Keywords: Dimercaptoethyl adipate, thermal stabilizer, polyvinyl chloride, mercaptoethanol, adipic acid.

Abstrak (Indonesian)

Penelitian ini bertujuan mengkaji sintesis dimerkaptoetil adipat sebagai bahan baku stabiliser termal polivinil klorida dari merkaptoetanol dan asam adipat dalam sebuah reaktor partaian dimana air sebagai produk samping disingkirkan melalui penguapan azeotropik. Kajian dilaksanakan melalui uji eksperimental komparatif dimana faktor-faktor yang dikaji meliputi entrainer, ekse merkaptoetanol, dan volume reaktor. Produk yang diperoleh diketahui berwujud cair pada kondisi ruang dengan transparansi pada rentang 95%-99%, kadar sulfhidril pada rentang 23,3%-24,3%, dan perolehan pada rentang 83,7%-92,1%. Transparansi, kadar sulfhidril dan perolehan pada ekse merkaptoetanol 20% dan 40% tidak berbeda secara berarti. Pada volume reaktor 1 L dan 5 L, kadar sulfhidril diketahui berbeda secara berarti tetapi transparansi dan perolehan tidak berbeda secara berarti. Baik n-heksana maupun sikloheksana dapat digunakan sebagai entrainer untuk menyingkirkan air dalam sintesis dimerkaptoetil adipat. n-Heksana dan sikloheksana memberikan transparansi dan perolehan yang tidak berbeda secara berarti. n-Heksana menghasilkan kadar sulfhidril 0,77% lebih tinggi dibandingkan dengan sikloheksana. Akan tetapi, memperhatikan faktor kesehatan, sikloheksana dipandang lebih baik dibandingkan dengan n-heksana.

Kata Kunci: Dimerkaptoetil adipat, stabiliser termal, polivinil klorida, merkaptoetanol, asam adipat.

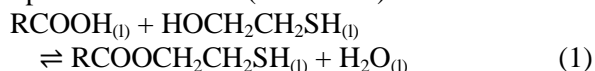
PENDAHULUAN

Polivinil klorida atau *polyvinyl chloride* (PVC) adalah polimer ketiga terbesar dunia dalam volume produksi (Ryberg dkk., 2018). Kapasitas produksi PVC mencapai 55 juta ton pada tahun 2018 (Bahls dkk., 2019). PVC merupakan polimer termoplastik yang memiliki aplikasi luas, antara lain sebagai pipa dan fitting, pembungkus kabel, profil, lembaran termasuk kemasan obat (Khoryani dkk., 2018). Produk-produk akhir PVC dicetak melalui pemanasan pada temperatur 140-190°C. Kelemahan utama PVC adalah mudah rusak oleh panas, terlebih pada temperatur pencetakan. Proses perusakan PVC oleh panas dinamakan *degradasi termal* (Wypych, 2015; Yu dkk., 2016). Degradasi termal melepaskan HCl dari struktur polimer PVC dan sekaligus meninggalkan ikatan rangkap. HCl yang terbentuk menjadi katalis untuk pelepasan HCl berikutnya sehingga degradasi termal bersifat auto-katalitik. Pelepasan HCl secara berantai menghasilkan struktur poliena yang menyebabkan PVC berubah warna, dari tidak berwarna menjadi kuning, oranye, merah, coklat, hingga akhirnya hitam. Sifat mekaniknya juga berubah, lelehan resin yang semula dapat dicetak menjadi tidak dapat dicetak.

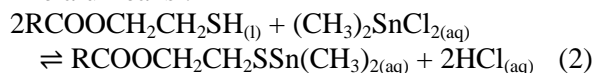
Stabiliser termal ditambahkan ke dalam adonan resin PVC sebelum dicetak untuk mencegah degradasi termal (Folarin dan Sadiku, 2011; Shnawa, 2017). Stabiliser termal terbagi menjadi empat kelompok senyawa, yaitu organik (Asawakosinchai dkk., 2017), garam timbal (Michell, 1986), campuran logam karboksilat (Wang dkk., 2017a), dan timah organik (Liu dkk., 2012). Kelompok organik belum banyak digunakan karena mahal dan kurang efektif. Kelompok organik umumnya digunakan sebagai stabiliser pendamping (*co-stabilizer*). Stabiliser termal berbasis timbal kurang diminati karena berbahaya bagi lingkungan. Campuran logam banyak diterapkan di Eropa. Dari sisi harga, campuran logam relatif lebih murah tetapi kurang efektif. Efektivitas umumnya ditingkatkan melalui pelibatan stabiliser termal pendamping dan penggunaan dosis yang lebih tinggi. Stabiliser termal berbasis timah merupakan stabiliser termal yang sangat efektif dan mulai menggeser penggunaan timbal. Stabiliser termal berbasis timah banyak digunakan di Amerika dan mengambil hampir 100% pasar di negara tersebut (Anders, 2012).

Salah satu kelompok stabiliser termal berbasis timah yang banyak digunakan adalah timah organik merkaptida yang dikenal sebagai timah organik ester balik (*reverse ester organotin*). Stabiliser ini disintesis melalui dua tahap reaksi. Pertama, asam

karboksilat dan merkaptoletanol direaksikan menjadi merkaptolet karboksilat (ester balik) melalui reaksi:



Ester balik hasil reaksi (1) direaksikan dengan larutan metiltimahklorida menghasilkan timah organik ester balik melalui reaksi:



Berbeda dengan reaksi transesterifikasi yang umumnya menggunakan katalis berbasis basa, seperti yang dilakukan dalam pembuatan biodiesel dari minyak/lemak (Fransina dkk., 2013; Musta dkk., 2017; Rachim dkk., 2017), reaksi esterifikasi di persamaan (1) umumnya dibantu asam kuat sebagai katalis. Tambahan pula, reaksi (1) merupakan reaksi kesetimbangan. Untuk menggeser reaksi ke arah produk, merkaptoletanol digunakan dalam jumlah berlebih dan air yang terbentuk secara bersamaan disingkirkan dari campuran reaksi melalui penguapan. Asam karboksilat yang digunakan sebagai bahan baku saat ini adalah asam lemak, seperti yang dilakukan oleh Wang dkk. (2012) dan Putrawan dkk. (2018; 2016; 2019a; 2019b). Penggunaan asam lemak menghasilkan ester balik yang tidak bening/transparan. Ester balik yang dihasilkan kuning kecokelatan dan sedikit buram jika banyak mengandung fraksi tak jenuh. Akibatnya, stabiliser ester balik yang dihasilkan juga tidak bening sehingga hanya dapat digunakan untuk aplikasi buram (*opaque*), tidak dapat digunakan untuk aplikasi transparan (*transparent*).

