

## KAJIAN KEMURNIAN DAN PENGARUH NISBAH PEREAKSI, pH AWAL REAKSI DAN SUHU REAKSI TERHADAP NILAI CMC & HLB NATRIUM LIGNOSULFONAT

Eric Wirtanto, Michael Lim, Zuhrina Masyithah  
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sumatera Utara,  
Jl. Almamater Kampus USU, Medan 20155, Indonesia  
Email : riq\_90@yahoo.co.id

### Abstrak

Natrium LignoSulfonat (NaLS) merupakan surfaktan hasil sulfonasi lignin isolat dengan menggunakan  $\text{NaHSO}_3$  sebagai agen pensulfonasi. Penelitian diawali dengan mengisolasi lignin dari cangkang kelapa sawit kemudian dilanjutkan dengan reaksi sulfonasi dengan perbandingan nisbah cangkang kelapa sawit –  $\text{NaHSO}_3$  (b/b) 1:0,2; 1:0,3; dan 1:0,5 dan pH 6, 7, dan 8 pada suhu 85 °C dan 95 °C. Kemurnian surfaktan NaLS yang dihasilkan pada penelitian ini yaitu sebesar 66,1782 %. Nilai CMC yang diperoleh untuk surfaktan NaLS ini berkisar antara 0,014 – 0,052; dimana penurunan tegangan permukaan air berkisar antara 53,63 – 59,83 dyne/cm, sedangkan nilai HLB yang diperoleh berkisar antara 3,805 – 4,278; yang berarti bahwa surfaktan ini tergolong lipofilik. Karakteristik NaLS yang dihasilkan adalah berwarna coklat tua, dan larut sempurna dalam air.

**Kata kunci:** cangkang kelapa sawit, lignin, natrium lignosulfonat, sulfonasi

### Abstract

Sodium lignosulphonate (SLS) is a product of isolated lignin sulphonation process using  $\text{NaHSO}_3$  as sulphonation agent. The research begins with isolated lignin from palm shell and continued with sulphonation with mass ratio of palm shell lignin –  $\text{NaHSO}_3$ (b/b) of 1:0.2, 1:0.3, and 1:0.5 and initial pH of 6, 7, and 8 at temperature 85 °C and 95 °C. The purity of SLS made in this studies was 66,782 %. The CMC value of this SLS ranged from 0,014 – 0,052; while the lowering of surface tension of water ranged from 53,63 – 59,83 dyne/cm. The HLB value ranged from 3,805 – 4,278; means that this surfactant classified as lipophilic. The resulted SLS was dark brown, and water soluble.

**Keywords:** palm shell lignin, lignin, sodium lignosulphonate, sulphonation

### Pendahuluan

Cangkang kelapa sawit saat ini merupakan salah satu dari sekian banyak limbah yang dihasilkan industri di Indonesia, hal ini tidak terlepas dari status Indonesia sebagai negara penghasil minyak kelapa sawit terbesar kedua setelah Malaysia yang memiliki kapasitas produksi yang terus meningkat tiap tahunnya (2,75%-29,91%) (Dirjen Perkebunan, 2005). Saat ini, di Indonesia cangkang kelapa sawit sebenarnya juga telah banyak dimanfaatkan misalnya saja sebagai bahan baku pembuatan norit dan asap cair. Namun seiring bertambahnya jumlah limbah cangkang kelapa sawit, maka perlu dicari juga alternatif lain mengenai pemanfaatan cangkang kelapa sawit yang lebih efisien dan memiliki nilai ekonomis yang tinggi. Cangkang kelapa sawit memiliki komposisi lignin yang cukup besar<sup>[9]</sup>. Hal ini menyebabkan dimungkinkannya pemanfaatan cangkang kelapa sawit sebagai bahan baku olahan produk lignin menjadi Natrium Lignosulfonat (NaLS) melalui reaksi sulfonasi. Perumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana

kemurnian NaLS yang dapat dihasilkan serta bagaimana pengaruh antara nisbah lignin –  $\text{NaHSO}_3$ , pH dan suhu pada reaksi sulfonasi lignin terhadap nilai *critical micelle concentration & hydrophilic-lipophilic balance* NaLS. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kemurnian NaLS yang dihasilkan, serta mengamati pengaruh rasio nisbah pereaksi lignin dan  $\text{NaHSO}_3$  dan pH awal reaksi terhadap nilai *critical micelle concentration & hydrophilic-lipophilic balance* Natrium Lignosulfonat (NaLS) yang dihasilkan.

