

MODEL KINETIKA REAKSI VULKANISASI KARET ALAM DENGAN *FILLER* ABU SAWIT

Jabosar Ronggur, Ahmad Fadli, dan Bahrudin

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau, Kampus Bina Widya
Jalan Raya HR. Subrantas km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru, 28293

E-mail : jabosarronggur@gmail.com

ABSTRAK

Pembentukan karet vulkanisat secara umum dilakukan dengan penambahan *filler* yang dapat membantu memperbaiki sifat - sifat pada karet alam. Abu sawit yang termasuk limbah dapat digunakan sebagai *filler* pada karet alam. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan model kinetika reaksi vulkanisasi karet alam dengan *filler* abu sawit yang sesuai. Model reaksi yang dipakai mengacu pada 3 model reaksi Ghosh *et al* [2003] yang telah dimodifikasi dengan variasi akselerator MBTS (0,5, 0,75, dan 1 phr), variasi sulfur (2 dan 4 phr), dan variasi suhu vulkanisasi (150 °C, 160 °C, 170 °C) dari alat analisa *Moving Disk Rheometer* (MDR). Hasil penelitian menunjukkan bahwa model kinetika reaksi proses vulkanisasi karet alam dengan *filler* abu sawit paling baik digambarkan dengan model 2, yaitu model dengan penambahan sulfur secara bertahap dengan mol *crosslink* vulkanisasi karet alam dengan *filler* abu sawit terbesar didapat dari sampel dengan konsentrasi sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr pada suhu 150°C yaitu sebesar 80,523 mol/m³.

Kata kunci: abu sawit, filler, karet, model kinetika, vulkanisasi.

ABSTRACT

*Formation of vulcanized rubber is generally accomplished by the addition of filler that can help improve the mechanical properties of natural rubber. Including waste palm fly ash can be used as filler in natural rubber. The purpose of this research is to determine the kinetic model of natural rubber vulcanization reactions filled with palm fly ash. Model reaction used refers to three models of reaction mechanisms Ghosh *et al* [2003] that has been modified with a variation of MBTS accelerator (0.5, 0.75, and 1 phr), sulfur (2 and 4 phr), and vulcanization temperature (150 °C, 160 °C, and 170 °C) of Moving Disk Rheometer (MDR). The results showed that the model kinetics of natural rubber vulcanization process with palm fly ash filler is best described by model 2, the model with the addition of sulfur sequentially and the largest mole crosslink vulcanization of natural rubber with palm fly ash filler obtained from a sample with a concentration of 4 phr sulfur and MBTS 0,75 phr at 150°C temperature that is equal to 80.523 mol / m³.*

Keywords: filler, natural rubber, palm fly ash, reaction kinetics model, vulcanization.

PENDAHULUAN

Indonesia adalah negara yang memiliki luas lahan karet terbesar di dunia dengan luas 3,445 juta hektar pada tahun 2010 [Dirjen Perkebunan, 2011]. Sedangkan dalam hal produksi, Indonesia adalah negara kedua yang memproduksi karet terbesar di dunia yaitu 2,7 juta ton pada tahun 2010 setelah Thailand yang memproduksi sebesar 9,6 juta ton [Gapkindo, 2011].

Pada penelitian ini akan digunakan abu sawit yang digunakan sebagai *filler* pada karet alam. *Filler* abu sawit ini diharapkan dapat dimanfaatkan

sebagai alternatif pengolahan limbah dan tambahan dalam proses pembuatan karet vulkanisat.

Pemahaman tentang proses vulkanisasi secara keseluruhan membutuhkan penelitian tersendiri. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan disajikan pembahasan mengenai model kinetika mekanisme reaksi vulkanisasi karet alam dengan *filler* abu sawit.

Pada penelitian ini akan dipakai 3 model mekanisme reaksi paralel yang telah dimodifikasi pada penelitian Ghosh *et al* [2003]. Model –

model tersebut terdiri dari 3 macam model reaksi. Model 1 adalah model penambahan sulfur secara satu tahap yaitu reaksi vulkanisasi dengan penambahan sulfur 8 atom sekaligus. Model 2 adalah model penambahan sulfur secara bertahap yaitu reaksi vulkanisasi dengan penambahan sulfur tiap 1 atom. Sedangkan model tiga adalah modifikasi dari model 2 tanpa disertai adanya reaksi antara sulfur dan akselerator. Model - model tersebut antara lain:

Tabel 1. Mekanisme reaksi vulkanisasi karet alam dengan penambahan sulfur dengan satu tahap

| No | Reaction Type | Rate Constant |
|--------------------------------------|--|---------------|
| <i>Accelerator Chemistry</i> | | |
| 1 | $A_x + S_8 \rightarrow A_{x+8} : 0 \leq x \leq 6$ | k_{A-S} |
| 2 | $A_o + A_x \leftrightarrow A_y + A_z : x=y+z$ and $1 \leq x,y,z \leq 14$ | k_{A-A} |
| <i>Crosslinking Chemistry</i> | | |
| 3 | $A_x + Rubber \rightarrow B_x + MBT : 0 \leq x \leq 14$ | k_{A-R} |
| 4 | $B_x \rightarrow B_y^* + E_z^* : 1 \leq x,y,z \leq 16$ | k_{B-R} |
| 5 | $B_x^* + Rubber \rightarrow V_{u_x} : 1 \leq x \leq 16$ | k_{VU} |
| <i>Post – Crosslinking Chemistry</i> | | |
| 6 | $V_{u_x} \rightarrow Dead Ends : 1 \leq x \leq 16$ | k_{DEG} |
| 7 | $V_{u_x} + A_o \rightarrow V_{u_{x-1}} + A_1 : 1 \leq x \leq 16$ | k_{DESULF} |
| <i>Other Reaction</i> | | |
| 8 | $E_x^* + S_8 \rightarrow E_{x+8}^* : 0 \leq x \leq 8$ | k_{E-S} |
| 9 | $E_x^* + Rubber \rightarrow B_x : 0 \leq x \leq 16$ | k_{E-R} |
| 10 | $B_x^* + S_8 \rightarrow B_{x+8}^* : 1 \leq x \leq 8$ | k_{BST-S} |
| 11 | $B_x^* + Rubber \rightarrow L_x : 1 \leq x \leq 16$ | k_{LOOP} |
| 12 | $B_x^* + A_o \rightarrow B_x + E_o^* : 1 \leq x \leq 16$ | k_{A-BST} |
| 13 | $E_x^* + E_o^* \rightarrow A_x : 0 \leq x \leq 14$ | k_{E-E} |

Sumber : Modifikasi [Ghosh *et al*, 2003]

Tabel 2. Mekanisme reaksi vulkanisasi karet alam dengan penambahan sulfur secara bertahap

| No | Reaction Type | Rate Constant |
|--------------------------------------|---|---------------|
| <i>Accelerator Chemistry</i> | | |
| 1 | $A_x + S_y \rightarrow A_{x+1} + S_{y-1} : 0 \leq x \leq 14, 1 \leq y \leq 8$ | k_{A-S} |
| 2 | $A_o + A_x \leftrightarrow A_y + A_z : x=y+z$ and $1 \leq x,y,z \leq 14$ | k_{A-A} |
| <i>Crosslinking Chemistry</i> | | |
| 3 | $A_x + Rubber \rightarrow B_x + MBT : 0 \leq x \leq 14$ | k_{A-R} |
| 4 | $B_x \rightarrow B_y^* + E_z^* : 1 \leq x,y,z \leq 16$ | k_{B-R} |
| 5 | $B_x^* + Rubber \rightarrow V_{u_x} : 1 \leq x \leq 16$ | k_{VU} |
| <i>Post – Crosslinking Chemistry</i> | | |
| 6 | $V_{u_x} \rightarrow Dead Ends : 1 \leq x \leq 16$ | k_{DEG} |
| 7 | $V_{u_x} + A_o \rightarrow V_{u_{x-1}} + A_1 : 1 \leq x \leq 16$ | k_{DESULF} |

| No | Reaction Type | Rate Constant |
|-----------------------|---|---------------|
| <i>Other Reaction</i> | | |
| 8 | $E_x^* + S_y \rightarrow E_{x+1}^* + S_{y-1} : 0 \leq x \leq 16, 1 \leq y \leq 8$ | k_{E-S} |
| 9 | $E_x^* + Rubber \rightarrow B_x : 0 \leq x \leq 16$ | k_{E-R} |
| 10 | $B_x^* + S_y \rightarrow B_{x+1}^* + S_{y-1} : 1 \leq x \leq 16, 1 \leq y \leq 8$ | k_{BST-S} |
| 11 | $B_x^* + Rubber \rightarrow L_x : 1 \leq x \leq 16$ | k_{LOOP} |
| 12 | $B_x^* + A_o \rightarrow B_x + E_o^* : 1 \leq x \leq 16$ | k_{A-BST} |
| 13 | $E_x^* + E_o^* \rightarrow A_x : 0 \leq x \leq 14$ | k_{E-E} |

Sumber : Modifikasi [Ghosh *et al*, 2003]

Tabel 3 Mekanisme Reaksi Vulkanisasi Karet Alam Dengan Penambahan Sulfur Secara Bertahap Tanpa Adanya Reaksi Antara Sulfur Dengan Senyawa Polisulfida

