

SINTESIS DAN KARAKTERISASI SURFAKTAN LIGNOSULFONAT DARI LIGNIN ALKALI STANDAR DAN LIGNOSULFONAT TERAMINASI DARI LIGNOSULFONAT STANDAR

NILA TANYELA BERGHUIS^{1*}, ANGGUN KIRANA DEVI SHAENAZHA PUTRI¹, ENG PARAMITA JAYA RATRI¹, SYIFFA ASSATYAS¹, SEPTIHAN MARNO², NELLIZA PUTRI², DAN ENG BAYU PRABOWO²

¹Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Komputer, Universitas Pertamina, Jalan Teuku Nyak Arief, Simprug Jakarta Selatan 12220, Indonesia

²Departemen Energi Terbarukan, Universitas Pertamina, Jalan Teuku Nyak Arief, Simprug Jakarta Selatan 12220, Indonesia

*alamat email korespondensi: nila.tanyela@universitaspertamina.ac.id

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
Riwayat Naskah : Diterima pada 29 Maret 2022 Diterima setelah direvisi pada 28 Juni 2022 Diterbitkan pada 30 Juni 2022	Ketersediaan lignin yang melimpah dan efisiensi biaya, lignosulfonat dapat digunakan sebagai stabilisasi surfaktan. Penelitian ini melakukan sintesis surfaktan lignosulfonat dan lignosulfonat teraminasi dengan tujuan untuk menghasilkan gugus sulfonat pada lignin alkali standar dan gugus amina pada lignosulfonat standar serta mengetahui nilai tegangan antarmuka lignosulfonat teraminasi hasil sintesis. Metode yang digunakan adalah sulfonasi lignin alkali standar menggunakan reaksi substitusi elektrofilik dan aminasi lignosulfonat standar menggunakan reaksi Mannich. Lignosulfonat hasil sintesis akan dikarakterisasi menggunakan FTIR (<i>Fourier Transform Infrared</i>) dan lignosulfonat teraminasi hasil sintesis akan dikarakterisasi menggunakan FTIR dan IFT (<i>Interfacial Tension</i>) tensiometer. Karakterisasi lignosulfonat hasil sintesis menggunakan FTIR menunjukkan adanya perbedaan kemunculan vibrasi ikatan dengan lignin alkali standar. Perbedaan dapat terlihat dengan adanya vibrasi ikatan S=O sulfat pada bilangan gelombang 1420,78 cm ⁻¹ dan C-S-O pada bilangan gelombang 623,37 cm ⁻¹ pada lignosulfonat hasil sintesis. Karakterisasi FTIR lignosulfonat teraminasi hasil sintesis menunjukkan adanya vibrasi ikatan N-H pada bilangan gelombang 3258,62 cm ⁻¹ dan vibrasi ikatan C-N pada bilangan gelombang 1214,45 cm ⁻¹ . Kedua vibrasi ikatan tersebut tidak dapat ditemukan pada hasil analisis FTIR lignosulfonat standar. Hasil pengukuran IFT menunjukkan nilai tegangan antarmuka lignosulfonat teraminasi hasil sintesis sebesar 2,124 mN/M. Nilai tegangan antarmuka lignosulfonat teraminasi hasil sintesis yang lebih rendah dari lignin alkali hasil isolasi tandan kosong kelapa sawit dan lignosulfonat standar menunjukkan bahwa penggunaan amina primer berupa etilendiamin dapat mempengaruhi lipofilisitas lignosulfonat teraminasi sebagai surfaktan.
Kata kunci: Lignin alkali; lignosulfonat; lignosulfonat teraminasi; surfaktan; tegangan antarmuka.	
Keywords: Lignin alkali; lignosulfonate; aminated lignosulfonate; surfactants; interfacial tension.	<i>Availability of abundant lignin and cost efficiency, lignosulfonates can be used as surfactant stabilization. This project research about the synthesis of surfactants lignosulfonate and aminated lignosulfonate with the aim of producing sulfonate groups on standard lignin alkali and amine groups on lignosulfonate standard, then determine the value of the interfacial tension of the aminated lignosulfonate. The methods are sulfonation of standard lignin alkali using electrophilic substitution reaction and amination of standard lignosulfonate using Mannich reaction. The synthesized lignosulfonate will be characterized using FTIR (Fourier Transform Infrared) and aminated lignosulfonate will be characterized using FTIR and IFT (Interfacial Tension) tensiometer. Characterization of synthesized lignosulfonate using FTIR showed the difference from standard lignin alkali. The synthesized lignosulfonate characterization showed the existence of S = O sulfate bond vibrations at wavenumber 1420.78 cm⁻¹ and C-S-O at wavenumber 623.37 cm⁻¹. The FTIR characterization of the synthesized aminated lignosulfonate showed the vibrations of N-H bonds at wavenumber 3258.62 cm⁻¹ and vibration of C-N bonds at wavenumber 1214.45 cm⁻¹. There are could not be found in the FTIR analysis of standard lignosulfonate. The results of the IFT measurement show that the value of the interfacial tension synthesized aminated lignosulfonate was 2.124 mN / M. The lower interface tension value of aminated lignosulfonate than lignin alkali from the isolation of oil palm empty fruit bunches and standard lignosulfonate shows that the use of primary amines in the ethylenediamine can influence the lipophilicity of aminated lignosulfonate as surfactants.</i>