Larutan metiltimahklorida dan merkaptoletanol tidak berwarna. Oleh karena itu, warna stabiliser termal ester balik sangat ditentukan oleh asam karboksilat. Jika asam karboksilat yang digunakan tidak berwarna, ester balik yang dihasilkan juga tidak berwarna dan stabiliser termal yang dihasilkan bening sehingga dapat digunakan untuk aplikasi transparan. Di sisi lain, asam karboksilat harus cukup berat agar tidak menguap pada temperatur didih air sehingga tetap berada dalam campuran reaksi ketika air diuapkan. Tambahan pula, ester balik yang dihasilkan harus berwujud cair pada kondisi ruang untuk menjamin stabiliser timah organik ester balik yang dihasilkan juga cair, seperti yang umum dijual di pasaran saat ini. *Asam dikarboksilat* umumnya memiliki titik didih yang tinggi, serta pada suhu ruangan berupa padatan putih. Walaupun asam dikarboksilat berwujud padat, keberadaan dua gugus karboksil menghasilkan dua gugus sulfhidril (SH) dalam ester balik. Sebagai akibatnya, titik beku menjadi jauh lebih kecil dibandingkan asam

dikarboksilat hingga mampu berwujud cair pada temperatur ruang. Oleh karena itu, asam dikarboksilat diharapkan mampu menggantikan asam lemak dan menghasilkan stabiliser termal ester balik yang bening. Salah satu asam dikarboksilat yang mudah diperoleh adalah asam adipat. Penggunaan asam adipat sebagai bahan baku stabiliser termal ester balik telah lama ditemukan (Leistner dan Hecker, 1959). Akan tetapi, kajian detail tentang sintesis ester balik dari asam adipat belum ada yang mempublikasikan. Pengaruh kondisi reaksi khususnya ekse merkptoetanol dan volume reaksi terhadap hasil sintesis belum pernah dibahas. Kedua informasi ini sangat penting dalam perancangan proses skala komersial, khususnya dalam penentuan dimensi reaktor. Beberapa kajian sintesis ester balik dapat ditemukan di literatur (Putrawan dkk., 2018; Putrawan dkk., 2016; Putrawan dkk., 2019a; Putrawan dkk., 2019b; Wang dkk., 2012), tetapi menggunakan asam lemak sebagai asam karboksilat. Tambahan pula, proses Leistner-Hecker menyingkirkan air sebagai produk samping melalui penguapan azeotropik menggunakan benzena sebagai pelarut. Penggunaan benzena sebagai entrainer tidak tepat lagi saat ini karena benzena bersifat karsinogen (Falzone dkk., 2016) sehingga perlu digunakan entrainer alternatif. Benzena dikategorikan sebagai bahan karsinogen Group 1 (karsinogen terhadap manusia) oleh *International Agency for Research on Cancer*, sebagai bahan yang “telah diketahui karsinogen terhadap manusia” oleh *The National Toxicology Program*, dan sebagai bahan karsinogen Group A1 (telah dikonfirmasi karsinogen terhadap manusia) oleh *The American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (Chevron Phillips, 2016). Di lain pihak, Uni Eropa menggolongkan benzena sebagai bahan CMR (*Carcinogenic, Mutagenic, Reprotoxic*) kategori 1 (Joshi dan Adhikari, 2019).

Penelitian ini secara umum diarahkan untuk mengkaji sintesis ester balik dari asam adipat dan merkptoetanol. Secara khusus, penelitian bertujuan untuk mengkaji pengaruh entrainer, ekse merkptoetanol, dan volume reaktor terhadap kualitas dan perolehan ester balik (dimerkptoetil adipat atau DMEA) sebagai bahan baku stabiliser termal PVC berbasis timah organik ester balik. Transparansi/kebeningan (*clarity*) dan kadar gugus sulfhidril digunakan sebagai ukuran kualitas. Transparansi dijadikan ukuran karena stabiliser termal PVC dari DMEA diharapkan dapat digunakan untuk aplikasi transparan. Kadar sulfhidril dikaji karena gugus ini berperan dalam menyetabilkan PVC.

