

POLIMERISASI AKRILAMID DENGAN METODE MIXED-SOLVENT PRECIPITATION DALAM PELARUT ETANOL-AIR

Prima Astuti Handayani

Fakultas Teknik Universitas Negeri Semarang

ABSTRAK

Polimerisasi akrilamid dengan mekanisme radikal bebas menggunakan metode pengendapan merupakan reaksi polimerisasi adisi. Polimer mempunyai berat molekul yang tinggi, larut dalam air dan dapat menaikkan viskositas air, sehingga polimer ini digunakan pada proses *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Penelitian ini bertujuan mempelajari variabel yang mempengaruhi reaksi polimerisasi dan berat molekul polimer yang dihasilkan. Polimerisasi akrilamid dilakukan didalam reaktor batch, pelarut etanol dimasukkan ke dalam reaktor dan dipanaskan sampai mencapai suhu tertentu kemudian ditambahkan inisiator kalium persulfat. Suhu dan kecepatan pengadukan selama proses dijaga tetap. Cuplikan diambil selang 15 menit dalam waktu 90 menit dan dianalisis dengan metode gravimetri. Peubah yang dipelajari meliputi suhu dan konsentrasi monomer. Berdasarkan hasil penelitian, diperoleh bahwa reaksi polimerisasi akrilamid dipengaruhi oleh suhu dan konsentrasi monomer. Pada kisaran peubah suhu 40-70°C, diperoleh berat molekul rata-rata polimer 87987,2 – 154885,6 gr/mol. Dan pada konsentrasi monomer 10-25 gr dalam 200 ml pelarut diperoleh berat molekul rata-rata polimer 101738,1 – 189926,7 gr/mol.

Kata kunci : polimerisasi, akrilamid, adisi, poliakrilamid

PENDAHULUAN

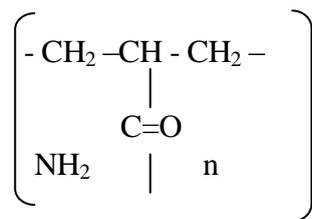
Poliakrilamid merupakan polimer sintesis yang dapat larut dalam air. Senyawa ini memiliki kegunaan yang cukup luas, antara lain sebagai flokulan dalam proses pemisahan fase padatan dan cairan. Saat ini, poliakrilamid memiliki kegunaan yang sangat penting dalam proses pengambilan minyak mentah dari dalam lapisan bumi (Kirk and Othmer, 1958).

Kebutuhan energi yang dirasakan semakin meningkat, sejalan dengan bertambahnya jumlah penduduk dan semakin berkembangnya ilmu pengetahuan dan teknologi. Sebagian besar kebutuhan energi tersebut masih dipasok oleh energi yang berasal dari minyak dan gas bumi. Minyak bumi sebagai sumber daya alam yang tak terbarukan memiliki keterbatasan dalam hal jumlah. Sementara itu pengambilan minyak dari dalam *reservoir* dengan cara primer maupun sekunder hanya mampu mengambil minyak sekitar 30 – 50% dari cadangan minyak keseluruhan. Oleh karena itu dikembangkan suatu usaha untuk meningkatkan perolehan minyak dari suatu *reservoir*, yang dikenal dengan *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Metode ini dilakukan dengan cara

menginjeksikan bahan-bahan yang tidak terdapat di dalam *reservoir* itu sendiri. Bahan yang diinjeksikan berupa polimer, yaitu *Hydrolyzed Partially Polyacrylamide* (HPAM) yang mempunyai berat molekul tinggi dan larut dalam air, sehingga polimer ini dapat digunakan pada proses *Enhanced Oil Recovery*. HPAM yang digunakan untuk proses EOR mempunyai berat molekul antara $2 \cdot 10^6 - 10 \cdot 10^6$ gr/mol (Sorbie, 1991), dan diperoleh dari reaksi hidrolisis poliakrilamid. Oleh karena itu diperlukan suatu metode untuk memperoleh poliakrilamid, sehingga poliakrilamid dapat dihidrolisis menghasilkan HPAM yang memenuhi syarat untuk EOR.

Akrlamid adalah senyawa organik yang merupakan bagian dari seri acrylic dan metacrylic amides yang paling sederhana dan paling penting karena memiliki kegunaan yang paling banyak. Akrlamid disebut juga 2 propenamida dan memiliki rumus bangun $H_2C=CHCONH_2$. Polimerisasi akrilamid dengan bantuan radikal bebas ini akan menghasilkan poliakrilamid. (Kirk dan Othmer, 1958).