### Teori

Cangkang sawit merupakan bagian paling keras pada komponen yang terdapat pada kelapa sawit, dikarenakan kandungan lignin di dalamnya yang cukup tinggi yaitu sekitar 29,4%; serta kandungan selulosa dan hemiselulosanya masing-masing sebesar 27,7% dan 26,6%; selain itu kadar airnya yang cukup rendah yaitu sebesar 8%. Saat ini pemanfaatan cangkang sawit di berbagai industri pengolahan minyak CPO belum begitu maksimal. Cangkang sawit dapat diolah menjadi

beberapa produk yang bernilai ekonomis tinggi, yaitu karbon aktif, fenol, asap cair, tepung tempurung dan briket arang.

Lignin adalah suatu polimer yang kompleks dengan bobot molekul tinggi yang tersusun atas unit-unit fenilpropana. Yang merupakan komponen rantai panjang yang terbentuk di dalam dinding sel. Struktur dari lignin adalah kompleks, tidak teratur, acak, dan penyusun utamanya dari senyawa aromatik, yang mana menambah elastisitas matrik selulosa dan hemiselulosa<sup>[8]</sup>. Lignin bersifat tidak larut dalam kebanyakan pelarut organik. Pada suhu tinggi, lignin dapat mengalami perubahan struktur dengan membentuk asam format, metanol, asamasetat, aseton, vanilin dan lain-lain. Sedangkan bagian lainnya mengalami kondensasi<sup>[1]</sup>.

Natrium lignosulfonat (NaLS) dapat disintesis dari lignin dengan reaksi sulfonasi yang merupakan reaksi yang melibatkan pemasukan gugus sulfonat ke dalam lignin. Proses sulfonasi pada lignin bertujuan untuk mengubah sifat hidrofilitas dari lignin yang tidak larut dalam air dengan memasukkan gugus sulfonat yang lebih polar dari gugus hidroksil, sehingga akan meningkatkan sifat hidrofilitasnya dan menjadikan lignosulfonat. Dengan demikian penggunaan NaLS menjadi luas<sup>[7]</sup>.

Pemilihan proses sulfonasi tergantung pada banyak faktor, diantaranya yaitu nisbah lignin dan agen sulfonasi, suhu reaksi, waktu atau lama reaksi, pH<sup>[5]</sup>.

#### **CMC (Critical Micelle Concentration) dan HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)**

Penambahan surfaktan ke dalam cairan (air) akan menyebabkan turunnya tegangan permukaan cairan tersebut. Setelah mencapai konsentrasi tertentu, tegangan permukaan akan konstan walaupun konsentrasi surfaktan ditingkatkan dan bila ditambahkan terus menerus akan mengagregasi membentuk misel, pada konsentrasi terbentuknya misel inilah yang disebut dengan *critical micelle concentration* (CMC)<sup>[6]</sup>.

*Hydrophilic-Lipophilic Balance* dari suatu jenis surfaktan (dalam kasus ini, NaLS) merupakan sebuah ukuran atau nilai dari golongan apakah termasuk hidrofilik atau lipofilik. Penggolongan ini ditentukan dengan perhitungan nilai pada perbedaan area terbentuknya molekul. Nilai HLB juga dapat digunakan dalam penentuan sifat surfaktan, seperti berikut:

- HLB < 10: lipofilik,
- HLB > 10: hidrofilik,
- 4 ≤ HLB ≤ 8: *anti-foaming agent*,
- 7 ≤ HLB ≤ 11: *w/o emulsifier*,
- 12 ≤ HLB ≤ 16: *o/w emulsifier*,<sup>[4]</sup>.

