SINTESIS ASAM ETOKSI LIGNOSULFONAT SEBAGAI SURFAKTAN DARI LIMBAH TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT

Synthesis of Ethoxy Lignosulfonic Acid as a Surfactant from Waste of Palm Oil Empty Fruit Bunch

Ardinal^{1*} dan M. Rif'at²

1 Balai Riset dan Standardisasi Industri Padang
Jl. Raya LIK No.23 Ulu Gadut Padang, Indonesia
*e-mail: ardinal_ok@yahoo.co.id

2 Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada
Bulaksumur Kabupaten Sleman, Yogyakarta, Indonesia

Diterima: 25 September 2017, revisi akhir: 17 Desember 2017 dan disetujui untuk diterbitkan: 22 Desember 2017

ABSTRAK

Sintesis asam etoksi lignosulfonat sebagai surfaktan dari limbah tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dilakukan dengan tujuan mengisolasi lignin dari TKKS, mempelajari etilasi terhadap lignin dan sulfonasi terhadap etoksi lignin untuk menghasilkan asam etoksi lignosulfonat serta uji aktifitasnya sebagai surfaktan. Lignin diisolasi dari TKKS dengan metode sulfat, lalu dialkylasi dengan dietil sulfat (DES) dan disulfonasi dengan natrium bisulfit. Tiap produk dikarakterisasi dengan FT-IR dan untuk mengetahui keberhasilan sulfonasi diketahui dengan SEM-EDX. Uji sifat surfaktan yang dilakukan antara lain: penentuan konsentrasi kritis misel (KKM) dengan metode turbidimetri, pengukuran kestabilan busa, indeks emulsi dan kestabilan emulsi. Isolasi lignin dari TKKS menghasilkan padatan cokelat terang lignin dengan rendemen 27,8%. Alkilasi lignin dengan DES menghasilkan etoksi lignin dengan rendemen 83,0%. Sulfonasi etoksi lignin dengan natrium bisulfit menghasilkan asam etoksi lignosulfonat dengan rendemen 88,5%. Keberhasilan reaksi sulfonasi etoksi lignin dikonfirmasi dari kenaikan persen atom oksigen menggunakan SEM-EDX. Senyawa asam etoksi lignosulfonat sebagai surfaktan memiliki KKM 1,6 g/L, pada konsentrasi surfaktan 1,5 g/L dan volume busa stabil selama 100 menit. Surfaktan asam etoksi lignosulfonat memiliki indeks emulsi 35% pada sistem bensin-air dan 56% pada sistem minyak goreng-air. Emulsi yang terbentuk pada kedua sistem stabil selama empat hari pengukuran.

Kata kunci: asam etoksi lignosulfonat, lignin, surfaktan

ABSTRACT

Synthesis of ethoxy lignosulfonic acid as a surfactant from a waste of palm oil empty fruit bunch was aimed to isolate lignin, studying the ethylation of the lignin and sulfonation of the alkyl lignin to produce ethoxy lignosulfonic acid moreover to investigate its activity as the surfactant. At first, lignin was isolated from the waste of palm oil empty fruit bunch by sulfate method, then lignin was alkylated with diethylsulfate (DES), and the resulted ethoxy lignin was sulfonated using sodium bisulfite. Each product was characterized by FT-IR and the success of the sulfonation was proven by SEM-EDX. Surfactant test properties included: determination of critical micelle concentration (CMC) with turbidimetry method, foam stability, emulsions index and emulsion stability. Lignin isolation gave lignin as light brown solid in 27.8% yield. Alkylation reaction of lignin with diethyl sulfate produced ethoxy lignin in 83.0% yield. Sulfonation of ethoxy lignin using sodium bisulfite afforded ethoxy lignosulfonic acid in 88.5% yield. It was known that there was a significant increase in oxygen percentage at the sulfonation process. Ethoxy lignosulfonic acid as the surfactant has CMC of 1.6 g/L, the surfactant concentration of 1.5 g/L gave stable foam for 100 minutes, the surfactant has an emulsion index of 35% in a gasoline-water system and 56% in the cooking oil-water system. The emulsion on both systems was stable for four days of measurement.