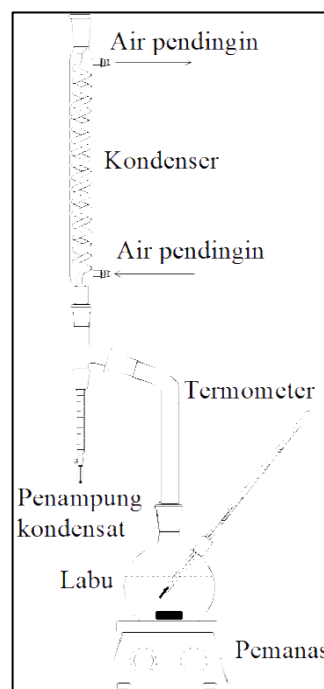
METODOLOGI

Bahan

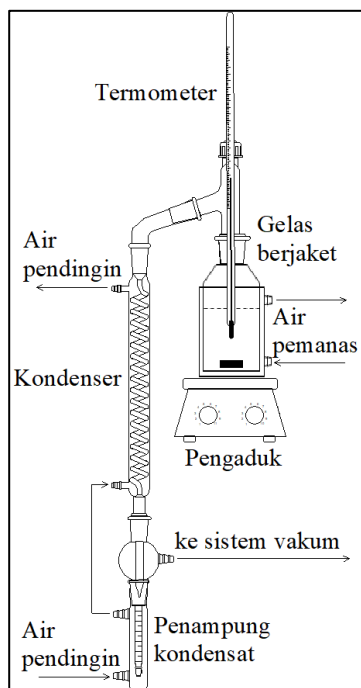
Bahan-bahan yang digunakan meliputi 2-merkptoetanol ($\geq 99,0\%$, Merck) dan asam adipat ($\geq 99,0\%$, Merck), p-Toluena sulfonat sebagai katalis ($\geq 99,8\%$, Sigma Aldrich), n-Heksana ($\geq 97\%$, Merck) dan sikloheksana ($\geq 99\%$, Merck) dibeli melalui pemasok lokal.

Alat

Peralatan percobaan terdiri dari satu rangkaian alat sintesis, sebuah corong pemisah, dan satu rangkaian pengering vakum. Alat lain yang dilibatkan meliputi spektrofotometer Shimadzu IR-Prestige-21, spektrofotometer UV-vis Shimadzu UV-1800, spektrometer NMR Bruker DPX-400, refraktometer ATAGO NAR-1T, dan piknometer. Gambar 1 menyajikan alat sintesis. Gambar 2 menyajikan pengering vakum. Alat sintesis terdiri dari sebuah labu sebagai reaktor yang dihubungkan dengan kondenser dan jebakan Barrett (*Barrett trap*) untuk menampung kondensat fase akuatik. Pengerik vakum terdiri dari sebuah gelas berjaket yang dihubungkan dengan kondenser dan pengumpul kondensat yang disambungkan ke sebuah sistem vakum. Air pemanas dan pendingin dipasang dari bak air terpisah, masing-masing dilengkapi dengan pengendali temperatur.



Gambar 1. Rangkaian alat sintesis



Gambar 2. Rangkaian alat Pengering vakum

Prosedur kerja

Prosedur percobaan merujuk pada kajian sebelumnya (Putrawan dkk., 2019b). Percobaan sintesis dilakukan pada tekanan ruang. Sintesis diawali dengan memasukkan merkaptolanol ke dalam reaktor sambil diaduk. Asam adipat kemudian ditambahkan ke dalam reaktor. Setelah campuran homogen, katalis dan entrainer dimasukkan, pemanas selanjutnya dinyalakan. Setelah campuran reaksi mendidih, entrainer bersama air yang terbentuk menguap menuju kondenser. Setelah didinginkan dalam kondenser, uap mengondensasi, kondensat yang jatuh ke dalam penampung kondensat terpisah menjadi dua fase: fase air (akuatik) di bagian bawah dan fase entrainer (minyak) di bagian atas. Fase air tertinggal di dalam tabung kondensat, sedangkan fase pelarut kembali ke dalam reaktor. Selama reaksi berlangsung, jumlah kondensat dan temperatur diamati pada berbagai waktu hingga jumlah fase air yang terkumpul tetap (tidak bertambah). Campuran reaksi kemudian didinginkan, produk dipisahkan dari entrainer dengan corong pemisah, dicuci dengan air distilasi sebanyak tiga kali, selanjutnya dikeringkan dengan pengering vakum. Pengerian vakum diawali dengan menempatkan produk di dalam gelas berjaket. Temperatur air pemanas diatur pada 70 °C. Sambil produk diaduk, sistem vakum dijalankan dan tekanan diturunkan perlahan hingga mencapai vakum terendah (20 mmHg). Selama pengeringan, air sisa pencucian menguap dan terkumpul dalam penampung kondensat. Setelah seluruh air pencucian teruapkan,

ditandai dengan jumlah cairan dalam kondensat tidak bertambah dan produk dalam gelas berjaket tidak mengeluarkan gelembung, pengeringan dihentikan. Jumlah produk yang diperoleh ditimbang dengan neraca.

Gugus-gugus penciri keberadaan produk dianalisis melalui pengukuran spektra IR dan NMR-H. Spektra NMR-H diukur pada frekuensi 125 MHz dengan pelarut $(CD_3)_2CO$. Kadar sulfhidril dalam produk diukur melalui titrasi iodin, mengikuti prosedur sebelumnya (Putrawan dkk., 2019a). Transparansi produk diukur menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang 440 nm dengan aseton murni sebagai standar, sesuai metode pengukuran di industri stabiliser termal. Berat jenis diukur dengan piknometer. Indeks bias diukur dengan refraktometer. Rancangan percobaan didasarkan pada uji komparatif pada dua tingkat (nilai) faktor dengan tingkat keyakinan 95% (tingkat keberartian 5%). Faktor percobaan meliputi entrainer, ekse merkaptolanol dan volume reaktor. Setiap tempuhan menggunakan 0,02 mol katalis per mol asam adipat, 2 mL entrainer per g asam adipat, dan basis reaktan 0,1 g asam adipat per cm^3 volume reaktor. Setiap tempuhan dilakukan sebanyak dua kali (*duplo*).