#### **Metodologi Penelitian**

##### **Bahan dan Alat**

Bahan yang digunakan adalah cangkang kelapa sawit sebagai bahan bakusebagai zat pengekstrak digunakan benzene dan etanol 96%, sebagai larutan pemasak digunakan etanol 96%, air dan NaOH, sebagai pengendap lignin dari lindi hitam digunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sebagai bahan pensulfonasi digunakan NaHSO<sub>3</sub> dan NaOH dan untuk pemurnian NaLS dari sisa NaHSO<sub>3</sub> yang tidak bereaksi adalah methanol

##### **Proses Pembuatan Serpih Cangkang Bebas Ekstraktif**

Cangkang kelapa sawit dibersihkan, dikeringkan dengan sinar matahari kemudian digiling, kemudian dipisahkan dengan ayakan. Cangkang yang melewati ayakan kemudian dikeringkan di oven pada suhu 60 °C hingga berat konstan. Kemudian dilakukan proses ekstraksi dengan menggunakan benzene : etanol 96% (2:1 v/v) selama 6 jam. Setelah itu kemudian dikeringkan di oven pada suhu 60 °C dan diekstraksi lagi dengan air mendidih selama 2 jam.

##### **Proses Isolasi Lignin**

Sebanyak 600 gr cangkang kelapa sawit dimasak dengan larutan 96% : air (1:1) dengan perbandingan 1:10 (b/v). Dengan menggunakan katalis NaOH 10% berat bahan baku, cangkang kemudian dimasak di dalam digester pada suhu 170°C selama 1 jam. Lindi hitam hasil pemasakan kemudian disaring dengan menggunakan kain. Hasil lindi hitam kemudian dititrasi sampai pH = 2 dengan asam sulfat 20% dan didiamkan selama 8 jam. Endapan yang dihasilkan kemudian dipisahkan dari filtrat dengan menggunakan kertas saring, Endapan yang dihasilkan kemudian dilarutkan dengan NaOH 1 N 100 ml. Kemudian disaring lagi dengan menggunakan kertas saring. Filtrat kemudian dicuci dengan asam sulfat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% v/v dan diikuti dengan pencucian menggunakan aquadest. Kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring dan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 55 °C sampai mencapai berat konstan.

##### **Pembuatan Natrium Lignosulfonat**

Sebanyak 5 gr lignin dicampurkan dengan NaHSO<sub>3</sub> dengan nisbah lignin – NaHSO<sub>3</sub>(1:0,2, 1:0,3 dan 1:0,5) lalu disuspensikan dalam 150 ml air. pH suspense kemudian dinaikkan menjadi 6,7 dan 8 dengan menggunakan larutan NaOH 15%. Campuran selanjutnya direfluks pada suhu 85 °C dan 95 °C sambil dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirrer* agar campuran reaksi sempurna dengan pemanas listrik selama 4 jam.

**Pemurnian**

Hasil refluks didestilasi pada suhu 100 °C untuk menguapkan air, kemudian larutan yang telah pekat disaring dengan corong pemisah untuk memisahkan sisa lignin. Filtrat berupa NaLS yang masih mengandung NaHSO<sub>3</sub> (sisa reaksi). Kemudian ditambahkan methanol sambil dikocok kuat sehingga NaHSO<sub>3</sub> terendapkan dan disaring dalam corong pemisah. Metanol kemudian diuapkan dengan menggunakan refluks kondensor pada suhu 70 °C. NaLS yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C hingga berat rendemennya konstan.

**Karakteristik Natrium Lignosulfonat**

**Pencirian Warna dan bau.** Pencirian wana dan bau dari NaLS dilakukan secara visual.

**Uji Kelarutan dalam Air.** Sebanyak 0.5 gr NaLS dimasukkan ke dalam gelas ukur 100ml. Kemudian ditambahkan air suling mulai dari 10 ml sampai 50 ml. Diamati kelarutan NaLS.