| No | Reaction Type | Rate Constant |
|--------------------------------------|---|---------------|
| <i>Accelerator Chemistry</i> | | |
| 1 | $A_x \rightarrow E_y^* + E_z^* : 0 \leq x \leq 14, y+z=x$ | k_B |
| 2 | $A_o + A_x \leftrightarrow A_y + A_z : x=y+z$ and $1 \leq x,y,z \leq 14$ | k_{A-A} |
| <i>Crosslinking Chemistry</i> | | |
| 3 | $A_x + Rubber \rightarrow B_x + MBT : 0 \leq x \leq 14$ | k_{A-R} |
| 4 | $B_x \rightarrow B_y^* + E_z^* : 1 \leq x,y,z \leq 16$ | k_{B-R} |
| 5 | $B_x^* + Rubber \rightarrow V_{u_x} : 1 \leq x \leq 16$ | k_{VU} |
| <i>Post – Crosslinking Chemistry</i> | | |
| 6 | $V_{u_x} \rightarrow Dead Ends : 1 \leq x \leq 16$ | k_{DEG} |
| 7 | $V_{u_x} + A_o \rightarrow V_{u_{x-1}} + A_1 : 1 \leq x \leq 16$ | k_{DESULF} |
| <i>Other Reaction</i> | | |
| 8 | $E_x^* + S_y \rightarrow E_{x+1}^* + S_{y-1} : 0 \leq x \leq 16, 1 \leq y \leq 8$ | k_{E-S} |
| 9 | $E_x^* + Rubber \rightarrow B_x : 0 \leq x \leq 16$ | k_{E-R} |
| 10 | $B_x^* + S_y \rightarrow B_{x+1}^* + S_{y-1} : 1 \leq x \leq 16, 1 \leq y \leq 8$ | k_{BST-S} |
| 11 | $B_x^* + Rubber \rightarrow L_x : 1 \leq x \leq 16$ | k_{LOOP} |
| 12 | $B_x^* + A_o \rightarrow B_x + E_o^* : 1 \leq x \leq 16$ | k_{A-BST} |
| 13 | $E_x^* + E_o^* \rightarrow A_x : 0 \leq x \leq 14$ | k_{E-E} |

Sumber : Modifikasi [Ghosh *et al*, 2003]

Dari 3 model diatas diketahui bahwa terdapat 15 konstanta reaksi yang belum ditentukan nilainya. Konstanta – konstanta reaksi pada tiga model reaksi diatas dapat di eliminasi sesuai dengan asumsi reaksi yang ada sebagai berikut : [Ghosh *et al*, 2003]

1. Konstanta reaksi k_{E-R} dan k_{VU} diasumsikan sama karena kedua konstanta reaksi ini merupakan konstanta reaksi radikal polisulfida aktif pada karet.
2. Konstanta reaksi k_{BST-S} dan k_{E-S} diasumsikan sama karena kedua konstanta reaksi ini

merupakan konstanta reaksi antara polisulfida sulfur dengan sulfur.

3. Konstanta reaksi K_{A-BST}, K_{DESULF} , dan K_{A-A} diasumsikan sama karena ketiga konstanta reaksi ini mengendalikan reaksi pertukaran sulfur diantara polisulfida.
4. Konstanta reaksi $K_{LOOP} = 0,1 \times K_{Vu}$ dimana K_{LOOP} adalah reaksi dimana sulfur mengikat rantai karet yang sama.

Dari berbagai asumsi diatas maka konstanta – konstanta reaksi yang perlu ditentukan adalah sebanyak 8 konstanta reaksi.

BAHAN DAN METODE

Peralatan yang digunakan untuk penyiapan sampel meliputi: peralatan untuk pembuatan kompon karet, yaitu *Two-roll Mixing Mill*, spesifikasi: *control speed* Toshiba UF-S9 400 volt, 3,7 kw; motor Teco 1440 rpm, 5 hp; diameter *roll* 10 cm dan panjang *roll* 35 cm; sedangkan peralatan untuk mengukur *shear modulus*, yaitu *Moving Disk Rheometer*, spesifikasi: Gotech M – 3000A.

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah abu sawit sebagai *filler* yang diperoleh dari pabrik kelapa sawit lokal (Riau), karet alam (SIR-20 dengan *Mooney Viscosity* 70 pada 100 °C), yang diperoleh dari pabrik pengolahan karet lokal (Riau). Bahan aditif yang ditambahkan meliputi Sulfur 2 dan 4 per hundred rubber (phr); Mercaptodibenzo-thiazole disulfide (MBTS) 0,5; 0,75; dan 1 phr; Zinc Oxide 5 phr; Asam Stearat 3 phr; Trimethylquinone (TMQ) jenis Flectol TMQ 1 phr, dan Plastisizer 2,5 phr.

Variabel bebas yang digunakan yaitu jumlah massa MBTS, massa sulfur dan variasi suhu. Massa MBTS yang digunakan adalah 0,5 phr, 0,75 phr, dan 1 phr. Massa sulfur yang digunakan adalah 2 phr dan 4 phr. Suhu yang digunakan adalah 150°C, 160°C dan 170°C.

