



Oksidasi dan Sulfonasi Tandan Kosong Kelapa Sawit sebagai Katalis Asam Heterogen

Oxidation and Sulfonation of Oil Palm Empty Fruit Bunch as Heterogeneous Acid Catalyst

Teuku Miftah Ibrahim, Chusnul Hidayat*, Umar Santoso

Program Studi Teknologi Hasil Perkebunan, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

*Corresponding Author: chusnul@gadjahmada.edu

Terima draft : 16 April 2017; Terima draft revisi: 27 Oktober 2017; Disetujui : 03 Desember 2017

Abstrak

Penggunaan katalis asam homogen memiliki kelemahan dalam pemisahan katalis dari media reaksi. Oleh karena itu, perlu dikembangkan katalis heterogen (padat) yang mudah dipisahkan dari media reaksi sehingga dapat menyederhanakan tahap produksi. Penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi tandan kosong kelapa sawit (TKKS) menjadi katalis asam heterogen (padat) melalui proses oksidasi dan sulfonasi. Pada proses oksidasi, lignoselulosa diubah menjadi aldehid, kemudian dilanjutkan dengan sulfonasi untuk mengubah gugus karbonil menjadi sulfonat. TKKS di-pretreatment terlebih dahulu, kemudian dioksidasi menggunakan sodium periodat (rasio 0,8) pada suhu dan waktu bervariasi (40, 50 dan 60 °C, selama 3, 6, 9 dan 12 jam) dalam *waterbath shaker* 150 strokes/min dengan kondisi tanpa cahaya. Selanjutnya dilakukan reaksi oksidasi sebanyak dua tahap diikuti dengan sulfonasi. TKKS tersulfonasi kemudian diaplikasikan untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi etil oleat. Suhu dan waktu reaksi oksidasi berpengaruh sangat signifikan ($p < 0,01$) terhadap kandungan gugus karbonil yang terbentuk. Perlakuan pada suhu 50 °C selama 9 jam mampu menghasilkan gugus karbonil $98,34 \pm 1,52 \mu\text{mol/g-sampel}$. Reaksi oksidasi dua tahap mampu meningkatkan gugus karbonil 12,02 % lebih besar daripada reaksi satu tahap. Reaksi sulfonasi pada suhu 45 °C selama 3 jam hanya mampu mengkonversi 27,97 % gugus karbonil menjadi sulfonat dengan kandungan total sulfur $6,30 \pm 0,29 \%$. Hal ini berdampak pada kemampuan TKKS tersulfonasi untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi etil oleat dengan yield yang masih rendah yaitu $29,12 \pm 5,15 \%$.

Kata kunci : oksidasi, sulfonasi, tandan kosong kelapa sawit, katalis asam heterogen

Abstract

The use of homogeneous (liquid) acid catalyst has a disadvantages especially for the separation of the catalyst from the reaction medium. Therefore, it is necessary to develop a heterogeneous (solids) catalysts is needed, which more easily separated from the reaction medium is necessary to simplify the production stage. The objective of this research was to modify the oil palm empty fruit bunches (OPEFB) for heterogeneous (solids) acid catalysts through both process of oxidation and sulfonation. In the oxidation process, the lignocellulose converted to aldehydes, whereas the sulfonation process to convert aldehydes to sulfonates. OPEFB was first pretreated, then it was oxidized using sodium periodate (0.8 ratio) at a varies temperature and time (40, 50 and 60 °C, for 3, 6, 9 and 12 h) in a water bath shaker at 150 rpm without light conditions. Furthermore two-stage oxidation reaction was performed followed by sulfonation. Sulfonated OPEFB was used to catalyze the synthesise of ethyl oleate. The effect of oxidation temperature and time was highly significant ($p < 0.01$) on the content of aldehydes formed. Oxidation treatment at a temperature of 50 °C for 9 h was able to produce carbonyl content of $98.34 \pm 1.52 \mu\text{mol/g-sample}$. A double oxidation reaction was able to increase the carbonyl group 12.02% larger than a single oxidation reaction. Sulfonation reaction at a temperature of 45 °C for 3 h was only able to convert 27.97% aldehydes into sulfonates with a total sulfur content of $6.30 \pm 0.29\%$. The sulfur content was affected to the ability of sulfonated OPEFB to catalyze the synthesise of ethyl oleate with low yield i.e. $29.12 \pm 5.15\%$.

Keywords: oxidation, sulfonation, oil palm empty fruit bunches, heterogeneous acid catalysts

1. Pendahuluan

Esterifikasi merupakan reaksi yang sangat penting dalam industri untuk mengkonversi

suatu bahan (*raw material*) menjadi produk yang berguna atau mempunyai nilai tambah. Esterifikasi dapat dilakukan menggunakan katalis homogen (NaOH, H₂SO₄ dan HCl),

katalis heterogen (anion resin dan kation resin) dan biokatalis (lipase). Esterifikasi dilakukan menggunakan katalis asam jika bahan bakunya adalah asam lemak bebas (ALB) atau minyak dengan kadar ALB tinggi, walaupun diperlukan waktu reaksi yang lebih lama dibandingkan katalis basa (Chen dan Fang, 2011). Penggunaan katalis asam homogen (cair) seperti HCl dan H₂SO₄ memiliki kelemahan yaitu sulit dipisahkan dari media reaksi. Hal ini menyebabkan peningkatan biaya proses pemisahan pada industri kimia (Shajaratunnur, 2014). Oleh karena itu, diperlukan pengembangan katalis heterogen (padat) yang lebih mudah dipisahkan dari media reaksi sehingga dapat menyederhanakan tahapan produksi.