**Kemurnian.** Sebanyak 0,1 gr NaLS dilarutkan dalam 100 ml aquadest, kemudian dipipet 5 ml larutan tersebut ke dalam gelas ukur berukuran 250 ml dan diencerkan sampai 200 ml. pH larutan diatur menjadi 4 dengan penambahan NaOH 0,125 N atau HCl 0,2 N. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu volumetric 250 ml dan ditetapkan volumenya dengan aquadest. Absorbans larutan diukur pada 232 nm. Tingkat kemurnian ditentukan dengan persamaan berikut :

$$\% \text{ tingkat kemurnian} = \gamma = \frac{A_{232} \times FP}{Faktor \times g \times 10} \quad (1)$$

Keterangan:

A<sub>232</sub> = absorbansi pada λ<sub>232</sub> nm

FP = Faktor pengenceran

Faktor = Faktor NLS (35)

**Nilai CMC NaLS.** Nilai CMC diperoleh dengan memvariasikan konsentrasi (C<sub>o</sub>) NaLS dalam pelarut air untuk diuji besar tegangan permukaannya (γ) dengan tensiometer Du-Nuoy, untuk memperoleh data:

-Faktor Koreksi (FK)

$$= \frac{\text{tegangan permukaan aquadest pada } 20^\circ\text{C}}{\text{tegangan permukaan aquadest praktek}} \quad (2)$$

-Tegangan permukaan (γ)

- γ . FK

-log C<sub>o</sub>

-Data tersebut kemudian diplotkan ke dalam grafik untuk mendapatkan nilai log CMC-nya (perpotongan grafik dengan sumbu X= nilai γ konstan), dan kemudian akan diperoleh nilai CMC.

**Nilai HLB NaLS.** Nilai HLB dapat dihitung setelah nilai CMC diperoleh, dengan persamaan:

$$-HLB = 7 - 0,36 \ln \left( \frac{C_o}{C_w} \right) \quad (3)$$

dimana C<sub>w</sub> = nilai CMC; C<sub>o</sub> = 100 - C<sub>w</sub>

**Hasil dan Pembahasan**

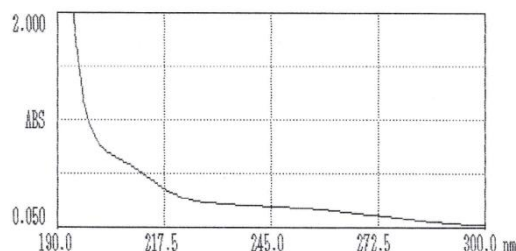
Karakteristik surfaktan NaLS yang dihasilkan untuk kemudian diamati nilai CMC dan HLB-nya antara lain:

**Warna dan Bau**

NaLS dari limbah cangkang kelapa sawit ini berbentuk serbuk yang agak kasar dengan warna coklat tua, namun sedikit lebih terang dibandingkan lignin cangkang kelapa sawit. Perubahan ini terjadi karena adanya gugus sulfonat pada struktur NaLS berupa ikatan rangkap dan juga diperkuat dengan bau belerang pada produk yang dihasilkan. Selain itu, pH NaLS yang diamati mempunyai nilai 6-7 serta dapat larut dalam air.

**Kemurnian**

Untuk mengetahui kemurnian NaLS yang dihasilkan, dapat diuji dengan spektrofotometer UV untuk memperoleh data yang diperlukan untuk kemudian dimasukkan ke persamaan (a), maka didapatkan kemurnian tertinggi untuk surfaktan NaLS pada penelitian ini sebesar 66,1782%. Hasil spektrofotometri UV dapat dilihat pada gambar berikut:



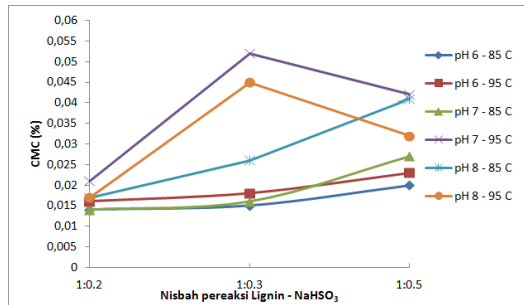
**Gambar 1. Hasil Spektrofotometri UV**

**Nilai CMC & HLB Natrium Lignosulfonat**

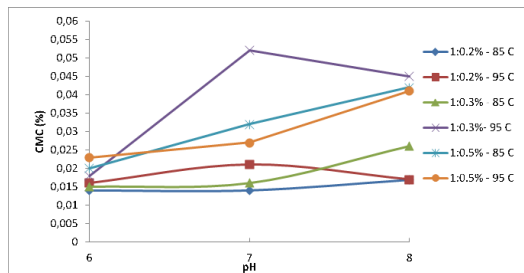
Nilai CMC akan menunjukkan sampai batas mana kemampuan surfaktan untuk menurunkan tegangan permukaan cairan (air). Nilai CMC yang diperoleh berkisar antara 0,014 – 0,052. Sementara nilai HLB yang diperoleh berkisar antara 3,805 – 4,278; dimana nilai ini menunjukkan golongan surfaktan.