Keywords: ethoxy lignosulfonic acid, lignin, surfactant

PENDAHULUAN

Kelapa sawit (*Elaeis guineensis*) adalah tanaman perkebunan yang dominan di banyak Negara. Indonesia dan Malaysia merupakan dua pensuplai 85% kebutuhan minyak sawit dunia (sekitar 53.500 juta ton) (Singh et al., 2013). Perkebunan kelapa sawit di Indonesia telah menyebar hingga ke 22 provinsi yang ada di Indonesia. Menurut (Directorate General of Estate Crops, 2015), luas area kelapa sawit mencapai 10,9 juta Ha, dimana 41,55% area merupakan perkebunan rakyat. Walaupun demikian luas area perkebunan kelapa sawit berbanding lurus dengan jumlah limbah kelapa sawit. Artinya, semakin banyak area perkebunan kelapa sawit maka semakin besar pula limbah yang dihasilkan. Menurut (Rachim et al., 2012), satu ton tandan buah segar (TBS) menghasilkan limbah tandan buah kosong, serat, dan cangkang biji sekitar 23%, 13,5%, dan 5,5%.

Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) adalah salah satu limbah industri kelapa sawit yang berbentuk padatan. Limbah ini cukup melimpah karena untuk setiap 1 ton TBS dihasilkan sekitar 230 kg TKKS. Permasalahan yang muncul yaitu saat dibuang membutuhkan banyak ruang, selain itu apabila disimpan dalam waktu yang lama limbah ini akan menghasilkan bau yang tidak sedap. Secara konvensional TKKS dimanfaatkan masyarakat sebagai bahan baku dalam pembuatan pupuk kalium melalui proses pembakaran pada tungku bakar. Pemanfaatan TKKS dengan pembakaran berpotensi untuk menimbulkan polusi udara. Oleh karena itu dibutuhkan inovasi pemanfaatan limbah TKKS sehingga meningkatkan nilai ekonomis dari limbah tersebut (Soraya et al., 2014).

Menurut (Sudiyani et al., 2013), TKKS mengandung selulosa (41-46,5%), hemiselulosa (25,3-33,8%), dan lignin (27,6-32,5%). Lignin merupakan komponen makromolekul kayu yang berikatan secara kovalen dengan selulosa dan hemiselulosa. Lignin dapat dimanfaatkan secara komersial sebagai bahan pengikat, perekat, surfaktan, dan sumber bahan kimia lainnya terutama turunan benzena pada berbagai industri.

Menurut (Pranowo, D., Suputa dan Tutik., 2006) salah satu cara untuk memperoleh konsentrasi NaOH optimum dalam metode sulfat yaitu dengan menambahkan Na_2S . Garam ini akan terhidrolisis dalam air sesuai persamaan reaksi (1).

Gambar 1. Reaksi lignin dengan NaOH

Pada awal reaksi terdapat NaOH dalam jumlah besar maka kesetimbangan bergeser ke kiri. Setelah reaksi berjalan terjadi pengurangan jumlah NaOH akibat bereaksi dengan lignin, sehingga kesetimbangan akan bergeser lagi dan konsentrasi NaOH optimum dapat dipertahankan selama proses refluks.

Kesetimbangan pada reaksi di atas melibatkan pembentukan gas H_2S sehingga memberikan bau yang kurang sedap selama reaksi berlangsung. Untuk mengurangi pengaruh H_2S , maka ditambahkan Na_2CO_3 yang bereaksi dengan H_2S sesuai persamaan (2). pada reaksi ini dibebaskan gas CO_2 yang kurang berbahaya daripada gas H_2S . Natrium karbonat berfungsi mengubah gas H_2S menjadi Na_2S , sehingga Na_2S dapat diperoleh kembali dan dapat kembali mempertahankan konsentrasi NaOH berdasarkan persamaan reaksi (1).

Lignin dapat larut dalam kondisi basa karena adanya gugus fenol yang dapat bereaksi dengan basa membentuk anion (R-O^-). Ketika dilakukan penambahan asam, ion hidrogen (H^+) yang berasal dari asam sulfat akan memprotonasi ion fenolat

dari lignin sehingga membentuk gugus fenol yang menyebabkan kelarutan lignin dalam air menurun (Gambar 2). Lignin akan mengendap dalam suasana asam, endapan yang terbentuk dipisahkan dengan alat *centrifuge* menggunakan metode sentrifugasi. Cara pemisahan ini berdasarkan adanya gaya sentrifugal yang diberikan pada partikel-partikel yang melayang sehingga partikel tersebut dapat mengendap dan sebagai akibatnya terjadi pemisahan antara partikel padat dengan supernatannya.

Gambar 2. Reaksi pengendapan lignin dengan asam sulfat

Surfaktan merupakan zat yang berperan menyatukan air dan minyak, misalnya produk *fatty ester* yang dimanfaatkan untuk kosmetik, sulfat alkohol berlemak untuk bahan deterjen dan sabun, *fatty silphosuccinate* untuk industri plastik, dan juga untuk industri lainnya seperti industri pangan, kertas, tekstil, hingga pengeboran minyak. Menurut (Wuryaningsih, 2008) data kebutuhan surfaktan di Indonesia sekitar 95 ribu ton per tahun sedangkan kapasitas produksi dalam negeri hanya 55 ribu ton per tahun dan 40 ribu ton lainnya masih diimpor. Terlebih lagi surfaktan yang banyak digunakan saat ini diperoleh dari petroleum (minyak bumi) yang bersifat tidak terbarukan dan berpotensi mencemari lingkungan.