Tabel 1. Kondisi percobaan

#	Kode	Entrainer	Ekses	Volume
1	NE2V1	n-heksana	20%-mol	1 L
2	NE2V5	n-heksana	20%-mol	5 L
3	NE4V1	n-heksana	40%-mol	1 L
4	CE2V1	sikloheksana	20%-mol	1 L

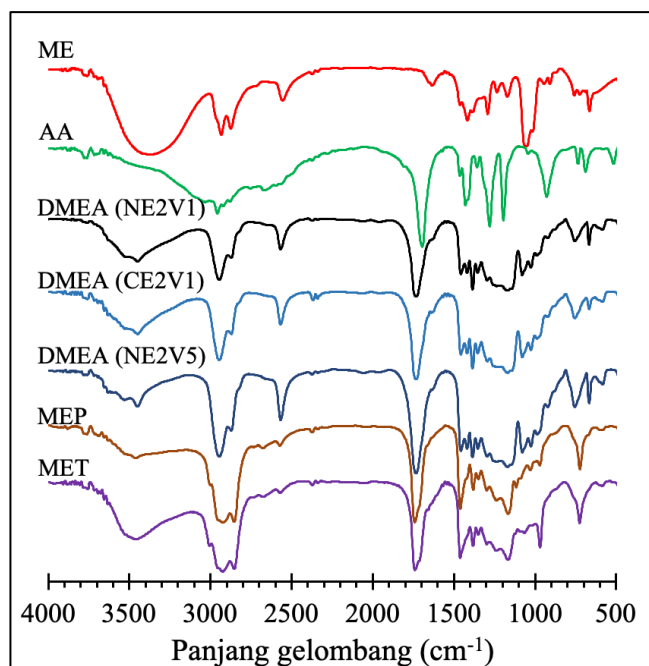
Dua entrainer yang dibandingkan adalah n-heksana dan sikloheksana. Sikloheksana termasuk pelarut kategori “dapat digunakan” (*usable*), tidak termasuk pelarut kategori “merah” (Joshi dan Adhikari, 2019). n-Heksana termasuk beracun tetapi tidak dimasukkan sebagai bahan karsinogen (Joshi dan Adhikari, 2019; National Academy of Sciences, 2013). Ekses merkaptolanol divariasasi pada nilai 20% dan 40%. Sebagai kajian awal skala laboratorium, percobaan divariasasi pada dua volume reaktor: 1 L (100 g asam adipat) dan 5 L (500 g asam adipat). Tabel 1 menyajikan kondisi masing-masing tempuhan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

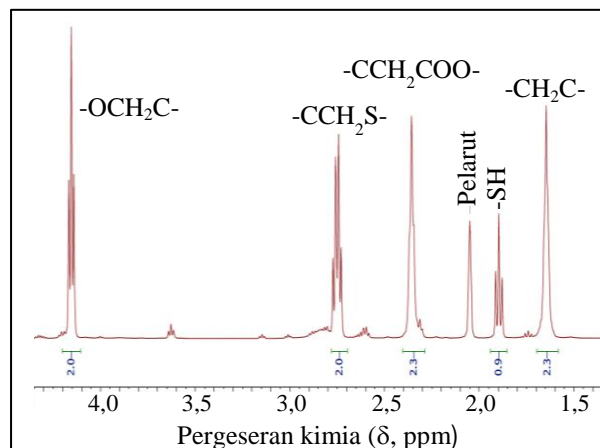
Karakteristik Gugus

Gambar 3 menyajikan spektra IR dari merkaptolanol, asam adipat, dan DMEA. Sebagai pembanding, gambar tersebut juga menampilkan

spektra dua ester balik yang disintesis dari asam lemak, yakni merkptoetil palmat (MEP) yang disintesis dari distilat asam lemak sawit (Putrawan dkk., 2019b) dan merkptoetil tallat (MET) yang disintesis dari *tall oil fatty acid (TOFA)*, diperoleh dari pasar. Ada tiga DMEA yang ditampilkan, yaitu NE2V1, CE2V1, dan NE2V5. Spektra IR merkptoetanol dicirikan oleh keberadaan puncak serapan pada daerah panjang gelombang 300-3750, 2935-2915, 2865-2845, dan 2600-2550 cm^{-1} yang secara berturut-turut menunjukkan regangan hidroksil (OH), regangan tak simetri metilena (CH_2), regangan simetri metilena (CH_2), dan regangan sulfhidril (SH). Spektra asam adipat dicirikan oleh keberadaan puncak serapan yang lebar pada daerah panjang gelombang 3500-2800 cm^{-1} dan puncak serapan yang tajam pada daerah 1725-1700 cm^{-1} , masing-masing menunjukkan keberadaan gugus hidroksil (OH) dan gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$). Ketiga spektra DMEA menunjukkan keberadaan gugus-gugus karbonil dan sulfhidril, sesuai struktur DMEA. Akan tetapi, ketiga spektra DMEA juga menampilkan keberadaan gugus hidroksil walaupun tidak setajam merkptoetanol. Keberadaan sedikit gugus hidroksil terjadi karena reaksi samping. Ester balik (Ester-O) terbentuk karena pertemuan antara gugus hidroksil dan gugus karboksil. Karena gugus sulfhidril (SH) juga aktif, gugus ini dapat mengikat karboksil menghasilkan Ester-S (Sonnet dan Moore, 1989).



Gambar 3. Spektra IR dari merkptoetanol, asam adipat, dan DMEA



Gambar 4. Spektra H-NMR DMEA NE2V1

Spektra IR DMEA yang diperoleh dengan menggunakan n-heksana dan sikloheksana sebagai entrainer identik. Perbedaan juga tidak ditemukan antara DMEA yang diperoleh pada volume reaktor 1 L dan 5 L. Ketiga spektra DMEA identik dengan spektra MEP dan MET. Puncak serapan regangan SH pada spektra MEP dan MET tidak setajam pada spektra DMEA karena kadar sulfhidril dalam MEP dan MET rendah (6%-8%). Di samping itu, spektra MEP dan MET juga menampilkan serapan lemah pada panjang gelombang 3006 cm^{-1} yang menandakan ikatan tak jenuh asam lemak.