Kelebihan dari katalis asam padat adalah tidak sensitif terhadap kadar asam lemak bebas yang tinggi; esterifikasi dan transesterifikasi terjadi secara simultan; mampu mengeliminasi tahapan pencucian produk; pemisahan katalis dari medium reaksi yang mudah, menghasilkan tingkat kontaminasi produk yang rendah; regenerasi dan resiklus katalis yang mudah dan; penurunan korosi walaupun adanya bahan asam (Abdullah dkk., 2017; Sani dkk., 2014; Sarin, 2012). Selain itu, tandan kosong kelapa sawit (TKKS) merupakan limbah biomassa berbasis selulosa yang ketersediaannya sangat melimpah di Indonesia dan belum dimanfaatkan dengan baik. Salah satu alternatif pemanfaatan TKKS adalah sebagai bahan untuk pembuatan katalis padat melalui proses oksidasi dan sulfonasi. Biomassa berbasis selulosa dapat dimodifikasi melalui proses oksidasi untuk memperoleh gugus karbonil dilanjutkan sulfonasi untuk mengkonversi gugus karbonil menjadi gugus sulfonat (Shet, 1996; Zhang dkk., 2008; Pan dan Ragauskas, 2014).

Pretreatment merupakan tahapan yang penting dalam proses konversi selulosa untuk menghilangkan atau mengubah hemiselulosa atau lignin, mengurangi kristalinitas selulosa dan meningkatkan luas permukaan sehingga lebih mudah diakses oleh bahan pengoksidasi. Pretreatment kimia dengan asam encer merupakan salah satu metode pretreatment yang paling menjanjikan karena efektif dan murah. Akan tetapi, pretreatment kimia tetap memerlukan energi panas, salah satunya dengan steam (autoclave bertekanan) yang menghasilkan uap panas di bawah tekanan sehingga menyebabkan kerusakan sebagian besar struktur lignoselulosa, hidrolisis fraksi hemiselulosa dan depolimerisasi komponen lignin. Pretreatment biomassa lignoselulosa dengan asam encer pada suhu autoclave ±

121 °C, hasilnya menunjukkan bahwa waktu terbaik pretreatment lignoselulosa menggunakan metode ini selama 30 menit karena waktu yang lebih lama dapat membentuk inhibitor sebagai hasil samping dari penggunaan asam (Gabhane dkk., 2014).

Polisakarida dapat dioksidasi dengan menggunakan sodium periodat sebagai agen pengoksidasi karena sangat efisien dan selektif untuk membuka cincin oksidatif yang memisahkan ikatan C-C untuk membentuk senyawa dikarbonil (Jiang dkk., 2016; Coseri dkk., 2013; Cumpstey, 2013; Sirvio dkk., 2011). Menurut Sirvio dkk. (2011) suhu yang tinggi pada oksidasi selulosa akan dapat meningkatkan kandungan aldehyd. Menurut Shet (1996) suhu yang terlalu tinggi menyebabkan oksidasi selulosa berlangsung terlalu cepat sehingga menghasilkan produk yang tidak seragam disertai terjadinya dekomposisi pada periodat, sedangkan pada suhu rendah reaksi berlangsung lambat. Untuk itu, agar oksidasi berjalan maksimal diperlukan suhu reaksi yang tepat. Untuk melakukan reaksi sulfonasi, reagen sulfonasi yang sesuai dan tanpa batasan adalah golongan alkali bisulfit, seperti natrium bisulfit (NaHSO₃) (Zhang dkk., 2008; Pan dan Ragauskas, 2014).

Oksidasi selulosa cenderung lebih sulit dibandingkan dengan sulfonasi selulosa yang telah dioksidasi. Oleh karena itu, penelitian ini difokuskan pada mengevaluasi kondisi terbaik proses oksidasi TKKS menggunakan sodium periodat. Faktor yang dievaluasi adalah suhu dan waktu reaksi oksidasi. TKKS teroksidasi dilakukan proses sulfonasi untuk mendapatkan selulosa yang bermuatan negatif (bersifat asam). Selanjutnya aktivitas katalitik dari TKKS termodifikasi sebagai katalis asam heterogen dievaluasi pada proses sintesis etil oleat. Selain itu, tingkat pelepasan sulfonat (*leaching*) katalis juga di analisis untuk melihat efektivitas katalis jika digunakan berulang.

2. Metodologi

2.1. Bahan dan Alat

Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) diperoleh dari Pabrik Minyak Kelapa Sawit PT. Nafasindo Kabupaten Aceh Singkil, Provinsi Aceh. Asam sulfat, sodium periodat, sodium meta bisulfit, etanol dan asam oleat diperoleh dari Merck KGaA (Darmstadt, Jerman). Molecular sieve diperoleh dari Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Peralatan yang digunakan meliputi *waterbath shaker*, *hammer mill*, Fourier

transform infrared (FTIR) spectroscopy, dan spektroskopi UV-VIS.

2.2. Pretreatment Tandan Kosong Kelapa Sawit dengan Asam

TKKS dicacah sampai ukuran 3-5 cm dan dikeringkan sampai kadar air 8%. TKKS kering digiling menggunakan *hammer mill* hingga halus, kemudian diayak menggunakan saringan 60 mesh dan 100 mesh. Serbuk TKKS yang lolos ayakan 60 mesh tetapi tidak lolos ayakan 100 mesh digunakan dalam penelitian ini.

Pretreatment serbuk TKKS secara kimia dilakukan dengan menggunakan asam encer dalam *autoclave* berdasarkan metode Gabhane dkk., (2014). Sebanyak 100 g serbuk TKKS dimasukkan dalam erlenmeyer, kemudian ditambahkan 1 L larutan 5% H₂SO₄. *Pretreatment* dilakukan dalam *autoclave* pada suhu ± 121 °C selama 30 menit. Hasil reaksi kemudian difiltrasi dan dicuci dengan aquadest untuk menghilangkan sisa asam (3 kali). Padatan hasil filtrasi dikeringkan pada suhu 50 °C selama 48 jam.