Menurut (Fiona, P.R, Eva, 2012) Molekul surfaktan didefinisikan sebagai bahan aktif permukaan yang terdiri dari gugus polar dan nonpolar yang terpisah pada struktur molekulnya. Gugus polar akan terikat melalui interaksi elektrostatis dengan molekul seperti air dan ion. Gugus non polar akan terikat dengan molekul nonpolar yang ada melalui reaksi Van der Waals (Piispanen, 2002).

Suatu campuran dua fasa yang tidak saling bercampur seperti minyak dan air apabila ditambahkan surfaktan dalam jumlah yang sedikit akan teremulsi dan membentuk emulsi yang stabil (Hermawan F, 2016). Karakterisasi terhadap kinerja surfaktan dapat dilakukan melalui pengukuran tegangan muka, penentuan konsentrasi kritis misel, pengukuran kestabilan busa, indeks emulsi dan kestabilan emulsi.

Pada penelitian ini telah dilakukan pemanfaatan limbah TKKS yang jumlahnya melimpah dan harganya murah untuk dimodifikasi struktur kimianya sehingga dapat diaplikasikan sebagai surfaktan. Limbah TKKS dipreparasi untuk menghasilkan lignin dengan metode sulfat. Lignin kemudian dialkylasi untuk menghasilkan etoksi lignin yang memiliki gugus yang bersifat hidrofobik dan disulfonasi untuk menambahkan gugus sulfonat yang bersifat hidrofilik. Uji sifat surfaktan juga dilakukan untuk mengetahui kualitas dari senyawa tersebut.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan yang digunakan antara lain tandan kosong kelapa sawit (TKKS), NaOH (merck), Na_2CO_3 (merck), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (merck), H_2SO_4 98% (merck), HCl 37% (merck), dietil sulfat 98% (merck), Na_2S (teknis) dan pelarut akuades. Peralatan yang digunakan meliputi alat-alat gelas laboratorium, satu set alat refluks, grinder, pengaduk magnet, sentrifus (Fisher Scientific), timbangan analitis (Libror EB-330 Shimadzu), pH meter (Hanna Instrument 211), oven, dan desikator. Peralatan analisis meliputi FT-IR (Shimadzu Prestige-21), turbidimeter (Lamotte 2020e) dan SEM-EDX (JEOL JSM-6510LA).

Tandan kosong kelapa sawit diambil dari PT. Gersindo yang terletak di Kabupaten Pasaman Barat, Provinsi Sumatera Barat. Sampel dikeringkan di bawah sinar matahari, dihaluskan hingga ukuran 60 mesh. Hal ini bertujuan untuk mempercepat isolasi lignin karena semakin kecil partikel maka luas bidang sentuhnya akan makin besar dan reaksi akan berlangsung lebih cepat. Isolasi lignin

dilakukan dengan metode sulfat. Reaksi diawali dengan preparasi larutan campuran NaOH, Na₂S dan Na₂CO₃ yang dilarutkan dalam akuades sambil diaduk pada temperatur 60°C untuk mempercepat proses pelarutan. Lindi hitam yang diperoleh dari proses refluks kemudian diencerkan dengan akuades. Hal ini sesuai dengan penelitian (Simatupang et al., 2012) yang melaporkan bahwa rendemen lignin tertinggi terdapat pada pengenceran lindi hitam 1:2 dengan akuades. Lindi hitam yang telah diencerkan, diasamkan dengan H₂SO₄ untuk mengendapkan lignin. Dengan penambahan asam seperti H₂SO₄ lignin cenderung mengendap sehingga lignin dapat terisolasi.

Penelitian diawali dengan mengisolasi lignin dari TKKS dengan metode sulfat. Isolasi dilakukan dengan merefluks TKKS yang telah dicacah dengan larutan campuran NaOH, Na₂S, dan Na₂CO₃. Lignin nantinya digunakan sebagai bahan dasar pembuatan surfaktan. Produk yang dihasilkan kemudian dianalisis gugus fungsinya dengan FT-IR (*Shimadzu Prestige-21*). Untuk membuktikan hipotesis kedua dilakukan alkilasi terhadap lignin dengan dietil sulfat (DES). Produk yang dihasilkan kemudian dianalisis gugus fungsi dengan FT-IR dan morfologinya dengan SEM-EDX (*JEOL JSM-6510LA*). Untuk membuktikan hipotesis ketiga dilakukan sulfonasi terhadap etoksi lignin yang direaksikan dengan natrium bisulfat, adapun skema alur proses penelitian sesuai gambar 3