Poliakrilamid adalah suatu senyawa polimer sintesis yang memiliki nilai kelarutan dalam air tinggi dan memiliki banyak kegunaan penting, sehingga banyak dimanfaatkan dalam berbagai proses. Poliakrilamid memiliki rumus bangun :



Proses polimerisasi terbagi atas polimerisasi kondensasi dan polimerisasi adisi. Polimer kondensasi adalah polimer yang terbentuk dari monomer fungsional dengan reaksi kondensasi dengan melepaskan beberapa molekul sederhana seperti air. Pada polimer kondensasi, unit yang berulang memiliki struktur yang berbeda dengan komponen penyusunnya. Polimerisasi kondensasi memiliki sifat bereaksi lambat dan bertahap. Contoh polimer kondensasi adalah poliamida. Sedangkan polimer adisi adalah polimer yang terbentuk dari monomer, dengan terlebih dahulu terjadi proses pembukaan ikatan rangkap tanpa harus kehilangan molekul-molekul yang sederhana. Unit yang berulang memiliki struktur yang sama dengan monomernya. Polimerisasi adisi berlangsung cepat dan serentak. Contoh polimer adisi adalah poliakrilamid (Flory, 1969).

Polimerisasi dengan menggunakan radikal bebas, sangat dipengaruhi oleh suhu, nilai pH, konsentrasi monomer dan media polimerisasi. Polimerisasi jenis ini merupakan polimerisasi yang paling sering dan umum dilakukan untuk menghasilkan poliakrilamid. Sepuluh sampai dua puluh persen larutan monomer akrilamid akan segera mempolimer dengan cepat dalam air dalam suhu

rendah. Polimerisasi maksimum terjadi pada suhu 50 – 60°C. Pada suhu yang lebih tinggi, laju polimerisasi akan menurun karena terbentuknya reaksi samping (Kricheldorf, 1992).

Polimerisasi akrilamid adalah reaksi adisi atau sering pula disebut reaksi rantai, yaitu reaksi yang berlangsung sangat cepat dan menghasilkan produk dengan berat molekul tinggi. Reaksi adisi ini membutuhkan inisiator yang akan membentuk pusat aktif tumbuhnya polimer. Inisiator yang sering dipakai adalah inisiator radikal bebas, anionic dan kationik. Inisiator lain yang dapat digunakan adalah panas, energi tinggi, gelombang ultrasonik. Pusat reaktif dari radikal, anion dan kation ini akan bereaksi dengan monomer dan bertumbuh dengan cepat sehingga ukuran molekul polimer bertambah besar. Berat molekul polimer relatif tetap selama polimerisasi meskipun konversi keseluruhan meningkat terhadap waktu reaksi (Odiari, 1970). Poliakrilamid bersifat higroskopis dan memiliki stabilitas panas yang lebih baik dibandingkan dengan polielektrolit lainnya. Poliakrilamid larut dalam air membentuk larutan yang jernih. Sifat-sifat poliakrilamid dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Sifat-sifat poliakrilamid

Sifat-sifat poliakrilamid	
Bentuk	Granular padat
Warna	Putih
Densitas, g/ml (23°C)	1,302
Kelarutan :	
Larut dalam air dan morpolin	
Tidak larut dalam alkohol, hidrokarbon, glikol, eter, ester dan tetrahidrofuran	

Sumber : Kirk-Othmer (1958)

Tahapan yang terjadi pada polimerisasi adisi radikal bebas sebagai berikut. Tahap inisiasi merupakan pembentukan radikal bebas dari suatu molekul yang diperlukan untuk tahap propagasi. Radikal dapat dihasilkan dari inisiator radikal. Kecepatan inisiasi relatif lambat tetapi berlanjut. Pada monomer vinil satu pasang elektron terikat antara dua atom karbon melalui ikatan sigma (σ) dan sepasang lagi membentuk ikatan pi (π). Radikal bebas menggunakan satu elektron dari ikatan π untuk membentuk ikatan yang lebih stabil dengan atom karbon lainnya (March, Jerry. 1979).