PENDAHULUAN

Biomassa merupakan bahan-bahan organik yang berasal dari tumbuhan dan hewan. Sumber daya ini dapat ditemukan di darat atau laut secara langsung atau melalui proses fotosintesis. Biomassa dapat diperoleh dari limbah industri bidang pertanian dan bidang kehutanan. Selain itu, biomassa menjadi produk samping dari proses pemotongan pohon dan jerami. Biomassa menjadi salah satu sumber daya dengan ketersediaan yang melimpah dan dapat mengurangi pencemaran lingkungan [1]. Salah satu aplikasi dari penggunaan biomassa adalah untuk proses eksplorasi cadangan minyak bumi, khususnya dalam tahapan *Enhanced Oil Recovery* (EOR) [2,3].

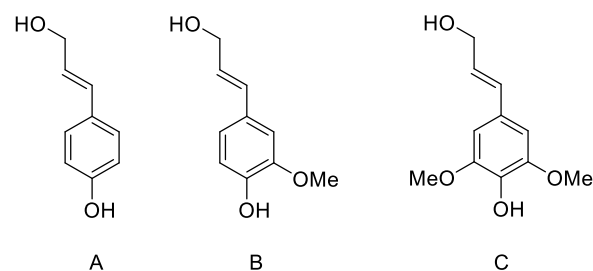
Surfaktan dapat diaplikasikan dalam sistem minyak dan air karena memiliki kemampuan mempengaruhi sifat permukaan dan antarmuka. Prinsip penerapannya adalah koloid dan tegangan antarmuka antara minyak dan air [4]. Hal yang menjadi fokus dalam penelitian pengembangan surfaktan adalah bersifat multifungsi, memiliki struktur kimia yang dapat diterima dalam sudut pandang ekologis, memiliki stabilitas kimia dan termal yang baik, meningkatkan aktivitas surfaktan dalam menurunkan viskositas, dan penggunaan bahan dasar yang terbarukan (biomassa). Sintesis surfaktan dengan bahan dasar yang berasal dari biomassa (bio-surfaktan) memiliki orientasi mudah terdegradasi, ramah lingkungan, dan memiliki efisiensi yang tinggi [5]. Saat ini pembuatan surfaktan fokus pada bahan baku yang berasal dari petrokimia sebesar 50% dan 50% lainnya berasal dari oleokimia [6]. Oleokimia menunjukkan penggunaan sumber daya terbarukan yang berasal dari tanaman, hewan, dan mikroorganisme. Salah satu bahan dasar bio-surfaktan yang berasal dari biomassa, yaitu lignin [7].

Lignin merupakan salah satu sumber daya alami berupa bahan organik yang paling melimpah kedua di bumi. Biomaterial ini dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan produk yang bernilai tinggi, seperti *syn gas*, serat karbon, senyawa fenolik, industri kertas, dan hidrokarbon multifungsi. Saat ini, sebanyak 50-70 juta ton lignin telah diproduksi setiap tahun oleh industri kertas di seluruh dunia. Perkiraan yang dilaporkan oleh laporan BRDTAC tahun 2006 menunjukkan bahwa tahun 2030 jumlah produksi lignin akan meningkat hingga 225 juta ton per tahun. Amerika Serikat telah meningkatkan persentase penggunaan biomassa dari 5% pada tahun 2005 menjadi 18% pada tahun 2020, dan 25% pada tahun 2030. Cadangan biomassa di bumi diperkirakan sebesar $1,85 \times 10^{12}$ - 24×10^{12} ton [8]. Berdasarkan pada