Pada Hipotesis yang keempat dapat diketahui apakah asam etoksi lignosulfonat dapat berfungsi sebagai surfaktan dimana dilakukan uji dengan penentuan konsentrasi kritis misel (KKM) dengan metode turbidimetri menggunakan peralatan turbidimeter. Konsentrasi kritis misel (KKM) merupakan salah satu parameter yang dapat menunjukkan kemampuan suatu senyawa sebagai zat aktif permukaan (surfaktan). Konsentrasi kritis misel adalah konsentrasi surfaktan dimana sejumlah misel terbentuk dan mampu memisahkan kotoran. Misel melarutkan kotoran dan minyak dengan cara mengangkat kotoran dari permukaan dan mendispersikan ke larutan.

Gambar 3. Alur proses penelitian

Penentuan nilai KKM dilakukan dengan mengukur turbiditas larutan dengan alat turbidimeter (Hiemenz and Rajagopalan, 1997). Prinsip dasar turbidimeter adalah mengukur intensitas cahaya yang dihamburkan setelah melalui suatu larutan tersuspensi. Metode ini dipilih dengan pertimbangan turbidimeter dapat memberikan ketepatan yang tinggi.

Pengukuran terhadap indeks emulsi dan kestabilan emulsi dilakukan untuk mengetahui sejauh mana senyawa asam etoksi lignosulfonat dapat bekerja sebagai surfaktan, khususnya sebagai agen pendispersi. Bila dua larutan murni yang tidak saling bercampur/larut seperti minyak dan air, dicampurkan lalu dikocok kuat-kuat, maka keduanya akan membentuk sistem dispersi yang disebut emulsi. Secara fisik terlihat seolah-olah salah satu fasa berada di sebelah dalam fasa yang lainnya. Bila proses pengocokan dihentikan, maka dengan sangat cepat akan terjadi pemisahan kembali, sehingga kondisi emulsi yang sesungguhnya muncul

dan teramati pada sistem dispersi yang terjadi dalam waktu yang sangat singkat.

Kestabilan emulsi sangat dipengaruhi oleh tegangan permukaan cairan. Salah satu cara untuk dapat menstabilkan emulsi adalah dengan menambahkan surfaktan ke dalam sistem tersebut (Hermawan F, 2016). Molekul surfaktan dapat berinteraksi dengan molekul air dan minyak seperti terlihat pada Gambar 4

Gambar 4. Interaksi antara molekul air dan minyak dengan surfaktan

Prinsip uji kestabilan emulsi asam etoksi lignosulfonat adalah kemampuannya dalam mempertahankan kestabilan emulsi diamati pada dua sistem yang berbeda yaitu sistem air-minyak kelapa dan sistem air-bensin. Volume emulsi dihitung setelah campuran air, surfaktan dan minyak diaduk, dan membentuk emulsi. Setelah terbentuknya emulsi maka dilakukan pendiaman selama 24 jam. Volume emulsi yang tersisa setelah 24 jam dibanding dengan volume awal adalah kemampuan asam etoksi lignosulfonat dalam menstabilkan emulsi air-minyak dan kestabilan emulsi dengan gelas ukur serta penentuan kestabilan busa dengan erlemeyer. Pengukuran kestabilan busa melalui metode yang dilakukan oleh (Shrestha et al., 2007) dengan melakukan pengadukan terhadap larutan asam etoksi lignosulfonat dengan variasi konsentrasi 0,5, 1,0 dan 1,5 g/L selama 2 jam agar terbentuk busa dan diukur ketinggian busa yang terbentuk selama beberapa waktu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada metode sulfat, terjadi reaksi antara lignin dengan NaOH. Reaksi yang

terjadi disajikan pada Gambar 2 memperlihatkan lignin digambarkan sebagai polimer dari koniferil alkohol. Koniferil alkohol tidak dapat larut dalam air, tetapi garam fenolat hasil reaksi dapat larut di dalam air. Hal ini menjadi dasar pemisahan lignin dengan selulosa yang merupakan penyusun utama TKKS dimana di saat pencucian dengan air, ion fenolat akan terdistribusi ke dalam fasa air sementara selulosa tidak larut di dalam air.