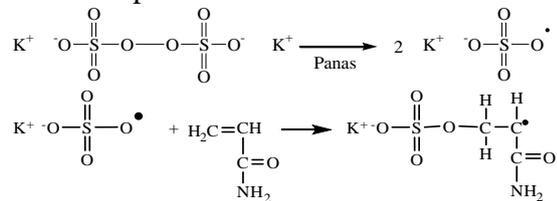
Tahap propagasi merupakan tahap reaksi yang cepat karena radikal yang terbentuk menyerang molekul lain dan menghasilkan radikal baru. Monomer yang telah bereaksi dengan radikal bebas bereaksi dengan molekul lain sehingga terjadi perpanjangan rantai.

Pada tahap terminasi ini terjadi proses pemutusan rantai. Terminasi terjadi karena reaksi penggabungan reaktan radikal yang membentuk molekul tunggal. Tahapan reaksi dari

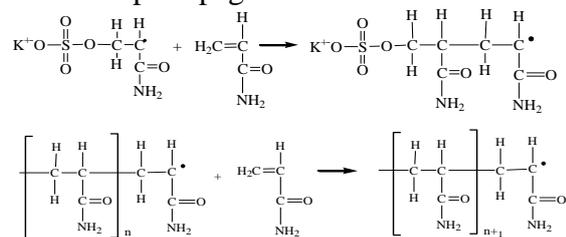
polimerisasi adisi berakhir dengan cara disproporsionasi yaitu terbentuk dua produk yang berbeda atau dengan cara kombinasi.

Tahap Reaksi Polimerisasi Akrilamida.

Tahap Inisiasi:

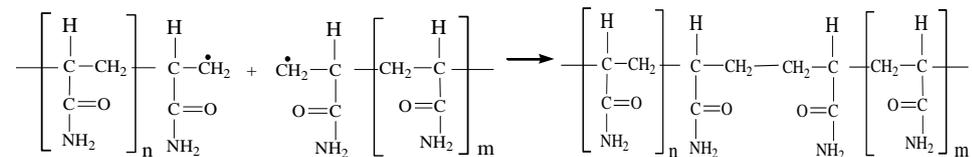


Tahap Propagasi

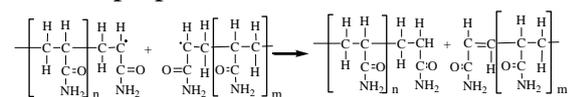


Tahap Terminasi

Kombinasi



Disproporsionasi



(Hunkeler, D. 1991)

Polimer yang dihasilkan memiliki berat molekul dan viskositas yang tinggi, maka proses polimerisasi dilakukan pada larutan encer (10-20% Akrilamida dari total medium pereaksi). Polimerisasi Akrilamida dilakukan melalui radikal bebas menggunakan berbagai macam inisiator. Inisiator yang sering digunakan adalah garam persulfat atau pasangan redoks seperti persulfat-metabisulfit. Berbagai macam inisiator digunakan pada temperatur yang berbeda tergantung pada kecepatan dekomposisi inisiator. Kecepatan dekomposisi berhubungan dengan struktur inisiator dan radikal yang dihasilkan. Peningkatan konsentrasi monomer dalam larutan akan meningkatkan berat molekul poliakrilamida (Odiان, George. 1981).

Polimerisasi adisi dibagi menjadi beberapa metode sebagai berikut (Sandler dan Karo, 1992): Polimerisasi curah, Polimerisasi emulsi, Polimerisasi pengendapan, Polimerisasi larutan, Polimerisasi suspensi, Fotopolimerisasi

Untuk meningkatkan hasil, perlu ditinjau beberapa faktor yang mempengaruhi reaksi hidrolisis seperti suhu dan konsentrasi zat pereaksi.

Suhu mempengaruhi konstanta kecepatan reaksi sesuai dengan persamaan Arrhenius. Jika suhu semakin tinggi maka nilai kecepatan reaksi semakin tinggi pula. Hal ini menunjukkan makin besarnya tenaga kinetis yang dimiliki oleh molekul-molekul zat pereaksi, sehingga semakin banyak tumbukan antar molekul yang akan menghasilkan reaksi. Menurut Arrhenius, hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu mengikuti persamaan :

$$k = A \exp (-E/RT) \quad (8)$$

Konsentrasi zat pereaksi. Pemakaian konsentrasi zat pereaksi yang tinggi menyebabkan reaksi lebih cepat, sebab makin besar kemungkinan terjadinya tumbukan antara molekul-molekul zat pereaksi.