penilaian yang dilakukan oleh Rosillo-Calle *et al.* [9] pada tahun 2012, sebesar 20% dari cadangan biomassa tersebut merupakan lignin. Laporan yang diterbitkan oleh Radian Insights pada tahun 2015 menunjukkan bahwa pasar lignin secara global akan mencapai 6,19 miliar USD pada tahun 2022. Proses ekstraksi lignin mempengaruhi sifat produk yang akan dihasilkan. Lignin di pasaran saat ini dikategorikan berdasarkan pada kandungan sulfur yang ada di dalamnya [8,10].

Lignin dapat diperoleh melalui proses ekstraksi dari sumber tumbuhan dan pembuatan bubur lignin secara kimia yang mampu menghasilkan lignin teknis. Biopolimer ini dapat diklasifikasikan menjadi lignin bebas sulfur dan lignin dengan sulfur [11]. Lignin kraft dan lignosulfonat diperoleh melalui proses ekstraksi menggunakan sulfur, sedangkan lignin organosolv dan lignin soda diperoleh dengan proses ekstraksi bebas sulfur [12].

Kerangka struktur lignin mengandung beberapa unit yaitu, aromatik, hidroksil fenolik, alkohol hidroksil, dan metoksi. Keberadaan gugus fungsi ini memberikan peluang bagi lignin untuk dapat mengalami oksidasi, reduksi, hidrolisis, asilasi, aminasi dan reaksi lainnya [13,14]. Berikut adalah struktur monomer dari lignin (**Gambar 1**).



Gambar 1. Monomer dari Lignin: (A) Kumaryl alkohol, (B) Koniferil alkohol, (C) Syringil Alkohol [13,14].

Aplikasi penggunaan lignin dalam sintesis surfaktan dilakukan melalui proses sulfonasi yang akan menghasilkan lignosulfonat. Gugus sulfonat memiliki sifat hidrofilik dan elektronegatif yang kuat. Modifikasi ini dilakukan untuk meningkatkan kinerja surfaktan melalui peningkatan sifat hidrofilik pada gugus aromatik lignin. Akan tetapi, lignosulfonat memiliki struktur molekul yang rumit, distribusi berat molekul yang luas, dan memiliki oleofilik yang rendah sehingga sulit untuk mengatur tegangan antarmuka minyak dan air. Modifikasi molekular lignosulfonat dilakukan dengan menambahkan rantai dengan gugus amina untuk membentuk ikatan C-N. Penambahan ini disebut sebagai reaksi aminasi. Reaksi ini bertujuan untuk meningkatkan sifat hidrofilik, meningkatkan

kelarutan lignin dalam air, dan menurunkan tegangan antarmuka sistem minyak dan air [5].

Reaksi aminasi dapat dilakukan dengan menggunakan Reaksi Mannich dan Reaksi Buchwald-Hartwig. Reaksi Buchwald-Hartwig merupakan reaksi aminasi pembentukan ikatan C-N pada aril, vinil, dan heteroaril halida dengan menggunakan katalis paladium (Pd). Namun reaksi ini memiliki kelemahan diantaranya reaksinya kompleks, membutuhkan katalis yang termasuk ke dalam golongan gas mulia, dan terdapat gugus azo pada ligan yang dapat meracuni katalis paladium [12].

Reaksi aminasi lebih sederhana yang dapat diaplikasikan untuk sintesis surfaktan berbahan dasar lignin, yaitu Reaksi Mannich. Reaksi ini menggunakan amina dan formaldehida. Reaksi Mannich akan menghasilkan surfaktan dengan aktivitas permukaan lebih besar yang mempengaruhi sifat hidrofobik dan/atau hidrofilik surfaktan [15]. Reaksi Mannich tergolong ke dalam reaksi adisi nukleofilik amina pada gugus karbonil. Formaldehid yang digunakan tidak memiliki atom karbon alfa dan hanya memiliki dua atom hidrogen. Sifat tersebut menyebabkan formaldehid bersifat aldehida elektrofilik dibandingkan keton karena hidrogen dapat menggantikan salah satu gugus alkil yang ada [16]. Reaksi Mannich dapat dilakukan pada kondisi alkali, netral, atau asam. Secara umum, aminasi lignin berikatan dengan amina dan formaldehid pada kondisi basa. Reaksi ini berguna untuk menganalisis kandungan gugus amina melalui penentuan kadar nitrogen sebagai parameter analisis hasil reaksi [17].