Rendemen lignin yang didapatkan pada penelitian ini sebesar 27,8%. Rendemen ini lebih tinggi dibandingkan rendemen lignin hasil isolasi dari TKKS yang dilakukan (Simatupang et al., 2012) dengan rendemen sebesar 16,42%. Hal ini karena metode isolasi yang digunakan (Simatupang et al., 2012) hanya menggunakan larutan NaOH 20%, sementara pada penelitian ini digunakan metode sulfat yang dapat mengoptimalkan kinerja dari NaOH dengan penambahan pereaksi Na_2CO_3 dan Na_2S . Selanjutnya dilakukan karakterisasi terhadap lignin dengan spektrometer FT-IR, yang menghasilkan spektra FT-IR seperti pada Gambar 5.

Dari spektra FT-IR di atas dilakukan identifikasi terhadap gugus fungsi yang terdapat pada lignin hasil isolasi. Pada bilangan gelombang 3425 cm^{-1} terdapat serapan yang cukup lebar dan diketahui bahwa adanya gugus O-H *stretching* dari alkohol dan fenol, sedangkan serapan pada bilangan gelombang 2924 cm^{-1} berasal dari C-H sp^3 . Serapan C=C cincin aromatik muncul pada panjang gelombang 1635 cm^{-1} . Serapan lain pada bilangan gelombang 1512, dan 1111 cm^{-1} merupakan serapan dari C-C aromatik, dan deformasi C-O eter. Spektra FT-IR di atas tidak jauh berbeda dengan analisis yang dilakukan oleh (Dzikrulloh, 2008) dan (Ibrahim and Daud, 2004) yang terlihat pada Tabel 1. Berdasarkan analisis dari spektra FT-IR tersebut dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut memang benar lignin.

Gambar 5. Spektra FT-IR lignin

Sumber: Data hasil penelitian sendiri

Tabel 1. Bilangan gelombang lignin

Bilangan Gelombang lignin hasil isolasi (cm ⁻¹)	Bilangan gelombang* (cm ⁻¹)	Bilangan gelombang** (cm ⁻¹)	Keterangan gugus fungsi
3425	3431	3433	Uluran O-H
2924	2926	2930	Uluran C-H gugus metil
1635	1616	1610	Cincin aromatik
1512	1507	1516	Cincin aromatik
1111	1116	1117	Uluran eter

Sumber: * Syahbirin dkk. (2008)

** Ibrahim dkk. (2004)

Alkilasi lignin

Pada struktur monomer lignin terdapat gugus hidroksi yang terikat pada cincin benzena. Gugus OH tersebut lebih bersifat asam dibandingkan gugus OH yang berada pada karbon alifatik (McMurry, 2012). Ion fenolat yang dihasilkan terstabilkan oleh efek resonansi, dimana muatan negatif akan terdelokalisasi pada cincin aromatik (Gambar 6). Selain itu adanya delokalisasi muatan pada gugus fenolat menyebabkan ion fenolat juga berfungsi sebagai nukleofil kuat.

Lignin akan bereaksi dengan NaOH membentuk ion fenolat yang bersifat nukleofil kuat. Ion fenolat akan menyerang gugus etil pada DES sehingga menghasilkan etoksi lignin (Mursiti and Matsjeh, 2013). Mekanisme reaksi pembentukan etoksi lignin terlihat pada Gambar 7, melalui reaksi SN₂. Gugus OH⁻ yang berasal dari NaOH yang merupakan basa kuat dapat menarik hidrogen yang terikat pada gugus fenol pada lignin. Hal ini menghasilkan ion fenolat yang memiliki

nukleofilisitas yang tinggi sehingga dapat menyerang salah satu gugus etil pada dietil sulfat.

Gambar 6. Resonansi lignin

Hal tersebut mengakibatkan terbentuknya ikatan baru antara atom O pada lignolat dengan atom C pada gugus etil serta menyebabkan pelepasan ikatan antara atom C etil dengan atom O pada dietil sulfat sehingga terbentuk produk etoksi lignin dengan rendemen 83%.

Selanjutnya dilakukan karakterisasi terhadap etoksi lignin yang didapatkan dengan FT-IR, spektra yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 8. Dari Spektra

FT-IR menunjukkan beberapa gugus fungsi yang terdapat pada alkil lignin. Pada bilangan gelombang 3456 cm^{-1} terdapat serapan yang diketahui bahwa adanya gugus O-H stretching dari alkohol. Terlihat bahwa terjadi penurunan serapan, dimana pada lignin serapan O-H cukup besar dan tajam sedangkan pada etoksi lignin terjadi penurunan serapan sehingga adanya indikasi penurunan jumlah gugus O-H karena telah digantikan oleh gugus etoksi.

Perbandingan bilangan gelombang lignin dengan etoksi lignin terlihat pada Tabel 2. Serapan pada bilangan gelombang 2978 cm^{-1} merupakan serapan dari C-H sp^3 . Serapan C=C cincin aromatik muncul pada panjang gelombang 1635 cm^{-1} , kemudian pada bilangan gelombang 1010 cm^{-1} merupakan serapan deformasi C-O eter.