Gambar 4 menampilkan spektra H-NMR DMEA NE2V1 (n-heksana sebagai entrainer, eksep merkptoetanol 20%, dan volume reaktor 1 L). Keberadaan puncak pada 1,65; 1,90; 2,35; 2,75; dan 4,15 ppm secara berturut-turut menunjukkan keberadaan atom hidrogen dalam ikatan $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$, $\text{C}-\text{SH}$, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}$, dan $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ sebagaimana ditemukan dalam struktur DMEA. Spektra H-NMR mendukung spektra IR dan memastikan bahwa DMEA telah berhasil disintesis.

Tabel 2. Uji komparatif transparansi pada variasi entrainer, eksep merkptoetanol, dan volume reaktor

Entrainer	T(%)	Ekses(%)	T(%)	Vol(L)	T(%)
NHX (1)	98	20 (1)	98	1 (1)	98
NHX (2)	97	20 (2)	97	1 (2)	97
SHX (1)	95	40 (1)	96	5 (1)	99
SHX (2)	96	40 (2)	98	5 (2)	98
t_{hitung}	= 2,83	t_{hitung}	= 0,54	t_{hitung}	= 1,41
P	= 0,11	P	= 0,64	P	= 0,29
Ho	= diterima	Ho	= diterima	Ho	= diterima

Transparansi

Tabel 2 menyajikan data transparansi relatif terhadap aseton murni, dinyatakan sebagai

transmitansi DMEA pada panjang gelombang 440 nm, berikut hasil uji komparatif pada kedua nilai masing-masing faktor. *Angka (1) dan (2) dalam tabel menyatakan tempuhan 1 dan 2.* Transparansi DMEA ada pada rentang 96%-99%. Dengan kata lain, produk yang diperoleh praktis sama transparan/bening dengan aseton. Untuk tempuhan duplo pada tingkat keyakinan 95%, tabel distribusi t memberikan nilai t_{kritik} sebesar 4,30 (Montgomery, 2012). Seperti tampak pada Tabel 2, uji komparatif untuk ketiga faktor memberikan nilai t hasil perhitungan yang lebih kecil dari nilai t kritik. Tambahan pula, peluang kesalahan menolak hipotesis nol (*nilai P*) untuk ketiga uji melebihi tingkat keberartian (5%). Hal ini menunjukkan bahwa ketiga faktor, yakni entrainer, ekse merkaptotanol, dan volume reaktor, tidak berpengaruh terhadap transparansi DMEA yang dihasilkan (hipotesis nol H_0 diterima). Dengan demikian, transparansi lebih dipengaruhi oleh proses fisika, pencucian dan pengeringan. Selama pencucian dan pengeringan dilaksanakan dengan baik, DMEA yang dihasilkan akan transparan. Di lain pihak, MEP dan MET tidak transparan, masing-masing memberikan transmitansi sebesar 44% dan 47% pada panjang gelombang 440 nm.

Gambar 5 menampilkan foto sampel DMEA, MEP, dan MET. Gambar tersebut dengan jelas memperlihatkan bahwa dua ester balik yang terbuat dari asam lemak berwarna kuning kecokelatan, sementara DMEA bening. Semua DMEA yang dihasilkan berwujud cair pada kondisi ruang, memiliki berat jenis pada rentang 1,159-1,168 g/cm³ dan indeks bias pada rentang 1,498-1,500.



Gambar 5. Foto sampel ester balik

Kadar Sulfhidril

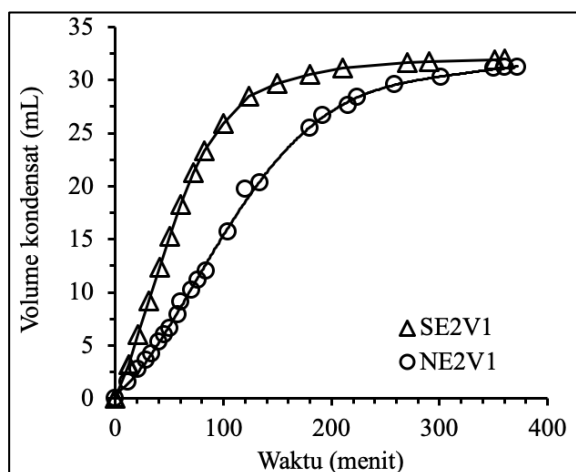
Tabel 3 menyajikan kadar sulfhidril berikut hasil uji komparatif yang diperoleh. Seluruh variasi menghasilkan produk dengan kadar sulfhidril yang lebih kecil dari kadar sulfhidril DMEA murni (24,82%). Kadar sulfhidril maksimum yang dapat dicapai adalah 24,30%. Hal ini membuktikan kembali bahwa reaksi samping, yakni pembentukan Ester-S, hasil pertemuan antara gugus sulfhidril dan hidroksil, tidak dapat dihindari. Akan tetapi, perbedaan kadar sulfhidril hasil sintesis terhadap kadar sulfhidril

teoritis yang cukup kecil membuktikan bahwa kontribusi reaksi pembentukan Ester-S tidak berarti. Hal yang sama ditemukan dalam reaksi antara merkaptotanol dan asam metakrilat (Knezevic dkk., 2005). Uji komparatif menunjukkan bahwa entrainer dan volume reaktor mempengaruhi kadar sulfhidril, sedangkan ekse merkaptotanol tidak berpengaruh. Dengan kata lain, kesetimbangan telah bergeser ke arah produk walaupun dengan ekse merkaptotanol yang kecil. Hal ini terjadi karena pergeseran kesetimbangan tidak semata-mata oleh ekse merkaptotanol tetapi juga dibantu penyingkiran air. Air yang terbentuk sebagai produk samping menguap bersama entrainer dan terjebak dalam penampung kondensat. Dengan demikian, air praktis tidak ada selama reaksi. Hal ini menyebabkan reaksi kesetimbangan bergeser terus ke arah produk walaupun dengan ekse merkaptotanol yang kecil sehingga peningkatan ekse merkaptotanol selanjutnya menjadi tidak berpengaruh.