EKSPERIMEN

Penelitian yang dilakukan oleh Jiubing Zhang pada tahun 2018 telah melakukan proses sulfonasi lignin dan aminasi lignosulfonat hasil sintesis menggunakan gugus amina sekunder dan primer berupa dietilentriamin. Penelitian tersebut secara berurutan prosesnya terdiri dari aminasi lignin, sulfonasi lignin teraminasi, dan alkilasi lignosulfonat teraminasi. Perkursor lignin yang digunakan berupa monomer lignin jenis *p-coumaryl alcohol*. Modifikasi ini bertujuan untuk meningkatkan sifat hidrofilik yang menempel pada sisi hidrofobik lignin. Selain itu, modifikasi ini bertujuan untuk meningkatkan aktivitas permukaan dan menurunkan tegangan antarmuka [5].

Penelitian ini fokus pada peningkatan sifat sisi hidrofobik di gugus aromatik lignin dengan melakukan penambahan gugus hidrofilik yang kuat. Peningkatan ini dilakukan melalui proses sulfonasi pada monomer lignin *coniferyl alcohol*. Selain itu, tahapan lain dilakukan melalui aminasi

pada monomer lignin *coniferyl alcohol*. Aminasi dilakukan dengan menggunakan amina primer berupa etilendiamin. Reaksi aminasi yang digunakan bersifat sederhana, yaitu reaksi Mannich. Kedua proses tersebut bertujuan untuk menurunkan tegangan antarmuka pada sistem minyak dan air.

Material

Bahan-bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini adalah lignin alkali $M_w \sim 10.000$ (Sigma-Aldrich), garam natrium asam lignosulfonat $M_w \sim 52.000$ (Sigma-Aldrich), Na_2SO_3 (Merck KGaA), Formaldehid (CHOH) 37% *p.a* (Merck KGaA), etilendiamin *p.a* (Merck KGaA), NaOH *p.a* (Merck KGaA), H_2SO_4 *p.a* (Merck KGaA), aquades.

Instrumentasi

Karakterisasi lignosulfonat hasil sintesis, lignin alkali standar, dan lignosulfonat standar dilakukan dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (Thermo scientific Nicolet iS5). Lignosulfonat teraminasi hasil sintesis, lignosulfonat komersial, dan lignin alkali hasil isolasi tandan kosong kelapa sawit akan dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared* (Thermo scientific Nicolet iS5) dan *Interfacial Tension* (Spinning Drop Tensiometer TX-500D).

Prosedur

Penelitian ini terdiri dari tiga tahapan, yaitu sulfonasi lignin alkali standar, aminasi lignosulfonat standar, dan karakterisasi hasil sintesis menggunakan FTIR dan IFT.

Sintesis lignosulfonat

Sulfonasi dilakukan dengan bahan dasar lignin alkali. Sebanyak 2,0438 gram lignin alkali dimasukkan ke dalam labu bundar leher tiga pada rangkaian refluks. Kemudian larutan yang terdiri dari 3,2215 gram Na_2SO_3 , 20 mL aquades, dan 0,73 mL HCOH dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang berisi lignin alkali. Refluks dilakukan selama 90 menit dengan suhu 85 °C. Larutan hasil sintesis dinetralisasi dengan menggunakan H_2SO_4 20%. Larutan kemudian difiltrasi dan dicuci dengan menggunakan aquades. Padatan yang terbentuk dikeringkan pada kondisi vakum dengan suhu 60 °C selama 75 menit.

Sintesis lignosulfonat teraminasi

Sebanyak 4,1578 g lignosulfonat yang dilarutkan dalam 50 mL aquades dimasukkan ke dalam labu bundar leher tiga yang berada pada rangkaian refluks. Larutan tersebut ditambahkan dengan larutan NaOH 0,1 N tetes demi tetes hingga pH mencapai 11. Selanjutnya, sebanyak 5,5 mL $C_2H_4(NH_2)_2$ dan 5,5 mL formaldehid (CHOH) ditambahkan dan refluks dilakukan selama 3,5 jam ketika suhu mencapai 90 °C. Larutan yang sudah dingin ditambahkan larutan H_2SO_4 5 N hingga pH menjadi 2. Larutan kemudian difiltrasi dan dicuci dengan menggunakan aquades. Padatan yang terbentuk dikeringkan pada kondisi vakum dengan suhu 60 °C selama 90 menit.