**Hubungan Nisbah Pereaksi Lignin – NaHSO<sub>3</sub>, pH, dan Suhu terhadap Nilai CMC**

Dapat dilihat hubungan nisbah pereaksi lignin – NaHSO<sub>3</sub> terhadap nilai CMC dimana nilai CMC yang diperoleh cenderung meningkat untuk setiap kenaikan nisbah pereaksi, seperti yang ditunjukkan pada grafik berikut:



Gambar 2. Nilai CMC NaLS Berdasarkan Nisbah Pereaksi Lignin : NaHSO<sub>3</sub>



Gambar 3. Nilai CMC NaLS Berdasarkan pH

Walaupun ada penurunan pada dua titik nisbah 1:0,5 (untuk kondisi pH 7; suhu 95 °C, dan pH 8; suhu 95 °C). Hal ini disebabkan oleh kejenuhan pada gugus di dalamnya, seperti yang ditunjukkan juga pada pengaruh nisbah pereaksi terhadap berat rendemen [3]. Begitu juga penurunan yang terjadi pada perbedaan kondisi pH (untuk kondisi nisbah 1:0,2; suhu 95 °C, dan nisbah 1:0,3; suhu 95 °C). Nilai CMC yang diperoleh untuk surfaktan NaLS ini berkisar antara 0,014 – 0,052; dimana penurunan tegangan permukaan air berkisar pada nilai 53,63 – 59,83 dyne/cm (tegangan permukaan air mula-mula yaitu 72 dyne/cm).

Kedua grafik di atas apabila kita amati, dapat dilihat juga bahwa pada setiap kenaikan suhu reaksi yang dikondisikan (85 °C dan 95 °C), maka nilai CMC surfaktan yang dihasilkan juga cenderung mengalami peningkatan, dimana ketika terjadi peningkatan suhu maka dapat menyebabkan peningkatan energi aktivasi. Hal ini menyebabkan banyak molekul yang memiliki energi pengaktif sehingga semakin banyak tumbukan antar molekul yang terjadi dan terus berlanjut terjadi dalam reaksi sulfonasi. Semakin banyak tumbukan antar molekul akan menyebabkan berat rendemen yang juga semakin tinggi [10], hal ini tentunya berimbas kepada semakin baiknya kemampuan menurunkan tegangan permukaan surfaktan sehingga nilai CMC-nya pun meningkat.

Maka dapat disimpulkan semakin meningkatnya nisbah pereaksi lignin – NaHSO<sub>3</sub> serta pH reaksi, semakin meningkat pula nilai CMC yang diberikan surfaktan. Surfaktan dinilai semakin baik jika memiliki nilai CMC yang semakin meningkat [10].

Pada kondisi pH 7-95 °C dan pada pH 8-95 °C, nilai CMC NaLS menurun pada saat nisbah lignin – NaHSO<sub>3</sub> 1:0,5% serta nisbah 1:0,2-95 °C dan 1:0,3-95 °C, ini disebabkan karena telah terjadi kejenuhan atau kemampuan masuknya gugus sulfonat menggantikan gugus hidroksil (-OH) pada lignin telah mencapai maksimum.

**Data Nilai HLB NaLS**

Harga *Hidrophilic-Lipophylic Balance* (HLB) yang diperoleh dapat dilihat pada tabel nilai *Hidrophilic-Lipophylic Balance* atau HLB (Tabel 1).