Tabel 4. Tabel Variasi Sampel

| Komponen (phr) | A | B | C | D | E | F |
|---------------------|-----|------|-----|-----|------|-----|
| Karet (NR) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Plasticizer | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Filler Abu Sawit | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| ZnO | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Asam Stearat | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| TMQ (Antidegradant) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| MBTS | 0,5 | 0,75 | 1 | 0,5 | 0,75 | 1 |
| Sulfur | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 | 4 |

Abu terbang sawit diperoleh dari sisa pembakaran cangkang dan sabut sawit dalam *boiler* yang jatuh dalam *dumper dust collector* pada pabrik *Crude Palm Oil* (CPO) yang berada di Sorek, Pekanbaru (PT. Sarikat Putra Riau). Abu terbang sawit (*fly ash*) dijemur terlebih dahulu, lalu di oven pada suhu 105°C ± 3°C sampai beratnya konstan. Setelah proses pengovenan, abu terbang sawit diayak terlebih dahulu untuk mendapatkan ukuran ≤ 200 *mesh*. Proses pembuatan abu terbang sawit yang ukurannya direduksi dilakukan selama 16 jam menggunakan *ball mill* sehingga diperoleh ukuran abu terbang sawit (*fly ash*) sekitar 700 - 800 nm.

Karet dimastikasi dengan menggilingnya dalam *roll mill* sampai teksturnya halus dan lunak. Karet kemudian ditambahkan bahan – bahan pembuatan kompon secara berturut – turut. Tahap pencampuran material dalam *roll mill* dapat dilihat pada Tabel 5. Setelah proses pembuatan kompon, kompon dengan berbagai variasi MBTS dan sulfur dapat dibagi menjadi 3 bagian agar dapat dianalisa sesuai 3 variasi suhu yang ada (150°C, 160°C, dan 170°C).

Tabel 5. Tahapan Proses Pencampuran Material Dalam Roll Mill

| Aktivitas | Kuantitas (phr) | Menit ke- |
|--------------------------------|-----------------|-----------|
| Karet (NR) | 100 | 0 |
| Penambahan <i>plasticizer</i> | 2,5 | 15 |
| <i>Filler</i> | 30 | 15 |
| Penambahan ZnO | 5 | 25 |
| Penambahan asam stearat | 3 | 29 |
| Penambahan TMQ | 1 | 33 |
| Penambahan MBTS | 1; 0,5; 0,75 | 37 |
| Penambahan Sulfur | 2 dan 4 | 41 |
| Penghentian proses pencampuran | - | 45 |

Proses vulkanisasi kompon ini dilakukan pada alat *Moving Disc Rheometer* (MDR) dengan berbagai variasi suhu 150°C, 160°C dan 170°C.

Konversi data *shear modulus* menjadi *crosslink* dapat menggunakan rumus: [Ghosh *et al*, 2003]

$$v = \frac{\Delta G^*}{2.k.T} \quad (1)$$

Dimana :

$$\Delta G = G^*_t - G^*_{min}$$

G^*_t = *shear modulus* saat waktu tertentu (kpa)

G^*_{min} = minimum *shear modulus* (kpa)

T = suhu reaksi (°K)

k (konstanta boltzman) = 1,38 x (10⁻²³) Nm/°K

Proses optimasi konstanta – konstanta reaksi dapat menggunakan aplikasi *optimization toolbox fminsearch* yang terimplementasi pada *software matlab* sedangkan proses penyelesaian persamaan differensial dilakukan dengan metode Runge Kutta menggunakan *ode45* pada matlab. Dimana

dalam menyelesaikannya diperlukan nilai konsentrasi awal senyawa sulfur dan MBTS sebagai *input* kedalam *software* dan nilai asumsi awal tiap – tiap konstanta reaksi yang akan dioptimasi adalah 0,1.

Dari berbagai model tabel mekanisme reaksi dapat dibuat dan disederhanakan menjadi berbagai persamaan reaksi. Untuk model 1 persamaan reaksi:

$$\frac{d}{dt} [B_x^*] = -k_{VU} [B_x^*] - k_{LOOP} [B_x^*] - k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] + k_{B-R} [B_x^*] \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} [E_x^*] = k_{B-R} [B_x^*] - k_{E-R} [E_x^*] - k_{E-E} [E_x^*] [E_0^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} [E_0^*] = k_{B-R} [B_x^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] - k_{E-R} [E_0^*] - k_{E-E} [E_0^*] [E_x^*] - k_{E-S} [E_0^*] [S_8] \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} [B_x] = 2k_{A-R} [A_x] - k_{B-R} [B_x] + k_{E-R} [E_x^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} [Vu_x] = k_{VU} [B_x^*] - k_{DEG} [Vu_x] \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt} [S_8] = -k_{A-S} [S_8] [A_0] - k_{E-S} [S_8] [E_0^*] - k_{BST-S} [S_8] \quad (7)$$

$$\frac{d}{dt} [A_x] = -2k_{A-R} [A_x] - k_{A-S} [A_0] [S_8] + k_{DESULF} [A_0] [Vu_x] + k_{E-E} [E_0^*] [E_x^*] - 2k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt} [A_0] = -k_{A-S} [A_0] [S_8] - k_{A-R} [A_0] - k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] + \frac{1}{2} k_{E-E} [E_0^*]^2 - k_{DESULF} [A_0] [Vu_x] \quad (9)$$