Karakterisasi hasil sintesis

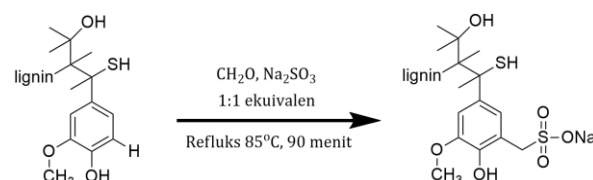
Karakterisasi surfaktan lignosulfonat dan lignosulfonat teraminasi hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) mode ATR yang digunakan untuk menganalisis vibrasi ikatan sulfonat dan amina yang ada pada lignin yang telah disulfonasi dan aminasi. Selain itu, karakterisasi penentuan nilai tegangan permukaan (IFT) lignosulfonat teraminasi dilakukan dengan menggunakan *Spinning Drop Tensiometer* TX-500D. Kondisi yang digunakan adalah suhu 60 °C, kecepatan rotasi 6000 rpm, dan perbedaan viskositas sebesar 0,2198 g/mL. Standar yang digunakan berupa *Synthetic Brine* NaCl 5000 ppm. Jenis *oil* yang digunakan dalam pengukuran IFT adalah *Light Oil T*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Lignosulfonat

Konversi lignin alkali menjadi lignosulfonat pada penelitian ini dilakukan menggunakan reaksi sulfonasi sesuai dengan metode yang sebelumnya telah dilakukan oleh Nguyen *et al.* [18] pada tahun 2016. Perbedaannya terletak pada penggunaan jenis monomer lignin yang digunakan, yaitu lignin alkali dengan jenis monomer lignin *coniferyl alcohol* sebagai bahan dasar sintesis. Metode sintesis yang digunakan adalah refluks selama 90 menit pada suhu 85°C. Pertimbangan penggunaan suhu dan waktu reaksi tersebut didasarkan atas kondisi larutan alkali yang dapat mempercepat reaksi dan membuat reaksi lebih efektif. Reagen yang digunakan dalam proses sulfonasi adalah formaldehid dan natrium sulfit sebagai sumber gugus sulfonat dengan perbandingan 1:1 ekuivalen terhadap lignin alkali. Berikut merupakan

persamaan reaksi sintesis lignosulfonat dari lignin alkali (**Gambar 2**):



Gambar 2. Reaksi Sintesis Lignosulfonat.

Berdasarkan gambar di atas, lignin alkali yang digunakan tidak larut sempurna dalam air, tetapi larut sempurna dalam larutan alkali. Kondisi alkali terbentuk ketika terjadi reaksi antara formaldehid dan natrium sulfit. Reaksi ini akan menghasilkan natrium hidroksida dengan pH larutan campuran 8. Larutan campuran yang terbentuk kemudian direfluks selama 90 menit pada suhu 85°C. Hasil sintesis kemudian ditambahkan dengan asam sulfat 20% (v/v) untuk mendapatkan produk berupa lignosulfonat. Proses penambahan ini disebut sebagai *work up*. Produk yang dihasilkan berupa padatan lignosulfonat berwarna coklat tua [18]. Berikut merupakan padatan lignosulfonat yang dihasilkan setelah melalui proses penyaringan menggunakan Buchner (**Gambar 3**).



Gambar 3. Lignosulfonat yang terbentuk.

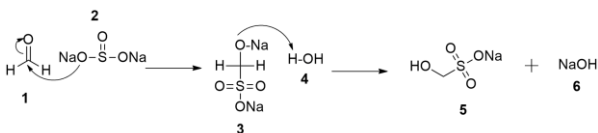
Padatan yang lebih halus dapat diperoleh dengan proses pengeringan menggunakan *oven* pada suhu 60 °C selama 75 menit dan kemudian dihaluskan menggunakan mortar, seperti pada **Gambar 4**.



Gambar 4. Padatan lignosulfonat hasil sintesis.

