

*Vegetable oil-based polimer* (VOBP) menarik perhatian untuk diteliti dan dikembangkan karena keuntungan lingkungan dan ekonomi. Polimer ini dapat terbarukan (*renewable*) dan relatif *biodegradable*. Minyak kemiri Sunan merupakan minyak nabati *non-edible* dengan kandungan *iodine value* (IV) yang relatif tinggi. Minyak ini sangat tepat untuk dimanfaatkan sebagai bahan pembuatan VOBP. Penelitian ini bertujuan untuk mengkonversi ikatan rangkap yang terdapat dalam minyak kemiri Sunan menjadi *vegetable oil-based polymer* (VOBP) melalui serangkaian proses secara seri. Proses tersebut adalah epoksidasi, hidroksilasi, dan poliesterifikasi. Evaluasi pengaruh kondisi proses terhadap hasil reaksi dilakukan pada masing-masing proses. Selain itu, dilakukan simulasi model kinetika reaksi pada ketiga reaksi tersebut.

Beberapa tahapan proses dalam penelitian ini, antara lain: persiapan bahan baku (*degumming* dan hidrolisis), epoksidasi, hidroksilasi, dan poliesterifikasi. *Degumming* dilakukan pada suhu 60 – 70°C dengan penambahan asam fosfat ( $H_3PO_4$ ) 2% dan disertai pengadukan konstan (sekitar 600 rpm) selama 60 menit. Senyawa fosfasida yang terbentuk relatif mudah dipisahkan dari minyak dengan proses penyaringan. Sedangkan kondisi operasi hidrolisis dijaga pada suhu 80-85°C, dengan kecepatan putaran pengaduk konstan (sekitar 600 rpm) selama 2 jam. Asam sulfat (3% berat minyak) ditambahkan ke dalam proses sebagai katalisator. Perbandingan molar senyawa trigliserida terhadap air yang digunakan dalam proses hidrolisis adalah 1:5. Epoksidasi *unsaturated fatty acids* (UFA) dalam minyak kemiri Sunan dilakukan dengan menggunakan asam perasetat sebagai oksidator. Perasetat ini dihasilkan dengan mereaksikan hidrogen peroksida dan asam asetat secara *in-situ* dengan katalis asam sulfat. Pada proses hidroksilasi, alkohol yang digunakan adalah metanol. Proses ini menghasilkan poliol yang memiliki gugus fungsi hidroksi dan karboksilat. Poliol (yang berlaku sebagai monomer) diproses lebih lanjut pada polimerisasi kondensasi (poliesterifikasi). Penambahan asam adipat dimaksudkan untuk mengetahui pengaruhnya pada hasil polimerisasi.

Asam lemak yang dihasilkan dari proses *degumming* dan hidrolisis minyak kemiri Sunan mempunyai *iodine value* sekitar 99,63 g-I<sub>2</sub>/100 g dan berat molekul sekitar 254,94 g/mol. Suhu reaksi optimum epoksidasi berkisar sekitar 50-60°C. Asam sulfat memiliki peran dan manfaat penting sebagai katalis dalam epoksidasi minyak kemiri Sunan, yaitu secara signifikan meningkatkan konversi yang diperoleh dibandingkan dengan tanpa katalis. Rasio mol  $H_2O_2$  terhadap (UFA) 1,6 dan rasio mol asam asetat terhadap UFA 1:1 dapat dianggap sebagai rasio mol yang optimum dalam studi ini. Model IV memberikan hasil yang relatif jauh lebih baik dan cocok untuk semua suhu. Suhu dan waktu reaksi pada proses hidroksilasi epoksi mempunyai korelasi berbanding terbalik dengan konsentrasi epoksi dan berbanding lurus dengan *hydroxyl value* (OHV). Pada akhir reaksi (240 menit), semua konsentrasi katalis memberikan OHV yang hampir sama, yaitu sekitar 3,3319 dan 3,3877 mmol KOH/g. Konsentrasi katalis  $H_2SO_4$  3% direkomendasikan sebagai konsentrasi optimum. Model kinetika reaksi hidroksilasi yang diajukan dapat menggambarkan konsentrasi epoksi dan OHV dengan baik. Suhu optimum pada poliesterifikasi tanpa asam adipat dan dengan asam adipat masing-masing adalah 150°C dan 165°C. Katalis pTSA (2%) menaikkan konstanta laju reaksi sekitar 4,73 – 19,99%. Model kinetika poliesterifikasi yang diajukan dapat memberikan hasil memuaskan, dimana  $[COOH]$  dan  $[OH]$  model hampir sama dengan hasil eksperimen. Polimer yang dihasilkan memiliki berat molekul rata-rata berat ( $M_w$ ) sekitar 728,47 – 1.131,80 Da, *polydispersity* 1,4 – 1,8 dan suhu dekomposisi sekitar 398°C.