Volume reaktor 5 L menghasilkan produk dengan kadar sulfhidril lebih kecil dibandingkan dengan volume 1 L. Hal ini berkaitan dengan kesempurnaan pengadukan selama reaksi. Untuk reaksi dengan reaktor 1 L, campuran reaksi dapat diaduk hingga homogen. Akan tetapi, untuk reaksi dalam reaktor 5 L, bagian-bagian yang jauh dari pengaduk (batang magnet) kurang homogen. Oleh karena itu, dapat diterima jika kadar sulfhidril untuk reaksi dalam reaktor 5 L (berbasis 500 g asam adipat) sedikit lebih kecil dibandingkan dengan dalam reaktor 1 L (berbasis 100 g asam adipat). Dengan demikian, untuk praktik dalam skala besar, selama campuran reaksi dapat diaduk dengan sempurna (menggunakan rangkaian motor-impeler), kadar sulfhidril dipastikan mendekati nilai maksimum (teoritik).

Pengaruh entrainer terhadap kadar sulfhidril dapat dijelaskan dari perbedaan azeotrop entrainer-air. Azeotrop n-heksana-air dan sikloheksana-air memiliki titik didih dan kadar air yang berbeda. Azeotrop n-heksana-air mengandung 8,4%-b air dengan temperatur didih 61,6°C sedangkan azeotrop sikloheksana-air mengandung 5,6%-b air dengan temperatur didih 69,5°C (Gould, 1973). Perbedaan temperatur azeotrop tersebut menghasilkan perbedaan temperatur reaksi di dalam reaktor karena reaksi berlangsung pada titik didih campuran di dalam reaktor. Semakin tinggi temperatur azeotrop, semakin tinggi pula temperatur reaksi. Di lain pihak, perbedaan kadar air azeotrop mengakibatkan perbedaan kemampuan menyingkirkan air dari dalam campuran reaksi. Semakin besar kadar air azeotrop, semakin besar kemampuan entrainer dalam

menyingkirkan air. Gambar 6 menyajikan volume fase akuatik dalam penampung kondensat pada berbagai waktu untuk n-heksana dan sikloheksana sebagai entrainer. Sikloheksana dengan kadar air azeotrop 1,5 kali kadar air azeotrop n-heksana menghasilkan lebih banyak fase akuatik dibandingkan dengan n-heksana dalam waktu yang sama. Sebagai akibatnya, pencapaian kondisi tunak (*steady*) dengan sikloheksana sebagai entrainer lebih cepat dibandingkan dengan n-heksana. Dengan sikloheksana, volume kondensat praktis tetap mulai menit ke-300. Sementara dengan n-heksana, volume kondensat masih bertambah setelah 300 menit reaksi.



Gambar 6. Volume kondensat akuatik pada berbagai waktu.

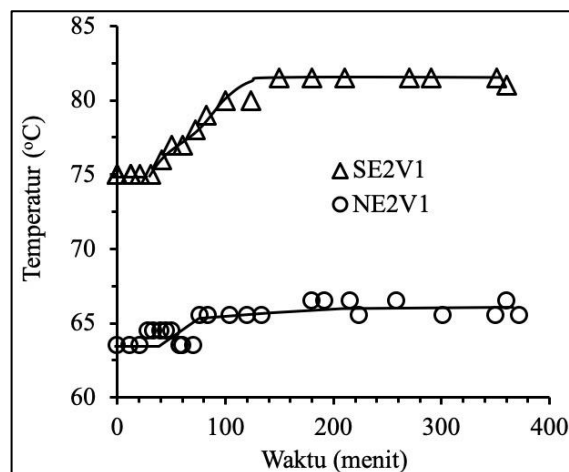
Gambar 7 menyajikan temperatur reaksi pada berbagai waktu untuk n-heksana dan sikloheksana sebagai entrainer, terhitung sejak campuran mendidih. Kurva dalam gambar tersebut menampilkan dengan jelas bahwa entrainer sikloheksana menghasilkan temperatur reaksi lebih tinggi dibandingkan dengan entrainer n-heksana. Temperatur reaksi yang lebih tinggi menghasilkan laju reaksi yang lebih besar. Akan tetapi, temperatur yang lebih besar meningkatkan laju reaksi samping, pembentukan Ester-S.

Tabel 3. Uji komparatif kadar sulfhidril pada variasi entrainer, eksek merkaptotanol, dan volume reaktor.

Entrainer	SH(%)	Ekses(%)	SH(%)	Vol(L)	SH(%)
NHX (1)	24,11	20 (1)	24,11	1 (1)	24,11
NHX (2)	24,17	20 (2)	24,17	1 (2)	24,17
SHX (1)	23,44	40 (1)	24,20	5 (1)	23,81
SHX (2)	23,30	40 (2)	24,30	5 (2)	23,83
$t_{hitung} =$	10,11	$t_{hitung} =$	1,89	$t_{hitung} =$	10,12
P =	0,01	P =	0,20	P =	0,01
Ho =	ditolak	Ho =	diterima	Ho =	ditolak

Hal ini menyebabkan entrainer sikloheksana

menghasilkan kadar sulfhidril lebih kecil dibandingkan dengan n-heksana. Sebagaimana disampaikan dalam literatur, kadar pengotor dalam produk hasil sintesis ester balik sangat dipengaruhi temperatur. Semakin tinggi temperatur, semakin besar kadar pengotor. Untuk sintesis ester balik dari distilat asam lemak sawit, reaksi ditemukan berlangsung optimum pada 70°C (Putrawan dkk., 2018). Wang dkk. (2012) menemukan temperatur optimum pada rentang 75-80°C untuk asam oleat sebagai reaktan.



Gambar 7. Temperatur campuran reaksi pada berbagai waktu.