Sulfonasi lignin alkali dilakukan dengan menggunakan reaksi substitusi elektrofilik pada sisi aromatik. Usulan mekanisme reaksi ini diawali

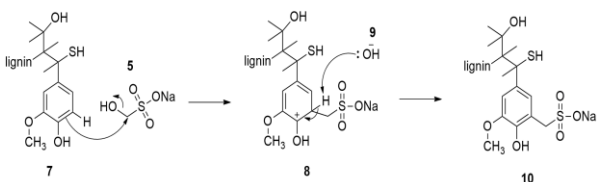
dengan pembentukan elektrofilik melalui reaksi adisi nukleofilik antara formaldehid dan natrium sulfit. Mekanismenya digambarkan pada **Gambar 5** dibawah ini.



Gambar 5. Usulan mekanisme pembentukan elektrofilik.

Tahapan pertama usulan mekanisme tersebut adalah reaksi adisi natrium sulfit terhadap ikatan karbonil ($-C=O$) senyawa **1** yang memiliki muatan parsial positif. Senyawa **2** yang berperan sebagai nukleofilik akan menyerang senyawa **1**. Formaldehid memiliki halangan sterik yang kecil sehingga nukleofilik dapat masuk ke dalam rantai karbon. Nukleofilik memberikan pasangan elektron ke gugus karbonil **1** yang menyebabkan pasangan elektron bergeser ke arah oksigen. Setelah itu, terjadi protonasi senyawa **3** untuk membentuk alkohol primer dan natrium hidroksida. Elektrofilik yang tersedia kemudian akan digunakan untuk proses sulfonasi pada lignin alkali [11].

Sulfonasi lignin alkali membentuk lignosulfonat dilakukan melalui reaksi substitusi elektrofilik pada sisi aromatik lignin dengan sumber elektrofilik yang telah dihasilkan sebelumnya **5**. Reaksi ini terdiri dari dua tahapan, yaitu pembentukan ion arenium dan pengembalian proton dari karbon yang mengikat elektrofilik pada ion arenium. Berikut merupakan usulan mekanisme reaksi sulfonasi lignin alkali (**Gambar 6**):



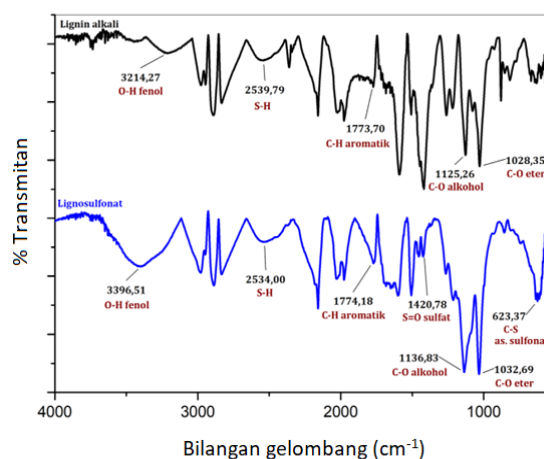
Gambar 6. Usulan mekanisme sulfonasi lignin alkali.

Tahapan pertama usulan mekanisme reaksi ini adalah elektrofilik **5** akan diserang oleh elektron phi (π) pada sisi aromatik membentuk karbokation nonaromatik atau ion arenium **8** dan terbentuk ikatan sigma pada salah satu karbon dari cincin aromatik. Pembentukan ion arenium merupakan keadaan *intermediate* dari reaksi substitusi elektrofilik aromatik. Tahapan kedua adalah penstabilan karbokation pada ion arenium **8** untuk kembali membentuk cincin aromatik. Penstabilan karbokation ini dapat dilakukan dengan menggunakan basa **9** [19]. Lignosulfonat hasil

sintesis **10** kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR untuk mengetahui adanya gugus sulfonat yang terikat pada lignin alkali [18].