2.3. Pengaruh Suhu dan Waktu Oksidasi Terhadap Gugus Karbonil

Oksidasi serbuk TKKS hasil *pretreatment* dilakukan berdasarkan metode Pan dan Ragauskas (2014) dengan sedikit modifikasi. Sebanyak 2 g TKKS yang telah dilakukan *pretreatment* dimasukkan dalam erlenmeyer 100 mL, kemudian ditambahkan aquadest 60 mL (30 mL/g sampel) dan natrium periodat (NaIO₄) sebanyak 1,6 g (rasio NaIO₄ : TKKS = 0,8). Reaksi dilakukan dalam *waterbath shaker* (150 *strokes/min*). Reaksi dilakukan selama 3 jam, 6 jam, 9 jam dan 12 jam, sedangkan suhu divariasikan pada 40 °C, 50 °C dan 60 °C. Selanjutnya campuran difiltrasi dengan kain saring dan dicuci dengan aquadest (60 mL) sebanyak 3 kali. Kemudian sampel dikeringkan pada suhu ± 50 °C selama 24 jam.

2.4. Pengaruh Oksidasi dua Tahap Terhadap Gugus Karbonil

Proses oksidasi dua tahap dilakukan dengan sampel lebih besar (10 g) menggunakan metode yang sama dengan reaksi satu tahap pada kondisi suhu 50 °C selama 9 jam. Sampel kering hasil oksidasi tahap pertama selanjutnya dioksidasi lagi untuk kedua kalinya dengan metode dan kondisi reaksi yang sama. Sampel kering yang telah mengalami reaksi oksidasi dua tahap

selanjutnya dilakukan proses lebih lanjut berupa reaksi sulfonasi.

2.5. Sulfonasi Tandan Kosong Kelapa Sawit Hasil Oksidasi

Sulfonasi dilakukan menggunakan metode Shet (1996). Sebanyak 6 g TKKS teroksidasi dimasukkan dalam erlenmeyer 250 mL dan ditambahkan 180 mL 2,5% larutan Na₂S₂O₅ dalam air. Reaksi dilakukan dalam *waterbath shaker* (150 *strokes/min*) selama 3 jam pada suhu 45 °C. Sampel yang telah disulfonasi kemudian disentrifugasi. Padatan dicuci dengan aquadest sebanyak 3 kali. Sampel tersebut kemudian dikeringkan pada suhu ± 50 °C selama 48 jam.

2.6. Sintesis Etil Oleat

Reaksi esterifikasi antara asam oleat dengan etanol dilakukan dengan rasio mol asam oleat dan etanol 1:8. TKKS hasil sulfonasi sebagai katalis ditambahkan ke dalam substrat sebesar 10% dari total berat substrat (asam oleat dan etanol). Sebanyak 12% *molecular sieve* ditambahkan ke dalam campuran reaksi untuk menetralkan air yang terbentuk dari reaksi esterifikasi. Reaksi dilakukan dalam erlenmeyer 50 mL pada suhu 60°C selama 9 jam pada *waterbath shaker* (150 *strokes/min*). Selanjutnya, campuran hasil reaksi didinginkan hingga suhu kamar. Padatan dipisahkan dengan cara filtrasi. Filtrat dievaporasi pada suhu 80 °C selama 3 jam. Sisa asam oleat dianalisa menggunakan metode spektrofotometri untuk menentukan jumlah asam oleat yang bereaksi dengan etanol. Spektrum etil oleat diobservasi menggunakan FTIR *spectroscopy*.

2.7. Pelepasan Sulfonat dari Tandan Kosong Kelapa Sawit Tersulfonasi

Katalis yang telah digunakan untuk reaksi esterifikasi direndam dalam etanol 95%, kemudian dikeringkan dalam pengering kabinet pada suhu 50 °C selama 48 jam. Evaluasi tingkat pelepasan sulfonat (*leaching*) diukur dengan membandingkan jumlah total sulfur sebelum dan sesudah digunakan dalam reaksi esterifikasi.

2.8. Analisis Kandungan Karbonil

Analisis kandungan gugus karbonil dilakukan menggunakan metode spektrofotometri yang diadaptasi dari Chai dkk. (2007) dengan modifikasi. Sampel sebanyak 0,015~0,020 g dimasukkan dalam tabung reaksi 20 mL bertutup, kemudian ditambah 0,5 mL larutan standar cooper sulfat dan 9,5 mL larutan

buffer karbonat-bikarbonat. Tabung ditutup rapat dan dicampur selama 10 detik. Larutan dipanaskan di dalam *waterbath* pada suhu 100 °C selama 3 jam. Selama masa pemanasan, sampel dikocok menggunakan vorteks setiap 30 menit sekali. Setelah reaksi selesai, larutan didinginkan hingga mencapai suhu kamar. Larutan disaring, dan filtratnya dicek absorbansinya dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 450 nm dan 700 nm. Pengujian blanko juga dilakukan dengan menggunakan prosedur yang sama.

Bilangan *Cooper* (Cu.N) dalam sampel kemudian ditentukan dengan menggunakan Persamaan (1).

$$Cu.N = \frac{M \times C_0 \times V}{2 \times w} \times \left(1 - \frac{A_2 - A_1}{A_{0,2} - A_{0,1}} \times 100\right) \quad (1)$$

Keterangan:

Cu.N : Bilangan *Cooper* dalam satuan *gCu/100g fiber*

M : berat molekul Cu₂O = 143,1 g/mol;

C₀ : konsentrasi blanko = 0,02M;

V : volume larutan standar cooper sulfat V=0,0005 mL;

w : berat sampel = 0,0150 ~ 0,0200 g;

A₂ : absorbansi larutan sampel pada λ700 nm;

A₁ : absorbansi larutan sampel pada λ450 nm;

A_{0,2} : absorbansi larutan blanko pada λ700 nm;

A_{0,1} : absorbansi larutan blanko pada λ450 nm.

Jumlah gugus karbonil (*μmol/(g sampel)*) dapat dihitung menggunakan Persamaan (2).

$$Carbonyl\ content = \left(\frac{Cu.N - 0,07}{0,6}\right) \times \left(\frac{1000}{100}\right) \quad (2)$$

2.9. Analisis Total Sulfur

Analisa kandungan sulfonat dalam TKKS tersulfonasi dilakukan dengan mengukur total sulfur pada sampel menggunakan metode spektroskopi UV-VIS. Sampel sebanyak ±1 g ditambah 10 mL campuran larutan HNO₃ : HClO₄ (1:1). Campuran dipanaskan hingga jernih dan timbul asap putih, selanjutnya disaring. Filtrat ditambah dengan aquadest hingga 50 mL. Absorbansinya ditera dengan UV spektrofotometer pada panjang gelombang 420 nm.