**Kata kunci:** minyak kemiri sunan, epoksidasi, hidroksilasi, poliesterifikasi, kinetika reaksi, bilangan oksiran, bilangan hidroksil, bilangan iod, bilangan asam.

## ABSTRACT

Vegetable oil-based polymers (VOBP) are attracting attention for research and development because of their environmental and economic advantages. These polymers are renewable and relatively biodegradable. Tung oil is a non-edible vegetable oil with relatively high iodine value (IV). It is very appropriate to be used as an ingredient for making VOBP. This study aims to convert the double bonds contained in Tung oil into vegetable oil-based polymer (VOBP) through a series of processes. The processes were epoxidation, hydroxylation, and polyesterification. Evaluation of the effect of process conditions on the reaction results was carried out in each process. In addition, simulations of reaction kinetics models were carried out for the three processes or reactions.

Several stages of the process in this research, among others: preparation of raw materials (degumming and hydrolysis), epoxidation, hydroxylation, and polyesterification. Degumming was carried out at a temperature of 60 – 70°C with the addition of 2% phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) and accompanied by constant stirring (about 600 rpm) for 60 minutes. The formed phosphacide compounds were relatively easy to be separated from the oil by a filtration process. While, the hydrolysis operating conditions were maintained at a temperature of 80-85°C, with a constant stirring speed (about 600 rpm) for 2 hours. Sulfuric acid (3% by oil weight) was added to the process as a catalyst. The molar ratio of triglycerides to water used in the hydrolysis process was 1:5. Epoxidation of unsaturated fatty acids (UFA) in Tung oil was carried out using peracetic acid as an oxidizing agent. This peracetate was produced by reacting hydrogen peroxide and acetic acid generated in-situ with a sulfuric acid catalyst. In the hydroxylation process, the used alcohol was methanol. This process produced polyols that have hydroxyl and carboxylic functional groups. The polyol (as a monomer) was further processed in condensation polymerization (polyesterification). The addition of adipic acid was intended to determine its effect on the polymerization results.

The fatty acids produced from the degumming process and hydrolysis of Tung oil had an iodine value of about 99.63 g- $I_2$ /100 g and a molecular weight of about 254.94 g/mol. The optimum reaction temperature for epoxidation was around 50-60°C. Sulfuric acid had an important role and benefit as a catalyst in the epoxidation of Tung oil, which significantly increased the conversion obtained compared to without a catalyst. The mole ratio of  $H_2O_2$  to UFA of 1.6 and the mole ratio of acetic acid to UFA of 1:1 can be considered as the optimum mole ratio in this study. Model IV gave relatively much better results and was suitable for all temperatures. The temperature and reaction time in the epoxy hydroxylation process had an inverse correlation with the epoxy concentration and directly proportional to the hydroxyl value (OHV). At the end of the reaction (240 min), all catalyst concentrations gave almost the same OHV, which was about 3.3319 and 3.3877 mmol KOH/g. A catalyst concentration of 3%  $H_2SO_4$  was recommended as the optimum concentration. The proposed hydroxylation reaction kinetics model can describe the concentration of epoxy and OHV well. The optimum temperatures for polyesterification without adipic acid and with adipic acid were 150°C and 165°C, respectively. The pTSA catalyst (2%) increased the reaction rate constant by about 4.73 – 19.99%. The proposed polyesterification kinetic model can give satisfactory results, where the [COOH] and [OH] models were almost the same as the experimental results. The resulted polymers had an average molecular weight ( $M_w$ ) of about 728.47 – 1,131.80 Da, polydispersity of 1.4 – 1.8 and a decomposition temperature of about 398°C.

**Keywords:** Tung oil, epoxidation, hydroxylation, polyesterification, reaction kinetics, oxirane number, hydroxyl value, iodine value, acid number.