Penentuan berat molekul polimer dilakukan dengan menggunakan persamaan Mark-Houwink-Sakurada yang menghubungkan viskositas intrinsik dengan berat molekul :

$$[\eta] = K_m \cdot BM^a \quad (9)$$

untuk poliakrilamid pada suhu 30°C dalam pelarut air dan rentang berat molekul 20000 – 500000, nilai $K_m = 6,31 \cdot 10^{-3}$ dan nilai $a = 0,8$ (Flory, 1969; Bandrup dan Immergut, 1975). Sedangkan untuk rentang berat molekul 500000 - 6000000 Klein (1980), menyebutkan bahwa nilai $K_m = 7,19 \cdot 10^{-3}$ dan $a = 0,77$ (Sorbie, 1991).

Viskositas intrinsik dicari dengan persamaan sebagai berikut (Bandrup dan Immergut, 1975) :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} \quad (10)$$

Nilai $[\eta]$ larutan polimer merupakan kemampuan molekul polimer untuk meningkatkan viskositasnya. Hal ini tergantung pada bentuk dan ukuran polimer. Untuk molekul polimer linier seperti poliakrilamid, kenaikan $[\eta]$ akan diikuti dengan kenaikan berat molekul.

Billmeyer (1962), menyebutkan bahwa viskositas intrinsik dapat pula ditentukan secara eksperimental, dengan menggunakan persamaan Huggins,

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] + k^1[\eta]^2 c \quad (11)$$

atau dengan persamaan Kraemer,

$$\frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c} = [\eta] - k^{11}[\eta]^2 c \quad (12)$$

dimana, $\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (13)$

METODE

Bahan Penelitian : Monomer akrilamid ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$), kalium persulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sebagai inisiator, etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), sebagai pelarut pada proses polimerisasi, metanol (CH_3OH), sebagai pencuci monomer, hidroquinon (1% dalam pelarut etanol), sebagai inhibitor pada proses polimerisasi dan aquades sebagai pelarut.

Alat : Reaktor, pemanas, termometer, pengaduk, pendingin balik, viscosimeter ostwald, botol timbang, timbangan analitik.

Jalannya Penelitian :

Monomer akrilamid dengan berat tertentu dan 200 ml pelarut etanol-air dimasukkan dalam labu leher tiga. Campuran dipanaskan sampai suhu yang diinginkan dan diaduk dengan kecepatan konstan.

Jika suhu operasi telah tetap, inisiator dengan berat tertentu dimasukkan ke dalam labu reaksi.

Perhitungan dimulai pada waktu inisiator dimasukkan kedalam reaktor sebagai $t=0$, polimerisasi dilakukan selama 90 menit.

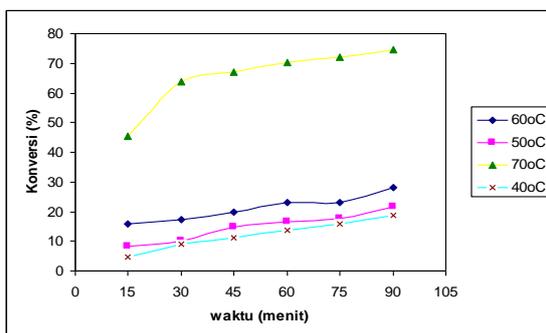
Variasi suhu pada interval 40 – 70°C. Variasi konsentrasi monomer akrilamid 10 - 25 gr dlm 200 ml pelarut etanol-air.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Polimerisasi akrilamid pada penelitian ini menggunakan metode pengendapan, sebagai pelarut digunakan etanol-air dan inisiator kalium persulfat. Polimerisasi metode pengendapan memiliki keuntungan berupa kemudahan dalam pemisahan polimer yang terbentuk dari larutan. Peubah yang diamati adalah suhu pada kisaran 40 - 70°C dan konsentrasi monomer akrilamid 10-25 gr dalam 200 ml pelarut. Kisaran suhu tertinggi pada penelitian ini diambil pada 70°C, dikarenakan titik didih pelarut etanol 78,3°C, sehingga diambil dibawah titik didihnya agar tidak banyak etanol yang menguap.