2.10. Penentuan Yield Etil Oleat

Analisis terhadap produk hasil esterifikasi dilakukan dengan metode spektrofotometri yang diadaptasi dari Marseno dkk. (1998). Analisis *yield* etil oleat dilakukan dengan mengambil 200 μL sampel hasil esterifikasi dan ditambah dengan isooktan sebanyak 1800 μL serta *cupri-asetat pyridin* sebanyak 400 μL. Setelah itu larutan dicampur dengan menggunakan vorteks selama 5 detik, dan

didiamkan selama 10 menit, kemudian absorbansinya ditera pada panjang gelombang 715 nm.

Kurva standar asam oleat dibuat dengan melarutkan asam oleat dalam isooktan dengan konsentrasi 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 μmol/mL masing-masing sebanyak 2 mL. Kemudian ditambahkan 400 μL *Cupri-asetat pyridine*. Setelah itu larutan dicampur dengan vorteks selama 5 detik, dan didiamkan selama 10 menit, kemudian absorbansinya ditera pada panjang gelombang 715 nm. Pada kurva standar asam lemak, persamaan Y = bX, (dalam hal ini Y adalah Absorbansi, X adalah konsentrasi FFA (μmol/mL), dan b adalah slope dari kurva standar). Jumlah asam oleat di representasikan dari jumlah asam lemak bebas (FFA) pada sampel. Perhitungan jumlah FFA (μmol) dilakukan dengan menggunakan Persamaan (3).

$$FFA = X \times faktor\ pengenceran \times v \quad (3)$$

Keterangan:

FFA : Jumlah asam lemak bebas yang merepresentasikan jumlah asam oleat (μmol)

X : Konsentrasi FFA (μmol/mL)

v : Volume larutan asam oleat dalam iso-oktan (mL)

Ester etil oleat yang terbentuk selama reaksi dihitung dari pengurangan jumlah asam oleat (FFA) sebelum dan setelah reaksi. *Yield* etil oleat dihitung menggunakan Persamaan (4).

$$Yield = \frac{mol\ awal - mol\ akhir}{mol\ awal} \times 100\% \quad (4)$$

Keterangan:

Yield : *Yield* etil oleat (%)

Mol awal : Mol asam oleat awal

Mol akhir : Mol asam oleat akhir

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh *Pretreatment* Asam terhadap Tandan Kosong Kelapa Sawit

Yield TKKS tanpa *pretreatment* dan dengan *pretreatment* dapat dilihat pada Tabel 1. *Pretreatment* TKKS dengan asam menurunkan *yield* sebesar 34,68%. *Yield* TKKS yang diperoleh sebesar 65,32%. Hal ini disebabkan amorf hemiselulosa dan beberapa oligomer di dalam TKKS dihidrolisis oleh asam lebih cepat dibandingkan dengan selulosa. Selain itu, lignin juga terhidrolisis oleh adanya asam. Hal ini menyebabkan hemiselulosa, lignin dan beberapa oligomer mudah larut dalam air sehingga menurunkan *yield*. Selain itu, oksidasi TKKS juga menurunkan *yield*. Oksidasi pada TKKS tanpa *pretreatment* me-

Tabel 1. Yield dan jumlah gugus karbonil pada tandan kosong kelapa sawit tanpa perlakuan pendahuluan dan yang telah mengalami perlakuan pendahuluan dengan asam

Perlakuan	Yield (%)			Gugus Karbonil ($\mu\text{mol/g}$)	
	TKKS	TKKS Teroksidasi	Kumulatif	TKKS	TKKS Teroksidasi
Tanpa Pretreatment	100	78,52 \pm 1,32	78,52 \pm 1,32	10,96 \pm 3,75	72,73 \pm 0,68
Pretreatment	65,32 \pm 0,00	80,29 \pm 0,60	52,45 \pm 0,39	23,94 \pm 2,48	90,64 \pm 0,51

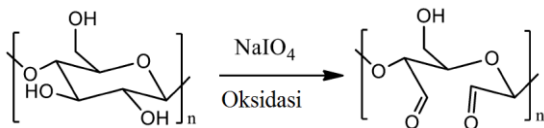
Reaksi oksidasi berlangsung dengan rasio TKKS : NaIO_4 0,8 dalam *waterbath shaker* 150 strokes/min dengan kondisi tanpa cahaya pada suhu 50 °C selama 6 jam. Semua perlakuan dilakukan dengan 2 kali ulangan

nurunkan *yield* sebesar 22,48%, sedangkan oksidasi TKKS dengan *pretreatment* menurunkan *yield* sebesar 19,71% (Tabel 1). *Yield* TKKS teroksidasi pada sampel yang telah di-*pretreatment* relatif lebih tinggi dibandingkan dengan tanpa *pretreatment*. Hal ini dikarenakan *pretreatment* telah menghidrolisis sebagian besar hemiselulosa, lignin dan oligomer lainnya pada selulosa, sehingga hidrolisis yang terjadi pada saat reaksi oksidasi menjadi lebih kecil. Akan tetapi jika dihitung *yield* secara kumulatif maka TKKS yang telah mengalami *pretreatment* menghasilkan *yield* yang lebih kecil dibandingkan tanpa *pretreatment*. Hal ini disebabkan TKKS kehilangan komponen terlarut cukup besar yaitu mencapai 34,68 % pada saat *pretreatment*.

Disamping itu, *Pretreatment* meningkatkan kandungan gugus karbonil pada TKKS 220 % lebih besar dibandingkan dengan tanpa *pretreatment* (Tabel 1). Hal ini disebabkan hemiselulosa dan lignin pada TKKS telah dihidrolisis oleh asam mengakibatkan bagian kristalin dari TKKS menjadi lebih kecil sehingga lebih porous. Hal ini menyebabkan periodat dapat terdifusi ke dalam struktur molekul TKKS dengan baik dan dapat bereaksi dengan penyusun TKKS di bagian dalam.