Pengolahan data untuk variasi entrainer di Tabel 3 menunjukkan bahwa n-heksana dan sikloheksana menghasilkan kadar sulfhidril (dalam %-berat) masing-masing pada selang keyakinan $24,14 \pm 0,38$ dan $23,37 \pm 0,89$. Secara rata-rata, kadar sulfhidril dalam produk dengan menggunakan sikloheksana sebagai entrainer 0,77% lebih kecil dibandingkan dengan n-heksana sebagai entrainer. Walaupun dari sisi statistik perbedaan tersebut berarti, sikloheksana menjadi lebih menarik jika ditinjau dari sisi kesehatan. Walaupun n-heksana tidak dikategorikan karsinogen seperti benzena, n-heksana masih termasuk pelarut beracun, dikenal sebagai peracun syaraf yang kronis (Joshi dan Adhikari, 2019; Spencer dan Schaumburg, 1985; Wang dkk., 2017b). Sehubungan dengan hal ini, sikloheksana dipandang lebih baik dibandingkan dengan n-heksana.

Perolehan

Tabel 4 menyajikan data perolehan produk berikut hasil uji komparatif yang diperoleh. Perolehan dinyatakan sebagai jumlah sulfhidril dalam produk dibagi dengan jumlah sulfhidril maksimum yang dapat diperoleh secara teoritik (reaksi berlangsung stoikiometri). Hal ini dilakukan mengingat gugus sulfhidril bersama atom timah berperan dalam

menyetabilkan struktur PVC sehingga tidak mudah terdegradasi oleh panas. Uji komparatif menunjukkan bahwa hipotesis nol diterima untuk ketiga faktor yang dikaji. Salah satu faktor yang menyebabkan selisih perolehan tidak berarti adalah simpangan baku yang cukup besar, berada pada rentang 1,3%-5,2%.

Tabel 4. Uji komparatif perolehan pada variasi entrainer, eksek merkaptotanol, dan volume reaktor.

Entrainer	Y(%)	Ekses(%)	Y(%)	Vol(L)	Y(%)
NHX (1)	89,4	20 (1)	89,4	1 (1)	89,4
NHX (2)	85,6	20 (2)	85,6	1 (2)	85,6
SHX (1)	83,9	40 (1)	83,7	5 (1)	90,3
SHX (2)	86,4	40 (2)	91,1	5 (2)	92,1
$t_{hitung} =$	1,05	$t_{hitung} =$	0,04	$t_{hitung} =$	1,74
P =	0,40	P =	0,98	P =	0,22
Ho =	diterima	Ho =	diterima	Ho =	diterima

Keterangan: Ho:hipotesis nol dua arah; t_{hitung} :kebalikan distribusi t dua arah (perhitungan); t_{kritik} : kebalikan distribusi t dua arah (tabel); NHX: n-heksana, P: peluang statistik uji (-); SH: kadar sulfhidril (%); SHX: sikloheksana; T: transparansi (%); Y: perolehan (%); (1): tempuhan 1; (2): tempuhan 2.

Galat yang berarti antara lain terjadi pada saat pencucian dan pemindahan produk dari satu alat ke alat lainnya. Akan tetapi, perolehan produk secara keseluruhan cukup besar, berada pada rentang 83,7%-92,1%. Hal ini akan meningkatkan peluang keekonomian sintesis stabiliser termal timah organik ester balik dari asam adipat.

KESIMPULAN

Sintesis dimerkaptoetil adipat sebagai bahan baku stabiliser termal polivinil klorida telah dibandingkan pada dua nilai eksek merkaptotanol dan dua volume reaktor dengan menggunakan n-heksana dan sikloheksana sebagai entrainer untuk menyingkirkan air sebagai produk samping. Produk yang diperoleh berwujud cair pada kondisi ruang, memiliki transparansi pada rentang 95%-99% dan kadar sulfhidril pada rentang 23,3%-24,3%, dengan perolehan pada rentang 83,7%-92,1%. Transparansi, kadar sulfhidril, dan perolehan produk tidak berbeda secara berarti pada 20% dan 40%-mol eksek merkaptotanol. Kadar sulfhidril yang diperoleh melalui reaksi dengan volume reaktor 1 L dan 5 L ditemukan berbeda secara berarti, akan tetapi transparansi dan perolehan produk tidak berbeda. Baik n-heksana dan sikloheksana dapat dijadikan entrainer alternatif terhadap benzena untuk menyingkirkan air sebagai produk samping dalam sintesis dimerkaptoetil adipat. Kedua entrainer menghasilkan transparansi dan perolehan produk yang tidak berbeda secara berarti. n-Heksana menghasilkan