Tabel 1. Data Nilai HLB NaLS

No	Nisbah Pereaksi Lignin – NaHSO <sub>3</sub> (b b)	pH-Suhu	HLB
1.	1 : 0,2	6 – 85°C	3,805
		7 – 85°C	3,805
		8 – 85°C	3,875
		6 – 95°C	3,853
		7 – 95°C	3,951
		8 – 95°C	3,875
2.	1 : 0,3	6 – 85°C	3,830
		7 – 85°C	3,853
		8 – 85°C	4,028
		6 – 95°C	3,896
		7 – 95°C	4,278
		8 – 95°C	4,226
3.	1 : 0,5	6 – 85°C	3,934
		7 – 85°C	4,042
		8 – 85°C	4,192
		6 – 95°C	3,984
		7 – 95°C	4,201
		8 – 95°C	4,103

Dari nilai-nilai HLB yang diperoleh, yaitu berkisar pada 3,805 hingga 4,278 maka dapat disimpulkan bahwa surfaktan NaLS ini tergolong surfaktan lipofilik dan cocok digunakan sebagai *anti-foaming agent* (HLB < 10 = lipofilik, HLB 4-8 = *anti-foaming agent*) [4].

**Kesimpulan**

Cangkang kelapa sawit dapat dijadikan sebagai alternatif dalam pembuatan Natrium Lignosulfonat karena hasil sulfonasi lignin cangkang kelapa sawit berupa Natrium Lignosulfonat yang diperoleh telah sesuai dengan karakteristik yang dijual di pasaran

Hasil kajian menunjukkan kemurnian tertinggi yang diperoleh yaitu sebesar 66,1782% dari NaLS yang dihasilkan.

Nilai CMC meningkat seiring peningkatan nisbah pereaksi, pH, serta suhu reaksi. Peningkatan

nilai CMC ini juga menyebabkan meningkatnya nilai HLB surfaktan NaLS. Kondisi terbaik diperoleh ketika perbandingan nisbah pereaksi 1:0,3; pH 7; dan suhu 95 °C dengan nilai CMC sebesar 0,052 dan nilai HLB 4,278. Sementara dari rentang nilai HLB (3,805 – 4,278) didapatkan bahwa surfaktan NaLS ini tergolong lipofilik dan merupakan *anti-foaming agent*. Karakteristik NaLS yang dihasilkan, mempunyai warna cokelat tua, larut dalam air.

#### Daftar Pustaka

- [1] Heradewi, *Isolasi lignin lindi hitam dari pemasakan organosolv serat tandan kosong kelapa sawit*. Tesis. Fakultas Teknologi Pertanian Institut Pertanian Bogor, 2007.
- [2] Ismiyati, *Pembuatan Natrium Lignosulfonat berbahan dasar ligniisolate tandan kosong kelapa sawit: Identifikasi dan uji kinerjanya sebagai bahan pendispersi*. Jurnal. Program studi Teknik Kimia, Universitas Muhammadiyah Jakarta, 2009.
- [3] Syahbirin Gustini, *Pengaruh Nisbah Pereaksi (lignin Eucalyptus – Natrium Bisulfit) dan pH awal reaksi terhadap karakteristik Natrium Lignosulfonat*. Jurnal. Institut Pertanian Bogor, 2009.
- [4] Anonim, *Hydrophilic - Lipophilic Balance*. [wikipedia.org/wiki/Hydrophilic-lipophilic\\_balance](http://wikipedia.org/wiki/Hydrophilic-lipophilic_balance), 201, diakses tanggal 01 Mei 2012
- [5] Foster N. C, *Sulfonation and Sulfation Processes*. The Chemithon Corporation, [www.chemithon.com](http://www.chemithon.com), 1997, diakses tanggal 23 April 2012
- [6] Wahyu, *Kimia Permukaan: Surfaktan*, dunia-wahyu.blogspot.com, diakses tanggal 01 Mei 2012
- [7] Collepardi M, *Chemical Admixtures Today. Proceedings of Second International Symposium on Concrete Tecnology for Sustainable February - Development with EmpHasis on Infrastructure; Ponzano Veneto (Italy), 27 February-3 March 2005*. hlm 527-541
- [8] Douglas CJ., *Phenylpropanneoid metabolism and lignin brosynthesis : from weed to trees*. Trends Plant Sci. 1:171-178, 1996.
- [9] Suhardiyono, L, *Tanaman Kelapa, Budidaya dan Pemanfaatannya*, Penerbit Kanisius, Yogyakarta, 153-156, 1988.
- [10] Sykes P, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*. 1989.