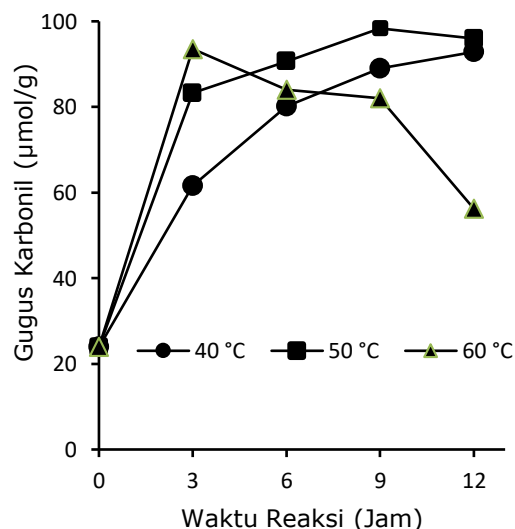
3.2. Pengaruh Suhu dan Waktu Oksidasi terhadap Gugus Karbonil Tandan Kosong Kelapa Sawit

Pada proses oksidasi selulosa diubah menjadi aldehyd. Menurut Cumpstey (2013), reaksi ini dilakukan dengan pemisahan oksidatif dari 1,2-diol sehingga terjadi pembukaan cincin oksidatif yang memisahkan ikatan C-C untuk membentuk senyawa dikarbonil (Gambar 1).



Gambar 1. Jalur skematis reaksi oksidasi selulosa

Pengaruh suhu dan waktu oksidasi terhadap kandungan gugus karbonil pada TKKS teroksidasi dapat kita lihat pada Gambar 2. Berdasarkan analisis sidik ragam, interaksi antara suhu dan waktu memberikan hasil yang berbeda sangat signifikan ($p < 0,01$) terhadap gugus karbonil. Periodat adalah gugus spesifik yang mampu mengoksidasi gugus hidroksil di atom karbon 2 dan 3 di unit glukosa dari selulosa menjadi dua kelompok aldehida dan sekaligus memecah ikatan karbon-karbon antara atom karbon 2 dan 3. Reaksi oksidasi dipengaruhi oleh suhu dan waktu. Reaksi berjalan lambat pada suhu 40 °C. Jumlah gugus karbonil meningkat 260 % pada waktu oksidasi 3 jam. Kandungan gugus karbonil terus meningkat seiring dengan bertambahnya waktu oksidasi hingga 12 jam.



Gambar 2. Pengaruh suhu dan waktu oksidasi terhadap gugus karbonil ($\mu\text{mol/g}$ -sampel) TKKS teroksidasi.

Pada suhu 50 °C, gugus karbonil meningkat 350 % dengan peningkatan waktu oksidasi dari 0 ke 3 jam. Kandungan gugus karbonil terus meningkat hingga waktu oksidasi 9 jam dan selanjutnya terjadi penurunan yang tidak signifikan pada waktu 12 jam. Kandungan

gugus karbonil tertinggi diperoleh pada waktu oksidasi 9 jam. Pada suhu 60 °C, gugus karbonil meningkat 390 % dengan peningkatan waktu oksidasi dari 0 ke 3 jam. Kandungan gugus karbonil turun 170 % seiring dengan bertambahnya waktu oksidasi dari 3 jam ke 12 jam. Penurunan ini disebabkan dekomposisi periodat. Hal tersebut sesuai dengan yang dilaporkan Shet (1996) bahwa suhu di atas 55 °C dapat meningkatkan laju reaksi, akan tetapi penggunaan suhu tinggi dapat merusak periodat dan menghasilkan produk hasil oksidasi yang tidak seragam.

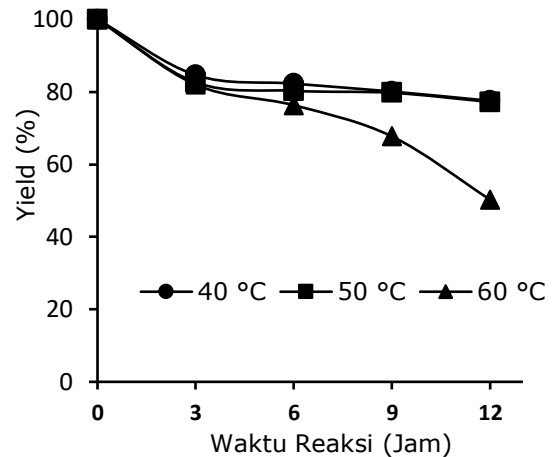
Berdasarkan bahasan data tersebut, dapat disimpulkan bahwa kandungan gugus karbonil tertinggi diperoleh jika dilakukan pada waktu reaksi 3 jam pada suhu 60 °C. Secara keseluruhan, gugus karbonil yang didapat dalam penelitian ini hampir sama dengan penelitian Zhang dkk. (2008) pada selulosa kayu keras dengan hasil gugus karbonil sebesar 84,0 sampai 117,7 µmol/g sampel. Selain itu, Nikolic dkk. (2010) juga melakukan reaksi oksidasi menggunakan sodium periodat pada CMC dengan hasil gugus karbonil berkisar antara 23,0 – 96,0 µmol/g sampel.

3.3. Pengaruh Suhu dan Waktu Oksidasi terhadap Yield Tandan Kosong Kelapa Sawit

Yield TKKS teroksidasi secara detail dapat dilihat pada Gambar 3. Hasil analisis sidik ragam *yield* TKKS teroksidasi menunjukkan bahwa interaksi suhu dan waktu oksidasi memberikan hasil yang berbeda sangat signifikan ($p < 0,01$). Pada tiap taraf perlakuan suhu, *yield* menunjukkan trend yang menurun seiring dengan bertambahnya waktu oksidasi. Hasil ini mengindikasikan bahwa semakin lama waktu oksidasi, maka semakin banyak pula monomer gula dari lignoselulosa terhidrolisis dan kemudian terlarut didalam larutan. Oksidasi pada suhu 40 dan 50 °C tidak memperlihatkan pengaruh yang berarti terhadap *yield* TKKS.