Persamaan reaksi untuk model 2 menjadi:

$$\frac{d}{dt} [B_x^*] = -k_{VU} [B_x^*] - k_{LOOP} [B_x^*] - k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] + k_{B-R} [B_x^*] \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt} [E_x^*] = k_{B-R} [B_x^*] - k_{E-R} [E_x^*] - k_{E-E} [E_x^*] [E_0^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (11)$$

$$\frac{d}{dt} [E_0^*] = k_{B-R} [B_x^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] - k_{E-R} [E_0^*] - k_{E-E} [E_0^*] [E_x^*] - k_{E-S} [E_0^*] [S_x] \quad (12)$$

$$\frac{d}{dt} [B_x] = 2k_{A-R} [A_x] - k_{B-R} [B_x] + k_{E-R} [E_x^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (13)$$

$$\frac{d}{dt} [Vu_x] = k_{VU} [B_x^*] - k_{DEG} [Vu_x] \quad (14)$$

$$\frac{d}{dt} [S_x] = -k_{A-S} [S_x] [A_x] - k_{E-S} [S_x] [E_x^*] - k_{BST-S} [S_x] [B_x^*] \quad (15)$$

$$\frac{d}{dt} [A_x] = -2k_{A-R} [A_x] + k_{DESULF} [A_0] [Vu_x] + k_{E-E} [E_0^*] [E_x^*] - 2k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (16)$$

$$\frac{d}{dt} [A_0] = -k_{A-S} [A_0] [S_x] - k_{A-R} [A_0] - k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] + \frac{1}{2} k_{E-E} [E_0^*]^2 - k_{DESULF} [A_0] [Vu_x] \quad (17)$$

Persamaan reaksi untuk model 3 menjadi:

$$\frac{d}{dt} [B_x^*] = -k_{VU} [B_x^*] - k_{LOOP} [B_x^*] - k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] + k_{B-R} [B_x^*] \quad (18)$$

$$\frac{d}{dt} [E_x^*] = k_{B-R} [B_x^*] - k_{E-R} [E_x^*] - k_{E-E} [E_x^*] [E_0^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] + 2k_b [A_x] \quad (19)$$

$$\frac{d}{dt} [E_0^*] = k_{B-R} [B_x^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] - k_{E-R} [E_0^*] - k_{E-E} [E_0^*] [E_x^*] - k_{E-S} [E_0^*] [S_x] + k_b [A_0] + k_b [A_x] \quad (20)$$

$$\frac{d}{dt}[B_x] = 2k_{A-R}[A_x] - k_{B-R}[B_x] + k_{E-R}[E_x^*] + k_{A-BST}[A_0][B_x^*] \quad (21)$$

$$\frac{d}{dt}[Vu_x] = k_{VU}[B_x^*] - k_{DEG}[Vu_x] \quad (22)$$

$$\frac{d}{dt}[S_x] = -k_{E-S}[S_x][E_x^*] - k_{BST-S}[S_x][B_x^*] \quad (23)$$

$$\frac{d}{dt}[A_x] = -2k_{A-R}[A_x] + k_{DESULF}[A_0][Vu_x] + k_{E-E}[E_o^*][E_x^*] - 2k_{A-BST}[A_0][B_x^*] - k_b[A_x] \quad (24)$$

$$\frac{d}{dt}[A_0] = -k_{A-R}[A_0] - k_{A-BST}[A_0][B_x^*] + \frac{1}{2}k_{E-E}[E_o^*]^2 - k_{DESULF}[A_0][Vu_x] \quad (25)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan Energi Aktivasi (Ea) dan Pre-eksponensial Faktor (Ao)

Energi aktivasi (Ea) dan Pre-eksponensial faktor (A) diperoleh menggunakan persamaan Arrhenius [Fogler, 1999]. Dengan memplot antara $\ln k$ dengan $1/T$ maka akan didapat nilai Ea dan A.

Dari hasil optimasi konstanta reaksi sesuai Tabel 4.1 maka untuk model 1 dipilih konstanta reaksi dari sampel sulfur 2 phr dan MBTS 0,5 phr, model 2 dipilih konstanta reaksi dari sampel sulfur 2 phr dan MBTS 1 phr, dan model 3 dipilih konstanta reaksi dari sampel 2 phr dan MBTS 0,5 phr. Pemilihan konstanta reaksi untuk model didasarkan atas nilai *sum of square error* yang paling kecil.

Tabel 6. Perhitungan Energi Aktivasi (Ea) dan Pre-eksponensial Faktor (A) Model 1.

| Jenis | A | Ea (J/mol) | % Kesalahan |
|-------|--------------------------|------------|-------------|
| Kvu | $1,69 \times (10^{-11})$ | -78135 | 0,973 |
| Kaa | $4,14 \times (10^{11})$ | 105986,9 | 0,776 |
| Kbr | $4,11 \times (10^{-6})$ | -37180,2 | 0,542 |
| Kee | $3,18 \times (10^{-30})$ | -230514 | 0,510 |
| Kes | 31,816 | 21358,67 | 0,020 |
| Kar | 47,750 | 21250,58 | 0,010 |
| Kdeg | 2,611 | 9586,042 | 0,156 |
| Kas | $2,70 \times (10^{-10})$ | -66911,1 | 0,754 |

Dari Tabel 6, 7 dan 8 didapat adanya energi aktivasi bernilai negatif. Energi aktivasi bernilai negatif ini didapat pada konstanta – konstanta reaksi yang terlibat dalam reaksi yang membentuk *crosslink* pada mekanisme reaksi vulkanisasi karet sesuai Tabel 2.5, 2.6 dan 2.7. Hal ini dimungkinkan karena sifat reaksi vulkanisasi yang bersifat eksotermis [Vasilakos and Tarantili, 2012]. Konsep ini sesuai dengan pernyataan bahwa konversi reaksi eksotermis turun pada

penambahan suhu reaksi yang lebih tinggi [Levenspiel, 1999].