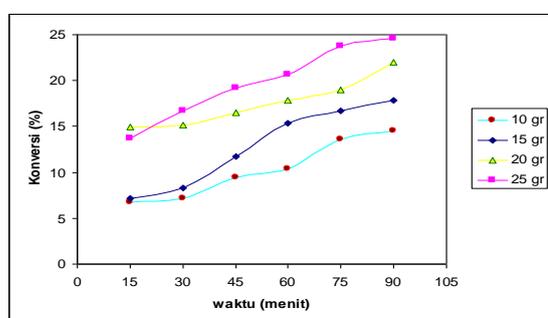
Pengaruh suhu divariasikan pada kisaran 40-70°C dengan kenaikan suhu 10°C, waktu reaksi 0 – 90 menit dengan beda waktu 15 menit, sedangkan variabel yang lain dibuat tetap yaitu

konsentrasi awal monomer 15 gr dalam 200 ml pelarut dan konsentrasi inisiator 3 gr dalam 200 ml pelarut. Hasil penelitian pengaruh suhu terhadap konversi disajikan pada gambar 1. Pada gambar 1 dapat dilihat bahwa pada waktu yang tetap, dengan semakin tingginya suhu maka konversi juga semakin meningkat. Kenaikan suhu mengakibatkan tenaga kinetis molekul pereaksi juga meningkat dan makin banyak molekul-molekul memiliki tenaga diatas tenaga pengaktifnya, sehingga tumbukan antara molekul-molekul pereaksi menghasilkan reaksi kimia semakin meningkat. Dari grafik dapat dilihat juga bahwa laju polimerisasi naik dengan cepat ketika radikal terbentuk dan selanjutnya relatif konstan hingga monomer habis bereaksi.



Gambar 1. Hubungan konversi akrilamid dengan waktu reaksi pada berbagai suhu

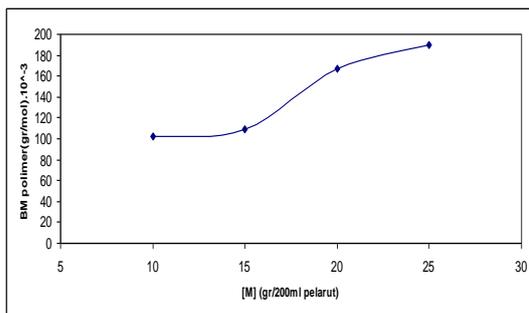
Hasil penelitian pengaruh konsentrasi awal monomer terhadap konversi disajikan pada gambar 2. Konsentrasi awal monomer divariasikan pada kisaran 10 – 25 gr dalam 200ml pelarut, waktu reaksi 0 – 90 menit dengan beda waktu 15 menit, sedangkan variabel yang lain dibuat tetap yaitu suhu reaksi 50°C dan konsentrasi inisiator 3 gr dalam 200 ml pelarut. Kisaran konsentrasi monomer diambil 10 – 25 gr dalam 200ml pelarut, adalah kisaran yang bisa dilakukan pada skala laboratorium. Pada gambar 2. dapat dilihat bahwa pada waktu reaksi tetap, kenaikan konsentasi monomer diikuti pula dengan kenaikan konversi. Fenomena ini menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi monomer maka laju polimerisasi juga semakin meningkat.



Gambar 2. Hubungan konversi akrilamid dengan waktu reaksi pada berbagai konsentrasi monomer.

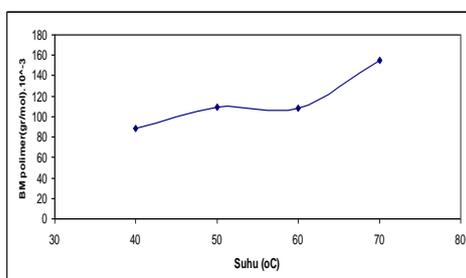
Penentuan berat molekul polimer dilakukan dengan pengukuran viskositas larutan polimer dalam pelarut air. Viskositas larutan polimer diukur dengan *viscometer* tipe Ostwald, Fenske atau Ubbelohde (Flory,1953). Hubungan berat molekul polimer dengan viskositas intrinsik sesuai persamaan (12). Nilai viskositas intrinsik $[\eta]$ larutan polimer merupakan kemampuan molekul polimer untuk meningkatkan viskositasnya. Nilai $[\eta]$ diperoleh dengan melakukan ekstrapolasi hubungan antara viskositas reduksi atau *inherent viscosity* larutan polimer dengan konsentrasi polimer, yang ditunjukkan pada perpotongan kurva dengan konsentrasi polimer sama dengan 0.