Hidrolisat terlarut dipisahkan dari selulosa padat dalam filtrasi dan pencucian sehingga menurunkan *yield* TKKS termodifikasi. Demikian pula suhu oksidasi yang lebih tinggi akan meningkatkan degradasi selulosa sehingga menghasilkan *yield* TKKS termodifikasi yang lebih rendah. Hal tersebut sesuai dengan hasil penelitian Vicini dkk. (2004) yang menyebutkan bahwa oksidasi dengan periodat dapat mendekomposisi selulosa membentuk senyawa larut dalam air. Sirvio dkk. (2011) juga menyatakan bahwa

waktu reaksi yang lebih lama dan suhu reaksi yang lebih tinggi dapat meningkatkan dekomposisi selulosa dan berdampak pada perolehan *yield* yang lebih kecil.



Gambar 3. Pengaruh suhu dan waktu oksidasi terhadap *yield* (%) db) TKKS teroksidasi

3.4. Pengaruh Oksidasi Dua Tahap terhadap Tandan Kosong Kelapa Sawit

Kandungan gugus karbonil pada reaksi oksidasi dua tahap dapat dilihat pada Tabel 2. Kandungan gugus karbonil meningkat sebesar 12,02 % pada oksidasi dua tahap, yaitu dari 96,72 ±1,56 µmol/g-sampel meningkat menjadi 108,36 ±1,35 µmol/g-sampel. Oksidasi dua tahap dilakukan untuk mendapatkan kandungan gugus karbonil pada TKKS termodifikasi lebih tinggi. Liu dkk. (2012) menyatakan bahwa konsentrasi periodat yang tinggi dapat meningkatkan kandungan aldehyd yang diperoleh pada produk, akan tetapi konsentrasi periodat yang tinggi juga meningkatkan degradasi dan hidrolisis selulosa sehingga berdampak kepada *yield* yang lebih rendah.

Disisi lain, Shet (1996) menyatakan bahwa konsentrasi periodat dalam larutan tidak boleh terlalu tinggi karena konsentrasi maksimum periodat dibatasi atas tingkat kelarutannya dalam air. Menurut Liu dkk. (2012), pada oksidasi selulosa menggunakan periodat maka terjadi tiga reaksi yaitu reaksi pertama periodat yang berlangsung cepat pada bagian amorf selulosa, yang kedua adalah reaksi oksidasi pada permukaan bagian kristalin yang berlangsung lambat, dan yang ketiga adalah reaksi oksidasi inti bagian kristalin yang berlangsung lambat. Reaksi oksidasi tahap kedua diharapkan bahwa bagian kristalin selulosa sudah rusak sehingga mudah dioksidasi oleh periodat.

Tabel 2. Pengaruh reaksi oksidasi dua tahap terhadap TKKS teroksidasi

Perlakuan	Gugus Karbonil ($\mu\text{mol/g}$)	Yield (%db)	Yield Kumulatif (% db)
Native TKKS	10,96 \pm 3,75	-	100,00 \pm 0,00
Pretreated TKKS	23,94 \pm 2,48	-	65,32 \pm 0,00
Oksidasi Tunggal	96,72 \pm 1,56	84,05 \pm 0,28	54,90 \pm 0,18
Oksidasi Ganda	108,36 \pm 1,35	89,20 \pm 1,46	48,97 \pm 0,64

Semua perlakuan dilakukan dengan 2 kali ulangan

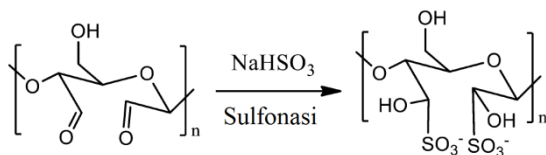
Tabel 3. Pengaruh sulfonasi terhadap Tandan Kosong Kelapa Sawit

Parameter	Sebelum sulfonasi	Sesudah sulfonasi
Gugus Karbonil ($\mu\text{mol/g}$ -sampel)	108,36 \pm 1,35	78,05 \pm 1,94
Total sulfur (% db)	0,08 \pm 0,01	6,30 \pm 0,29
Yield TKKS (% db)	100,00 \pm 0,00	93,23 \pm 1,12
Yield kumulatif TKKS (% db)	48,97 \pm 0,64	45,66 \pm 1,15
Kadar air (% wb)	8.90 \pm 0.30	7,00 \pm 0,42

Semua perlakuan dilakukan dengan 2 kali ulangan

3.5. Pengaruh Sulfonasi terhadap Tandan Kosong Kelapa Sawit

Sulfonasi dilakukan untuk mereaksikan gugus sulfonat pada gugus karbonil (Gambar 4). Pada Tabel 3 dapat kita lihat bahwa kandungan sulfur pada TKKS yang disulfonasi meningkat 7800 % yaitu dari sebesar 0,08 \pm 0,01 % menjadi 6,30 \pm 0,29 %. Konversi kandungan sulfur ke kandungan sulfonat menghasilkan kandungan sulfonat sebesar 15,75 %. Akan tetapi, jika berdasarkan kandungan gugus karbonil yang masih cukup tinggi pada TKKS teroksidasi setelah proses sulfonasi, maka seharusnya hasil tersebut masih dapat ditingkatkan menjadi lebih besar lagi.