Gambar 7. Mekanisme reaksi pembentukan etoksi lignin

Selanjutnya dilakukan analisis menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui morfologi pada asam etoksi lignosulfonat dapat dilihat secara kualitatif, sehingga diketahui jumlah atom nitrogen, oksigen dan sulfur yang terdapat dalam

asam etoksi lignosulfonat. Data EDX dari etoksi lignin dan asam etoksi lignosulfonat terlihat pada Tabel 3.

Gambar 8. Spektra FT-IR etoksi lignin

Tabel 2. Perbandingan bilangan gelombang lignin dan etoksi lignin

Bilangan Gelombang lignin hasil isolasi (cm^{-1})	Bilangan Gelombang etoksi lignin hasil isolasi (cm^{-1})	Keterangan Gugus fungsi
3425	3456	Uluran O-H
2924	2978	Uluran C-H gugus metil
1635	1635	Cincin aromatik
1512	1512	Cincin aromatik
1111	1010	Uluran eter

Sumber: Penelitian sendiri

Tabel 3. Data EDX etoksi lignin dan asam etoksi lignosulfonat

Unsur	Etoksi lignin Massa (%)	Asam etoksi lignosulfonat Massa (%)
N	5,36	1,38
O	77,41	87,50
S	17,23	11,12

Pada Tabel 3 terjadi peningkatan jumlah atom oksigen setelah dilakukannya sulfonasi. Hal ini karena ion bisulfite yang ditambahkan memiliki tiga atom oksigen. Persentase relatif atom N yang menurun sebanyak 4%, naiknya jumlah atom oksigen pada asam etoksi lignosulfonat yang menandai proses sulfonasi telah berhasil dilakukan.

Pada Gambar 9 terlihat morfologi permukaan dari etoksi lignin (a) dan asam

etoksi lignosulfonat (b). Morfologi permukaan etoksi lignin terlihat lebih rapat dan teratur dibandingkan dengan asam etoksi lignosulfonat. Hal ini mengindikasikan bahwa telah terjadi sulfonasi yang mana merupakan substitusi elektrofilik pada cincin benzena. Pada asam etoksi lignosulfonat penambahan gugus sulfonat menyebabkan terbentuknya ikatan hidrogen antar gugus sulfonat sehingga penataan antar gugus alkil menjadi renggang dan morfologinya terlihat kurang teratur.

(a)

(b)

Gambar 9. Morfologi permukaan (a) etoksi lignin dengan pembesaran 2500 kali (b) asam etoksi lignosulfonat dengan pembesaran 2500 kali

Uji Surfaktan

Konsentrasi kritis misel (KKM)

Penentuan nilai KKM yang dilakukan pada larutan sampel dalam berbagai variasi konsentrasi (0,5 - 2,0 g/L) dengan pengukuran diulang sebanyak tiga kali untuk setiap konsentrasi sampel, kemudian

dibuat grafik turbiditas rerata versus konsentrasi sampel seperti terlihat pada Gambar 10. Harga KKM ditentukan pada saat perubahan konsentrasi sampel mengakibatkan perubahan yang cukup signifikan dari kemiringan grafik turbiditas rerata sampel.

Gambar 10. Turbiditas rerata versus konsentrasi larutan asam etoksi lignosulfonat

Dari pengukuran turbiditas awalnya terjadi peningkatan turbiditas secara teratur seiring dengan peningkatan konsentrasi larutan. Peningkatan turbiditas sangat bergantung pada jumlah molekul dalam larutan yang menghamburkan kuantitas sinar yang dilewatkan dan ini dipengaruhi oleh konsentrasi.

Seperti yang terlihat pada Gambar 10, nilai KKM dari larutan asam etoksi lignosulfonat berada pada konsentrasi 1,6 g/L. Nilai KKM ini sejalan dengan penelitian (Hermawan F, 2016) dengan nilai KKM sebesar 1,6 g/L dari surfaktan yang berasal dari batang tembakau. Pada konsentrasi di bawah KKM turbiditas larutan cenderung lebih kecil karena konsentrasi larutan yang lebih kecil menyebabkan molekul-molekul surfaktan yang terdapat dalam larutan berukuran semakin kecil sehingga sinar datang lebih banyak yang diteruskan, namun seiring dengan meningkatnya konsentrasi maka sinar datang akan semakin banyak yang dihamburkan yang terdeteksi oleh detektor. Pada saat mencapai nilai KKM turbiditas larutan naik secara signifikan. Hal ini dikarenakan monomer-monomer surfaktan yang semakin banyak terkumpul dan membentuk misel seperti terlihat pada Gambar 10.