Pada penelitian ini berat molekul poliakrilamid pada variasi suhu disajikan dalam bentuk grafik maka diperoleh gambar 3. Berdasarkan gambar 3. dapat dilihat bahwa semakin tinggi suhu, maka berat molekul polimer ada kecenderungan semakin tinggi. Kenaikan suhu mengakibatkan tumbukan antara molekul-molekul pereaksi semakin tinggi, sehingga tenaga kinetis molekul pereaksi juga meningkat. Dengan demikian semakin tinggi suhu maka berat molekul rata-rata polimer semakin tinggi.



Gambar 3. Hubungan berat molekul poliakrilamid pada berbagai suhu

Hasil pengamatan berat molekul polimer pada berbagai konsentrasi monomer disajikan dalam bentuk grafik dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4. Hubungan berat molekul poliakrilamid pada berbagai konsentrasi awal monomer

Pada gambar 4. menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi awal monomer, maka berat molekul polimer semakin meningkat. Semakin besar konsentrasi awal monomer maka derajat polimerisasi semakin tinggi, sehingga berat molekul besar. Hasil perhitungan berat molekul polimer pada berbagai suhu dan konsentrasi monomer menunjukkan bahwa berat molekul polimer yang dihasilkan berada kisaran 87987,2 – 189926,7 gr/mol. Nilai ini masih berada dalam rentang berat molekul yang diijinkan yaitu 20000 – 500000, sehingga persamaan Mark-Houwink-sakurada beserta tetapannya dapat digunakan dalam penelitian ini. Berat molekul polimer yang dihasilkan dari polimerisasi dengan metode pengendapan lebih rendah dibandingkan dengan metode larutan, hal ini disebabkan pada polimerisasi larutan rantai polimer yang terbentuk lebih panjang dibandingkan dengan polimerisasi pengendapan.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Reaksi polimerisasi dipengaruhi oleh suhu reaksi, konsentrasi awal monomer. Semakin tinggi suhu, laju reaksi polimerisasi akan bertambah cepat, hal ini ditandai dengan kenaikan konversi akrilamid; Semakin besar konsentrasi monomer maka konversi akrilamid semakin besar.

Semakin tinggi suhu maka semakin besar nilai berat molekul rata-rata poliakrilamid; Semakin besar konsentrasi monomer, berat molekul rata-rata poliakrilamid semakin besar

Pengaruh variasi suhu pada kisaran 40 – 70°C diperoleh polimer dengan berat molekul rata-rata poliakrilamid 87987,2 – 154885,6 gr/mol; Pengaruh variasi konsentrasi monomer kisaran 10 – 25 gr dalam 200 ml pelarut diperoleh berat molekul rata-rata polimer 101738,1 – 189926,7 gr/mol.

Saran

Setelah melakukan penelitian ini dapatlah disarankan untuk penelitian selanjutnya, yaitu untuk mendapatkan hasil yang lebih teliti pada penentuan berat molekul polimer sebaiknya pada waktu pengukuran viskositas larutan polimer menggunakan viskosimeter ASTM.

DAFTAR PUSTAKA

Billmeyer. 1962. *Textbook of Polymer Science*. New York : John Wiley and Sons.

Bandrup, J., Immergut, E.H. 1975. *Polymer Handbook*. Second Edition. Interscience Publisher. New York.: John Wiley and Sons.

Flory, P.J. 1969. *Principles of Polymer Chemistry*. Seventh Edition. Ithaca : Cornell University Press.

- Kirk, G.W., and Othmer, D.F. 1978. *Encyclopedia of chemical Technology*. Third Edition. vol 1. pp 298 – 311. 312 – 330. New York: John Wiley and Sons.
- Kricheldorf, S.G., and Malkin, A. 1997. *Rheokinetics of Free Radical Polymerization of Acrylamide in An Aqueous Solution*. *Polymer Engineering and Science*. 37. 1331 -1340.
- Odian, G. 1970. *Principle of Polymerization*. New York : Mc. Graw Hill Book Company.
- Rudin,A.1982. *The Element of Polymer Science and Engineering*. London : Academic Press Inc.
- Sandler, S.R.and Karo, W, 1992. *Polymer Syntheses*. vol 1. pp 420–445. San Diego : Academic Press. Inc.
- Solomons, Graham. 1980. *Organic Chemistry*. Edisi ke 2. New York : John Wiley & Sons.
- Sorbie, K.S. 1991. *Polymer – Improved Oil Recovery*. vol 1. London : Blackie and Sons Ltd.