Gambar 4. Jalur skematis reaksi sulfonasi selulosa teroksidasi

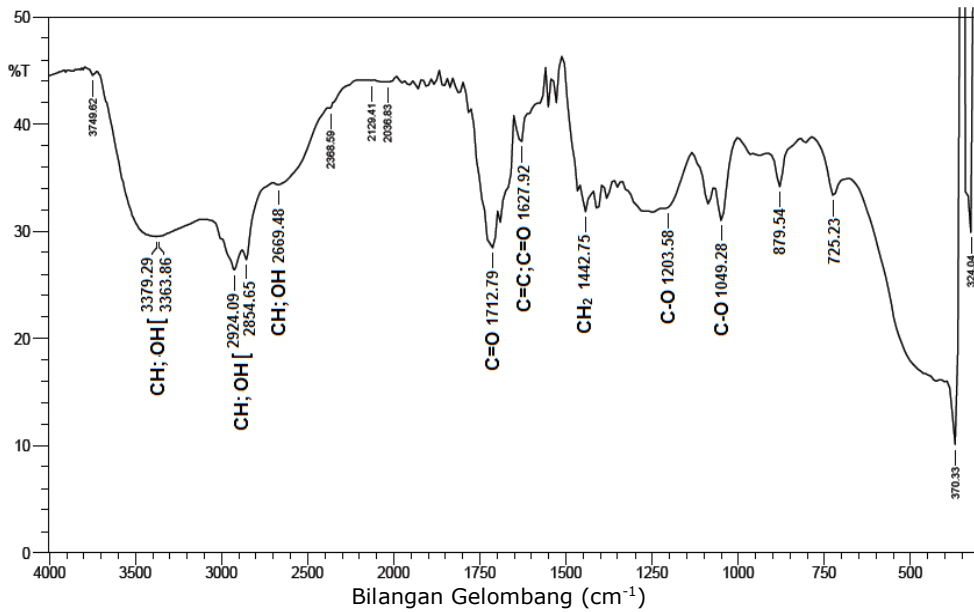
Dengan kata lain, dapat disimpulkan bahwa reaksi sulfonasi yang telah dilakukan belum berjalan dengan optimal. Reaksi sulfonasi yang optimal sangat mempengaruhi kuantitas sulfonat pada TKKS, sehingga mampu mengkonversi seluruh gugus karbonil yang telah terbentuk dalam reaksi oksidasi. Untuk itu diperlukan penelitian yang lebih intensif untuk mendapatkan kondisi reaksi sulfonasi terbaik dengan mengamati faktor suhu, waktu dan konsentrasi sodium bisulfit. Dengan demikian diharapkan kualitas TKKS tersulfonasi yang dihasilkan akan menjadi lebih baik lagi.

3.6. Kemampuan TKKS Tersulfonasi untuk Mengkatalisis Reaksi Esterifikasi Etil Oleat

Esterifikasi etil oleat menggunakan katalis sulfonat TKKS menghasilkan *yield* sebesar 29,12 \pm 5,15 %. Kadar air tinggi dapat menghalangi kontak antara sisi aktif katalis dengan substrat yang bereaksi. Kadar air katalis TKKS tersulfonasi adalah 7,00 \pm 0,42 % (Tabel 3) sehingga TKKS tersulfonasi cukup ideal digunakan sebagai katalis. Namun demikian, *yield* etil oleat yang diperoleh masih relatif lebih rendah dibandingkan dengan penelitian lain. *Yield* yang rendah kemungkinan disebabkan oleh kandungan sulfur TKKS tersulfonasi yang masih relatif rendah sebesar 6,30 \pm 0,29 % (Tabel 3), sehingga kemampuannya sebagai katalis relatif rendah. Disamping itu, selulosa bersifat amorf sehingga tidak porous. Hal ini menyebabkan luas permukaan kontakannya rendah dibandingkan dengan katalis yang mempunyai porositas tinggi. Harmini (2015) melaporkan esterifikasi etil oleat dari asam oleat dan etanol menggunakan katalis amberlyst 15 yang mempunyai porositas tinggi menghasilkan *yield* sebesar 72,99 \pm 0,85 %.

3.7. Spektroskopi FTIR Etil Oleat

Spektrum etil oleat dapat dilihat pada Gambar 5. Serapan kuat terjadi pada bilangan gelombang 1627,92 dan 1712,79 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa molekul mempunyai gugus karbonil (C=O). Selain itu, serapan kuat juga terjadi pada bilangan gelombang antara 1000 dan 1300 cm^{-1} . Serapan pada bilangan gelombang ini menunjukkan adanya



Gambar 5. Spektrum FTIR etil oleat

gugus C-O. Adanya gugus karbonil C=O dan gugus C-O menunjukkan adanya ikatan ester. Selain itu, adanya serapan sedang pada 1627,92 cm^{-1} menunjukkan gugus alkena C=C. Hal ini menunjukkan adanya molekul yang mempunyai ikatan rangkap (asam oleat). Adanya serapan pada bilangan gelombang 1442,75 cm^{-1} menunjukkan gugus metilen $-\text{CH}_2-$. Hal ini menunjukkan adanya gugus etil. Jadi adanya gugus C=O, C-O dan etil dapat disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi antara asam oleat dan etanol telah terjadi dengan terbentuknya etil oleat. Adanya gugus karbonil C=O yang disertai gugus -O-H (biasanya saling tindih dengan C-H) pada rentang serapan yang melebar antara 2400-3400 cm^{-1} (2669,48; 2854,65; 2924,09; 3363,86; dan 3379,29 cm^{-1}) menunjukkan adanya kandungan asam karboksilat. Hal ini menunjukkan masih adanya sisa asam oleat yang belum terkonversi menjadi ester.

3.8. Pelepasan sulfonat (*leaching*)

Kandungan TKKS tersulfonasi sebelum dan sesudah digunakan dalam reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Tabel 5. Kandungan sulfur pada TKKS tersulfonasi berkurang sebesar 24,92 % (dari 6,30 % menjadi 4,73 %) setelah digunakan untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi. Penurunan kandungan sulfur TKKS tersulfonasi mengindikasikan bahwa TKKS tersulfonasi mengalami pelepasan gugus sulfonat selama proses esterifikasi. Hal ini menunjukkan bahwa katalis ini hanya dapat digunakan satu kali karena penggunaan

berulang akan menghasilkan *yield* etil oleat yang jauh lebih rendah dari penggunaan pertama.