Misel mampu menghamburkan sinar datang lebih banyak dibandingkan dalam bentuk monomer.

Gambar 11. Ilustrasi pembentukan misel

Indeks Emulsi dan Kestabilan Emulsi

Gambar 12 memperlihatkan indeks emulsi hasil penelitian yang menunjukkan bahwa indeks emulsi yang dibentuk oleh sistem air-surfaktan-minyak kelapa lebih tinggi (60%) dibandingkan sistem air-surfaktan-bensin (36%). Indeks emulsi ini sejalan dengan penelitian (Hermawan F, 2016) dimana indeks emulsi yang dibentuk oleh sistem air-surfaktan-minyak kelapa (68%) juga lebih tinggi dibandingkan sistem air-surfaktan-bensin (10%) dari surfaktan yang berasal dari batang tembakau. Akan tetapi kestabilan emulsi yang lebih baik ditunjukkan oleh sistem air-surfaktan-bensin. Hal ini terlihat dari hari pertama hingga keempat tidak terdapat penurunan indeks emulsi yang cukup signifikan.

Pada dasarnya perbedaan angka indeks emulsi dan kestabilan dipengaruhi oleh berbagai faktor. Hal ini karena emulsi merupakan suatu sistem yang kompleks. Faktor-faktor yang berpengaruh terhadap indeks emulsi antara lain perbedaan perbandingan air dan minyak yang digunakan, struktur surfaktan, dan kecepatan pembentukan emulsi. Selain itu energi input, struktur partikel emulsi serta temperatur dan tekanan juga mempengaruhi indeks emulsi. Pada penelitian ini, perlakuan yang diberikan kepada kedua sistem sama sehingga faktor yang membedakan kedua sistem tersebut adalah struktur molekul dari minyak kelapa dan bensin.

Pada gambar 12 minyak kelapa memiliki indeks emulsi yang lebih besar

dibandingkan bensin. Hal ini karena minyak kelapa merupakan asam lemak yang memiliki gugus karboksilat yang dapat membentuk ikatan hidrogen dengan ion sulfonat sehingga mampu membentuk emulsi yang lebih banyak. Namun minyak kelapa memiliki kestabilan yang kurang baik dibandingkan bensin. Hal ini karena pada umumnya minyak kelapa terdiri atas senyawa trigliserida yang memiliki rantai panjang (C_{12} - C_{16}), sedangkan bensin terdiri atas senyawa hidrokarbon yang memiliki rantai pendek (C_3 - C_8). Dengan semakin panjangnya rantai alkil yang dimiliki maka kemampuannya terdispersi di dalam air akan menjadi semakin rendah sehingga menghasilkan struktur emulsi yang kurang stabil dibandingkan bensin.

Gambar 12 Indeks emulsi terhadap waktu pengamatan

Penentuan Kestabilan Busa

Data Kestabilan Busa diperoleh berupa perubahan volume busa yang terbentuk kemudian dibuat grafik volume busa terhadap waktu pengamatan yang terlihat pada Gambar 13. Dari Gambar 13 terlihat semakin tinggi konsentrasi larutan asam etoksi lignosulfonat yang digunakan maka volume busa akan semakin meningkat. Pada konsentrasi larutan 0,5 g/L sudah tidak ada busa yang terbentuk di atas menit ke 60. Kemudian untuk konsentrasi 1,0 dan 1,5 g/L busa masih terlihat hingga menit ke 100. Pada konsentrasi 1,5 g/L busa terbentuk dengan volume tertinggi yaitu 32 cm dan kestabilan

tinggi khususnya untuk pengamatan hingga menit ke-20.

Penelitian ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh (Hermawan F, 2016) dimana pada konsentrasi 1,5 g/L busa dari surfaktan yang berasal dari batang tembakau cenderung stabil. Hal ini dikarenakan oleh kemampuan surfaktan dalam menurunkan tegangan permukaan lebih besar. Suatu lamella busa yang stabil terjadi karena pada saat cairan memiliki tegangan muka rendah, permukaan cairan memiliki sifat viskoelastisitas yang paling tinggi sehingga permukaan larutan akan lebih lambat melepaskan gas/udara yang tertangkap.

Gambar 13. Grafik kestabilan volume busa terhadap waktu pengamatan pada berbagai konsentrasi asam etoksi lignosulfonat.

KESIMPULAN DAN SARAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa Isolasi lignin dari limbah tandan kosong kelapa sawit (TKKS) menghasilkan padatan berwarna cokelat gelap dengan rendemen 27,8%. Etilasi lignin menggunakan dietil sulfat menghasilkan etoksi lignin berupa padatan berwarna cokelat tua dengan rendemen 83,0%. Sulfonasi etoksi lignin menggunakan natrium bisulfat menghasilkan asam etoksi lignosulfonat berupa padatan berwarna cokelat terang dengan rendemen 88,5%.