Tabel 7. Perhitungan Energi Aktivasi (Ea) dan Pre-eksponensial Faktor (A) Model 2

| Jenis | A | Ea (J/mol) | % Kesalahan |
|-------|--------------------------|------------|-------------|
| Kvu | 21,115 | 18540,22 | 0,808 |
| Kaa | $5,74 \times (10^{24})$ | 219107,2 | 0,998 |
| Kbr | 3,377 | 10442,38 | 0,988 |
| Kee | 0,991 | 10741,69 | 0,026 |
| Kes | 2482,446 | 37005,61 | 0,398 |
| Kar | 32,201 | 20169,76 | 0,925 |
| Kdeg | $7,84 \times (10^{-5})$ | -26604,8 | 0,286 |
| Kas | $2,39 \times (10^{-20})$ | -152620 | 0,835 |

Tabel 8. Perhitungan Energi Aktivasi (Ea) dan Pre-eksponensial Faktor (A) Model 3

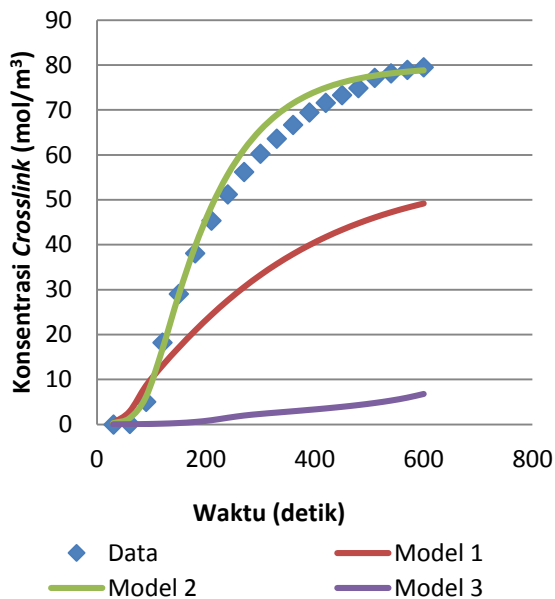
| Jenis | A | Ea (J/mol) | % Kealahan |
|-------|--------------------------|------------|------------|
| Kvu | 0,099 | 407,884 | 0,001 |
| Kaa | $4,14 \times (10^{-12})$ | -85709 | 0,399 |
| Kbr | 179,289 | 25873,17 | 0,834 |
| Kee | $5,47 \times (10^{-39})$ | -302147 | 0,988 |
| Kes | 72565488,4 | 76339,15 | 0,041 |
| Kar | 16,593 | 17833,53 | 0,768 |
| Kdeg | $3,03 \times (10^{11})$ | 102162,4 | 0,613 |
| Kb | $3,37 \times (10^{-10})$ | -69854,2 | 0,381 |

Prediksi Model Terhadap Mekanisme Reaksi Vulkanisasi Karet Alam Dengan Filler Abu Sawit

Dari perhitungan mol *crosslink* telah dilakukan dan didapatkan bahwa sampel sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr pada suhu 150°C merupakan sample yang menghasilkan jumlah *crosslink* yang tertinggi sehingga sampel inilah yang akan dibahas terhadap model – model reaksi.

Tabel 9. Konstanta Reaksi Suhu 150 °C Tiap Model

| Jenis | Model 1 | Model 2 | Model 3 |
|-------|---------|---------|---------|
| Kvu | 0,0750 | 0,1086 | 0,0883 |
| Kaa | 0,0342 | 0,0051 | 0,1576 |
| Kbr | 0,1602 | 0,1736 | 0,1147 |
| Kee | 0,0910 | 0,0468 | 0,1091 |
| Kes | 0,0735 | 0,0671 | 0,0273 |
| Kar | 0,1137 | 0,1042 | 0,1043 |
| Kdeg | 0,1712 | 0,1510 | 0,0743 |
| Kas | 0,0658 | 0,1656 | 0,1417 |