Tabel 5. Perbandingan kandungan katalis TKKS tersulfonasi sebelum dan sesudah esterifikasi

Parameter	Sebelum esterifikasi	Sesudah esterifikasi	Losses
Total sulfur (% db)	6,30 ± 0,29	4,73 ± 0,12	24,92 %
Kadar air (% wb)	7,00 ± 0,42	4,46 ± 0,46	36,29 %

4. Kesimpulan

Perlakuan pendahuluan TKKS dengan asam menurunkan *yield* sebesar 34,68%. Namun demikian, perlakuan ini dapat meningkatkan kandungan gugus karbonil sebesar 220 % dibandingkan dengan tanpa perlakuan pendahuluan. Kondisi terbaik oksidasi TKKS diperoleh pada suhu 50 °C dengan lama reaksi 9 jam. Gugus karbonil meningkat 410 % dengan peningkatan waktu oksidasi dari 0 ke 9 jam. *Yield* TKKS teroksidasi menunjukkan trend yang menurun seiring dengan bertambahnya waktu oksidasi. Selain itu, kandungan gugus karbonil meningkat sebesar 12,02 % pada oksidasi dua tahap. Sulfonasi pada TKKS teroksidasi meningkatkan kandungan sulfur sebesar 7800 %. Sulfonasi pada suhu 45 °C selama 3 jam hanya mampu mengkonversi 27,97 % gugus karbonil menjadi sulfonat, sehingga kemampuan TKKS tersulfonasi untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi rendah dibandingkan dengan

katalis asam heterogen lain. Sulfur pada TKKS tersulfonasi mengalami pelepasan (*leaching*) sebesar 24,92 %.

Daftar Pustaka

- Abdullah, S.H.Y.S., Hanapi, N.H.M., Azid, A., Umar, R., Juahir, H., Khatoon, H., Endut, A. (2017) A Review of Biomass-Derived Heterogeneous Catalyst for a Sustainable Biodiesel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70: 1040-1051.
- Chai, X.S., Zhang, D., Hou, Q., Yoon, S.H. (2007) Spectrophotometric Determination of Reducing Aldehyde Groups in Bleached Chemical Pulps. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(4), 597-601.
- Chen, G. dan Fang, B. (2011) Preparation of Solid Acid Catalyst from Glucose-Starch Mixture for Biodiesel Production. *Bioresource Technology*, 102, 2635-2640.
- Coseri, S., Biliuta, G., Simionescu, B.C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., Harabagiu, V. (2013) Oxidized Cellulose - Survey of The Most Recent Achievements. *Carbohydrate Polymers*, 93: 207-215.
- Cumpstey, I. (2013) Review Article - Chemical Modification of Polysaccharides. *ISRN Organic Chemistry*, 2013, Article ID 417672, 27.
- Gabhane, J., William, S.P.M.P., Gadhe, A., Rath, R., Vaidya, A.N., Wate, S. (2014) Pretreatment of Banana Agricultural Waste for Bio-Ethanol Production: Dividual and Interactive Effects of Acid and Alkali Pretreatments with Autoclaving, Microwave Heating and Ultrasonication. *Waste Management*, 34 498-503.
- Harmini, S. (2015) Regenerasi Katalis Amberlyst-15 dengan Larutan Asam Sulfat Etanolik dan Pengaruhnya terhadap Sintesis Etil Oleat. *Tesis Magister*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Jiang, X., Yang, Z., Peng, Y., Han, B., Li, Z., Liu, W., Li, X. (2016) Preparation, Characterization and Feasibility Study of Dialdehyde-carboxymethyl-cellulose as Novel Crosslinking Reagent. *Carbohydrate Polymers*, 137, 632-641.
- Liu, T., Li, Z., Li, W., Shi, C., Wang, Y. (2013) Preparation and Characterization of Biomass Carbon-based Solid Acid Catalyst for the Esterification of Oleic Acid with Methanol. *Bioresource Technology*, 133, 618-621.
- Marseno, D.W., Indrati, R., Ohta, B. (1998) A Simplified Method for Determination of Free Fatty Acid for Soluble and Immobilized Lipase Assay. *Indonesian Food and Nutrition Progress*, 5, 79-83.
- Moulijn, J. A., Makkee, M., Diepen, A.E.V. (2013) *Chemical Process Technology*, Second Edition. 250-256. John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom.
- Nikolic, T., Kostic, M., Praskalo, J., Pejic, B., Petronijevic, Z., Skundric, P. (2010) Sodium Periodate Oxidized Cotton Yarn as Carrier for Immobilization of Trypsin. *Carbohydrate Polymers*, 82, 976-981.
- Pan, S. and Ragauskas, A.J. (2014) Enhancement of Nanofibrillation of Softwood Cellulosic Fibers by Oxidation and Sulfonation. *Carbohydrate Polymers*, 111, 514-523.
- Sani, Y.M., Daud, W.M.A.W., Aziz, A.R.A. (2014) Activity of Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production: A Critical Review. *Applied Catalysis A: General*, 470, 140-161.
- Sarin, A. (2012) *Biodiesel, Production and Properties*. The Royal Society of Chemistry Publishing-Cambridge, United Kingdom.
- Sastrohamidjojo, H. (2013) *Dasar-Dasar Spektroskopi*. Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Shajaratunnur, Z.A., Taufiq-Yap, Y.H., Rabiah Nizah, M.F., Teo, S.H., Syazwani, O.N., Aminul Islam. (2014) Production of Biodiesel from Palm Oil Using Modified Malaysian Natural Dolomites. *Energy Conversion and Management*, 78, 738-744.
- Shet, R.T. (1996) *Sulfonated Cellulose and Method of Preparation*. United States Patent No.5,522,967.
- Sirvio, J., Hyvakko, U., Liimatainen, H., Niinimäki, J., Hormi, O. (2011) Periodate Oxidation of Cellulose at Elevated Temperatures Using Metal Salts as

Cellulose Activators. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1293–1297.

with Sodium Methaperio-date. *Thermochimica Acta*, 418, 123–130.

Vicini, S., Princi, E., Luciano, G., Franceschi, E., Pedemonte, E., Oldak, D., Kaczmarek, H., Sionkowsk, A. (2004) Thermal Analysis and Characterisation of Cellulose Oxidised

Zhang, J., Jiang, N., Dang, Z., Elder, T.J., Ragauskas, A.J. (2008) Oxidation and Sulfonation of Cellulosics. *Cellulose*, 15, 89–49.