Dari penelitian asam etoksi lignosulfonat sebagai surfaktan dari limbah tandan kosong kelapa sawit dapat berfungsi sebagai surfaktan dengan asam etoksi lignosulfonat memiliki KKM sebesar

1,6 g/L. Pada konsentrasi surfaktan 1,5 g/L volume busa cukup stabil selama 100 menit. Surfaktan memiliki indeks emulsi 35% pada sistem bensin-air dan 56% pada sistem minyak kelapa-air dimana emulsi yang terbentuk pada kedua sistem stabil selama empat hari pengukuran.

DAFTAR PUSTAKA

- Directorate General of Estate Crops, 2015. Statistik Perkebunan Indonesia 2014-2016: Kelapa sawit. Tree Crop Estate Stat. Indones. 2014-2016 79.
- Dzikrulloh, G.S.A.S.T., 2008. Studi pengaruh perbandingan reaktan lignin NaHSO_3 dan pH terhadap natrium lignosulfonat (NaLS) 1, 133-139.
- Fiona, P.R, Eva, L.. dan Y., 2012. Pembuatan surfaktan natrium lignosulfonat dari tandan kosong kelapa sawit dengan sulfonasi langsung. J. Tek. Kim. No. 1, Vol, 41-46.
- Hermawan F, 2016. Sintesis etil lignosulfonat dari limbah batang tembakau untuk pengembangan surfaktan, Skripsi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, UGM, Yogyakarta.
- Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R., 1997. Principles of colloid and surface chemistry. Marcel Dekker. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90045-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90045-6)
- Ibrahim, M.N., Daud, W.R., 2004. Characterization of lignin precipitated from the soda black liquor of oil palm empty fruit bunch fibers by various mineral acids. Aijst 21, 57-67.
- McMurry, J., 2012. Organic Chemistry, 8th Edition. Belmont, CA Brooks Cole/Cengage Learn. 2012. 1376. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/08302-X>
- Mursiti, S., Matsjeh, S., 2013. Isolasi, identifikasi dan elusidasi struktur senyawa alkaloid dalam ekstrak metanol-asam nitrat dari biji mahoni bebas minyak (Swietenia macrophylla, King) Info Artikel. J. MIPA 36, 169-177.

- Piispanen, P.S., 2002. Synthesis and characterization of surfactants based on natural products, Thesis.
- Pranowo, D., Suputa dan Tutik., D., 2006. Sintesis 4-(3,4-dimetoksi-fenil)-3-buten-2-on dan uji aktivitasnya sebagai atraktan lalat buah, *J. Chem.*, 6(1), 99-103 6, 99–103.
- Rachim, P.F., Mirta, E.L., Thoha, M.Y., 2012. Pembuatan surfaktan natrium lignosulfonat dari tandan kosong kelapa sawit dengan sulfonasi langsung. *J. Tek. Kim.*
- Shrestha, L.K., Sharma, S.C., Sato, T., Glatte, O., Aramaki, K., 2007. Small-angle X-ray scattering (SAXS) study on nonionic fluorinated micelles in aqueous system. *J. Colloid Interface Sci.* 316, 815–824. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.005>
- Simatupang, H., Nata, A., Herlina, N., 2012. Studi isolasi dan rendemen lignin dari tandan kosong kelapa Sawit (Tkks). *J. Tek. Kim. USU* 1, 20–24.
- Singh, P., Sulaiman, O., Hashim, R., Peng, L.C., Singh, R.P., 2013. Using biomass residues from oil palm industry as a raw material for pulp and paper industry: Potential benefits and threat to the environment. *Environ. Dev. Sustain.* <https://doi.org/10.1007/s10668-012-9390-4>
- Soraya, D.F., Sopiah, N., Kholik, M.A., 2014. Pemanfaatan tandan kosong kelapa sawit sebagai bioabsorben dalam penanganan pencemaran minyak. *Pros. Semin. Nas. Pengelolaan Sumber d. Alam dan Lingkung.* 284–288.
- Sudiyani, Y., Styarini, D., Triwahyuni, E., Sudiyarmanto, Sembiring, K.C., Aristiawan, Y., Abimanyu, H., Han, M.H., 2013. Utilization of biomass waste empty fruit bunch fiber of palm oil for bioethanol production using pilot - Scale unit, in: *Energy Procedia*. pp. 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.005>
- Wuryaningsih, 2008. Surfactan sudah seharusnya dikembangkan besar-besaran, www.lipi.go.id, diakses pada 17 Mei 2016, *Journal of Chemical Information*.