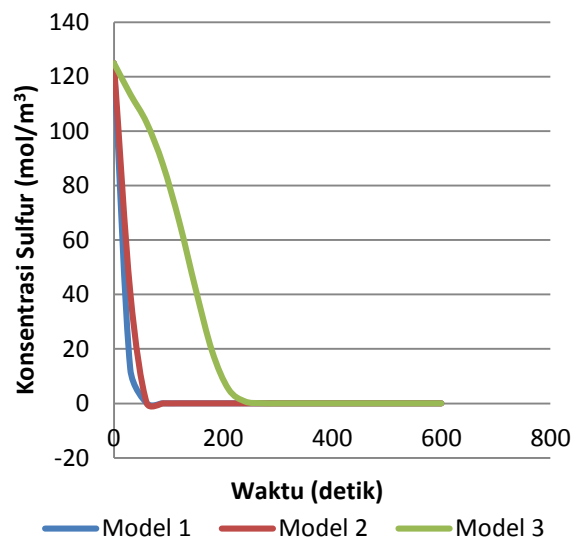
Gambar 1 Kurva Konsentrasi Crosslink vs Waktu Model 1, 2, dan 3 Pada Sampel Sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr Pada 150°C

Pada Gambar 1 terlihat perbandingan data sampel sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr dengan model 1, 2, dan 3 senyawa *crosslink* pada suhu 150°C. Pada saat $t = 0$ senyawa *crosslink* belum terbentuk. Hal ini membuktikan bahwa adanya reaksi kimia akselerator sebagai tahap reaksi awal pada proses vulkanisasi karet alam.

Dari perhitungan *sum of square error* pada Gambar 1 antara model 1 senyawa *crosslink* dengan data mol *crosslink* pada sampel sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr pada 150°C didapat nilai sebesar 11836 dengan persen *error* sebesar 43%. Nilai *sum of square error* cukup besar yang membuat model 1 kurang dipilih menjadi mekanisme reaksi meskipun sudah dapat menggambarkan mekanisme reaksi vulkanisasi karet alam dengan *filler* abu sawit. Sedangkan model 2 lebih bagus dari pada model 1 karena nilai *sum of square error* antara model 2 senyawa *crosslink* terhadap data mol *crosslink* pada sampel sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr pada 150°C yang lebih kecil yaitu sebesar 180 dengan persen *error*

5%. Model 3 tidak menggambarkan kurva model karakteristik vulkanisasi karet alam dengan *filler* abu sawit karena paling tingginya nilai *sum of square error* dibanding model 1 dan 2. Nilai *sum of square error* antara model 3 senyawa *crosslink* terhadap data mol *crosslink* pada sampel sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr pada 150°C adalah sebesar 61049 dengan persen *error* 93%.

Model 1, 2, dan 3 juga dapat menggambarkan kurva konsentrasi senyawa – senyawa penting lainnya dalam vulkanisasi karet alam seperti sulfur dan akselerator MBTS.

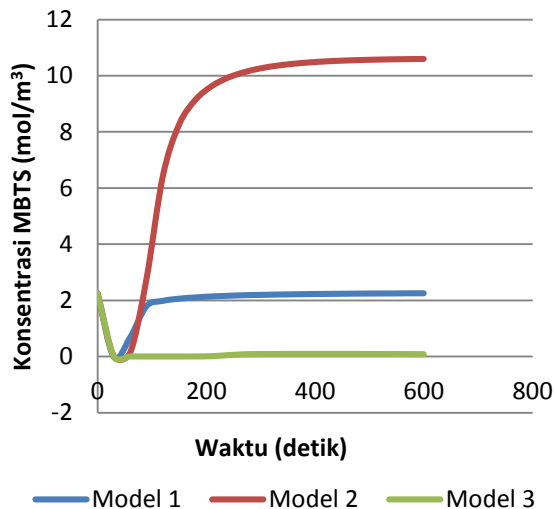


Gambar 2. Kurva Konsentrasi Sulfur vs Waktu Model 1, 2 dan 3 Pada Sampel Sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr Suhu 150°C

Pada Gambar 2 dan 3 terlihat bahwa sulfur dan MBTS yang termasuk reaktan dalam vulkanisasi karet alam mengalami penurunan konsentrasi. Konsentrasi sulfur mengalami penurunan konsentrasi yang cukup cepat karena sulfur memang terlibat dengan banyak reaksi seperti reaksi antara sulfur dengan MBTS, reaksi sulfur dengan radikal polisulfida, dan reaksi sulfur dengan radikal persulfenyl sesuai tabel mekanisme reaksi yang dipaparkan. Sedangkan MBTS juga mengalami penurunan konsentrasi yang cukup cepat namun konsentrasi kembali naik pada detik ke – 100 sesuai model 1 dan 2. Hal ini membuktikan adanya reaksi antar radikal polisulfida yang membentuk senyawa MBTS.

Secara keseluruhan kecenderungan hasil prediksi model kinetika mekanisme reaksi vulkanisasi karet alam dengan *filler* abu sawit mirip dengan Ghosh *et al* [2003]. Hal ini disebabkan karena *filler* abu sawit memang tidak mempengaruhi proses mekanisme reaksi vulkanisasi karet alam.

Filler abu sawit hanya berfungsi untuk meningkatkan sifat – sifat mekanik pada karet alam.