produk dengan kadar sulfhidril 0,77% lebih tinggi dibandingkan sikloheksana. Walaupun demikian, dengan tambahan pertimbangan dari sisi kesehatan, sikloheksana menjadi alternatif entrainer yang lebih baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Anders, U., 2012. Global PVC Stabilizer Trends for Pipes – Challenges and Practical Experience, *Plastic Pipes XVI Conf.*, 1–6.
- Asawakosinchai, A., Jubsilp, C., Mora, P., and Rimdusit, S., 2017. Organic Heat Stabilizers for Polyvinyl Chloride (PVC): A Synergistic Behavior of Eugenol and Uracil Derivative, *J. Mater. Eng. Perform.*, 26(10), 4781–4788.
- Bahls, M., Mieden, O., Mühlshlegel, K., Riedmiller, F., and Vogel, E., 2019. Polyvinyl Chloride (PVC), *Kunststoffe Int.*, 26–29.
- Chevron Phillips, 2016. *Safety Data Sheet: Benzene*, San Ramon, California: Chevron Phillips Chemical Company, 1-14.
- Falzone, L., Marconi, A., Loreto, C., Franco, S., Spandidos, D.A., and Libra, M., 2016. Occupational exposure to carcinogens: Benzene, pesticides and fibers, *Mol. Med. Rep.*, 14(5), 4467–4474.
- Folarin, O.M., and Sadiku, E.R., 2011. Thermal Stabilizers for Poly(Vinyl Chloride): A Review, *Int. J. Phys. Sci.*, 6(18), 4323–4330.
- Fransina, E.G., Sutapa, I.W., dan Hehanussa, S., 2013. Pengolahan Lemak Sapi Menjadi Biodisel dengan Katalis NaOH dalam Metanol, *Indo. J. Chem. Res.*, 1(1), 23–27.
- Gould, R.F., 1973. *Advances in Chemistry Series: Azeotropic Data—III*, Washington: American Chem. Soc., 29-31.
- Joshi, D.R., and Adhikari, N., 2019. An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity, *J. Pharm. Res. Int.*, 28(3),1–18.
- Khoryani, Z., Seyfi, J., and Nekoei, M., 2018. Investigating The Effects Of Polymer Molecular Weight And Non-Solvent Content On The Phase Separation, Surface Morphology and Hydrophobicity of Polyvinyl Chloride Films, *Appl. Surf. Sci.*, 428, 933–940.
- Knezevic, M., Katsikas, L., and Popovic, I., 2005. The Synthesis and Characterization Of 2-Mercaptoethyl Methacrylate, *Hem. Ind.*, 59(11–12), 321–323.
- Leistner, W.E., and Hecker, A.C., 1959. *Stabilized Polyvinyl Chloride Resins*, US Patent 2883363, 1–3.

- Liu, J.P., Shang, H.Z., Song, X., Yuan, W., and Zhou, S.M., 2012. Evaluation of the Thermal Stabilization Effect of the Bis (Mercaptoethanol Oleate) Dimethyl Tin on Polyvinyl Chloride, *Adv. Mater. Res.*, 581–582, 81–84.
- Michell, E.W.J., 1986. True Stabilization: A Mechanism for The Behavior of Lead Compounds and Other Primary Stabilizers Against PVC thermal dehydrochlorination, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 8(2), 55–65.
- Montgomery, D.C., 2012. *Design and Analysis of Experiments, 8th Edition*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 21-46.
- Musta, R., Haetami, A., dan Salmawati, M., 2017. Transesterifikasi Minyak Biji Nyamplung (*Calophyllum inophyllum*) dengan Metanol, *Indo. J. Chem. Res.*, 4(2), 394–401.
- National Academy of Sciences, 2013. *Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals*, Washington: National Academies Press, 66-114.
- Putrawan, I.D.G.A., Azharuddin, A., Arum, K.R., Adityawarman, D., and Rahim, D.A., 2018. Synthesis of Mercapto Ethyl Ester of Palm Fatty Acid Distillate, *MATEC Web Conf.* 156, 06010.1-06010.7.
- Putrawan, I.D.G.A.P., Azharuddin, A., Adityawarman, D., dan Rahim, D.A., 2019a. Sintesis Merkaptotetil Karboksilat sebagai Bahan Baku Stabiliser Termal Polivinil Klorida: Variasi Sumber Asam Lemak, *JTKI.*, 18(2), 47–52.
- Putrawan, I.D.G.A.P., Bestari, D.K., dan Wicaksana, C.A., 2016. Sintesis Merkaptotetil Ester Dari Asam Lemak Minyak Dedak Padi, *Seminar Teknik Kimia Universitas Katolik Parahyangan*, C2.1-C2.6.
- Putrawan, I.D.G.A.P., Rahim, D.A., Wakana, S.R., and Sitompul, A.P.A., 2019b. Synthesis of Mercaptoethyl Ester of Palm Fatty Acid Distillate: Comparison of Dehydration Methods, *Soehadi Reksowardojo Inter. Sem. on Chem. Eng.*, BCP16.1-BCP16.6.
- Rachim, St.A.G., Raya, I., dan Zakir, M., 2017. Modifikasi Katalis CaO untuk Produksi Biodiesel dari Minyak Bekas, *Indo. J. Chem. Res.*, 5(1), 47–52.
- Ryberg, M.W., Laurent, A., and Hauschild, M., 2018. *Mapping of Global Plastics Value Chain and Plastics Losses to the Environment*, Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme, 1-99.
- Shnawa, H.A., 2017. Thermal Stabilization of Polyvinyl Chloride With Traditional And Naturally Derived Antioxidant and Thermal Stabilizer Synthesized from Tannins, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 129(2), 789–799.
- Sonnet, P.E., and Moore, G.G., 1989. Thiol Esters of 2-mercaptoethanol and 3-mercapto-1,2-propanediol, *Lipids*, 24(8), 743–745.
- Spencer, P.S., and Schaumburg, H.H., 1985. Organic Solvent Neurotoxicity: Facts and Research Needs, *Scand. J. Work. Environ. Health*, 11, 53–60.
- Wang, A., Li, J., Li, J., Zhong, X., and Long, S., 2012. Study on Synthesis Technology of Mercaptoethyl Oleate, *Chin. Plast. Addit.*, 9(1), 34–37.
- Wang, M., Song, X., Jiang, J., Xia, J., Li, S., and Li, M., 2017a. Excellent Hydroxyl And Nitrogen Rich Groups-Containing Tung-Oil-Based Ca/Zn and Polyol Stabilizers for Enhanced Thermal Stability of PVC, *Thermochim. Acta*, 658, 84–92.
- Wang, S., Li, M., Wang, X., Li, X., Yin, H., Jiang, L., Han, W., Irving, G., Zeng, T., and Xie, K., 2017b. Diallyl Trisulfide Attenuated N-Hexane Induced Neurotoxicity In Rats by Modulating P450 Enzymes, *Chem. Biol. Interact.*, 265, 1–7.
- Wypych, G., 2015. Principles of Thermal Degradation, *PVC Degrad. Stab.*, 79–165.
- Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., and Yao, H., 2016. Thermal Degradation of PVC: A Review, *Waste Manag.*, 48, 300–314.