Gambar 3 Kurva Konsentrasi MBTS vs Waktu Model 1, 2, dan 3 Pada Sampel Sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr Suhu 150°C

Pengaruh filler abu sawit pada vulkanisasi karet alam juga telah dilakukan oleh Sombatsompop *et al* [2004] yang membandingkan pengaruh *precipitated silica* (Psi) dan *fly ash silica* (FASi) sebagai filler pada karet alam. Dari hasil penelitiannya diketahui bahwa abu sawit tidak terlalu berpengaruh pada peningkatan *crosslink density* dikarenakan abu sawit mengandung bahan – bahan non silika yang cukup besar. Sedangkan pada filler *precipitated silica* (Psi) nilai *crosslink density* stabil pada 30 phr *precipitated silica* (Psi) dalam 100 phr karet alam dan terus meningkat pada jumlah phr *precipitated silica* (Psi) yang lebih besar.

KESIMPULAN

Model kinetika reaksi proses vulkanisasi karet alam dengan filler abu sawit paling baik digambarkan dengan model 2, yaitu model dengan penambahan sulfur secara bertahap. Mol *crosslink* vulkanisasi karet alam dengan filler abu sawit terbesar didapat dari sampel dengan konsentrasi sulfur 4 phr dan MBTS 0,75 phr pada suhu 150°C yaitu sebesar 80,523 mol/m³.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lili Saktini dan Ihda Novia yang telah banyak memberikan saran dan masukan bagi kesempurnaan pada penulisan jurnal ini.

LAMBANG DAN SINGKATAN

| | |
|--|---|
| A | Pre-eksponensial Faktor |
| A ₀ | Akselerator MBTS |
| A ₁ | Senyawa Monosulfida |
| A _x , A _y , A _z | Senyawa Polisulfida |
| B ^{*x} , B ^{*y} | Radikal Persulfenyl |
| B _x | Crosslink Prekursor |
| CPO | Crude Palm Oil |
| E _a | Energi Aktivasi |
| E ^{*o} | Radikal Polisulfida |
| | Non - Sulfur |
| E ^{*x} /E ^{*z} | Radikal Polisulfida |
| K _{A-S} | Konstanta reaksi sulfur dengan MBTS |
| K _{A-A} | Konstanta reaksi <i>exchange reaction</i> |
| K _{A-R} | Konstanta reaksi pembentukan <i>crosslink prekursor</i> |
| K _{B-R} | Konstanta reaksi pemecahan <i>crosslink prekursor</i> |
| K _{Vu} | Konstanta reaksi pembentukan <i>crosslink</i> |
| K _{DEG} | Konstanta reaksi degradasi <i>crosslink</i> |
| K _{DESULF} | Konstanta reaksi desulfurisasi <i>crosslink</i> |
| K _{E-S} | Konstanta reaksi radikal polisulfida dengan sulfur |
| K _{E-R} | Konstanta reaksi radikal polisulfida dengan karet |
| K _{BST-S} | Konstanta reaksi radikal persulfenyl dengan sulfur |
| K _{LOOP} | Konstanta reaksi pembentukan <i>loop</i> |
| K _{A-BST} | Konstanta <i>delay reaction</i> |
| K _{E-E} | Konstanta pembentukan senyawa polisulfida |
| K _B | Konstanta pemecahan senyawa polisulfida |
| MBTS | 2,2 – dithiobenzothiazole |
| MBT | 2 – mercaptobenzothiazoles |
| MDR | Moving Disk Rheometer |
| NR | Natural Rubber |
| S ₈ | 8 Atom Sulfur |
| SIR | Standart Indonesian Rubber |
| S _x , S _y | 1 Atom Sulfur |
| TMQ | Trimethylquinone |
| V _{ux} | Crosslink |
| ZnO | Seng Oksida |

DAFTAR PUSTAKA

- Direktorat Jenderal Perkebunan, 2011. *Luas Areal dan Produksi Perkebunan Seluruh Indonesia Menurut Pengusahaan*, [Online] Available at: <http://ditjenbun.deptan.go.id> [Accessed 25 Maret 2014].

- Fogler, H.S., 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering, Third Edition*, Prentice Hall, New Jersey.
- Gapkindo, 2011. *2020: RI Targetkan Jadi Produsen Karet Terbesar Dunia*, Available at :<http://www.gapkindo.org>. [Accessed 26 April 2014].
- Ghosh, P., S. Katare., P. Patkar., J.M. Caruthers, and V. Venkatasubramanian, 2003. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber For Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to A Rational Kinetic Model, *Rubber Chemistry and Technology*, Page: 592 – 693, Purdue University, West Lafayette.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering Third Edition*, John Wiley and Sons, Singapore..
- Sombatsompop, N., S. Thongsang., T. Markpin., E. Wimolmala., 2004. Fly Ash Particles and Precipitated Silica as Fillers in Natural Rubber and Styrene – Butadiene Rubber Compound, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 93: 2119 – 2130, Bangkok.
- Vasilakos, S.P and Tarantili, P.A., 2012, In – Situ Monitoring Of Curing Of Polysiloxane Nanocomposites, Based On Addition Elastomers, *ECCM 15 – 15th European Conference On Composite Materials*, Italy.