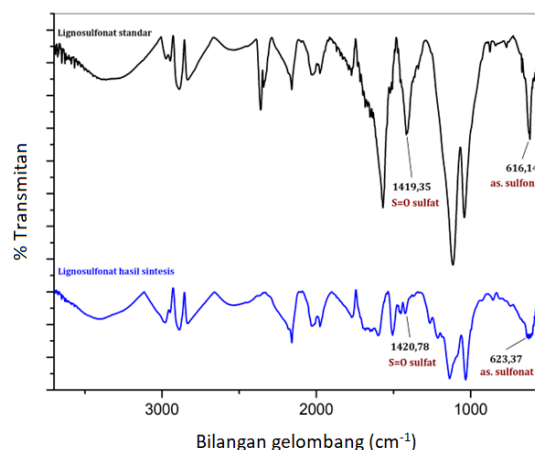
Karakterisasi Lignosulfonat Hasil Sintesis menggunakan FTIR

Pada penelitian ini, konfirmasi gugus sulfonat pada lignosulfonat hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR. Berikut merupakan perbandingan spektrum hasil analisis FTIR lignin alkali standar dan lignosulfonat hasil sintesis (**Gambar 7**):



Gambar 7. Spektrum FTIR lignin alkali dan lignosulfonat hasil sintesis.

Sedangkan perbandingan spektrum FTIR untuk senyawa lignosulfonat standar dan lignosulfonat hasil sintesis terlihat pada **Gambar 8** di bawah ini.



Gambar 8. Spektrum FTIR lignosulfonat standar dan lignosulfonat hasil sintesis.

Hasil spektrum FTIR tersebut dapat dianalisis jenis gugus fungsinya lignosulfonat hasil sintesis. Analisis tersebut terangkum pada **Tabel 1**.

Berdasarkan pada data hasil analisis tersebut, dapat diketahui beberapa pengaruh penambahan natrium sulfit terhadap lignin alkali. Puncak lebar yang menandakan adanya gugus O-H fenol dengan ikatan hidrogen intermolekular yang kuat. Keberadaan fenol semakin diperkuat dengan adanya vibrasi ikatan kerangka aromatik pada bilangan gelombang $1773,70\text{ cm}^{-1}$ untuk lignin alkali dan $1774,18\text{ cm}^{-1}$ untuk lignosulfonat hasil sintesis. Keberadaan gugus O-H pada kerangka fenol dapat meningkatkan nukleofilisitas pada ikatan phi dalam kerangka aromatik. Ciri khas lignin alkali yang digunakan pada penelitian ini adalah adanya gugus S-H yang ada pada rantai alifatik lignin alkali. Gugus ini juga muncul pada lignosulfonat hasil sintesis. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan natrium sulfit tidak mengganggu ikatan C-S yang ada. Selain vibrasi ikatan C-S pada bilangan gelombang $623,37\text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi ikatan C-O-C eter pada bilangan gelombang $1031,69\text{ cm}^{-1}$ terbentuk pada lignosulfonat hasil sintesis, sehingga jenis monomer lignin yang dihasilkan tetap *coniferyl alcohol*. Vibrasi ikatan C-O alkohol pada rantai alifatik sintesis muncul dengan jenis vibrasi ulur pada bilangan gelombang $1125,26\text{ cm}^{-1}$ untuk lignin alkali dan $1136,83\text{ cm}^{-1}$ untuk lignosulfonat hasil sintesis [20].

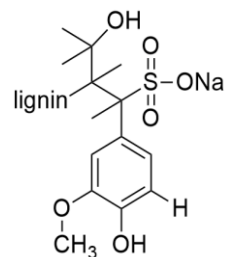
Tabel 1. Hasil analisis spektrum FTIR lignin alkali standar dan lignosulfonat hasil sintesis [20].

Vibrasi ikatan	Jenis vibrasi	Bilangan gelombang (cm^{-1})	
		Lignin alkali standar	Lignosulfonat hasil sintesis
O-H fenol	Ulur	3363,24	3414,83
S-H	Ulur	2534,00	2534,00
kerangka aromatik	Ulur	1773,70	1774,18
S=O sulfat	Ulur asimetri	-	1420,78
C-O alkohol	Ulur	1125,26	1136,83
C-O-C eter	Ulur simetri	1028,35	1032,69
C-S-O asam sulfonat	Ulur	-	623,37

Perbedaan spektrum FTIR lignin alkali dan lignosulfonat terletak pada kemunculan vibrasi ikatan S=O sulfat dan vibrasi ikatan C-S-O asam sulfonat pada bilangan gelombang $1420,78\text{ cm}^{-1}$ dan $623,37\text{ cm}^{-1}$. Puncak ini tidak muncul pada spektrum FTIR lignin alkali, sehingga dapat diketahui bahwa penambahan natrium sulfit pada lignin alkali terjadi selama sintesis [12].

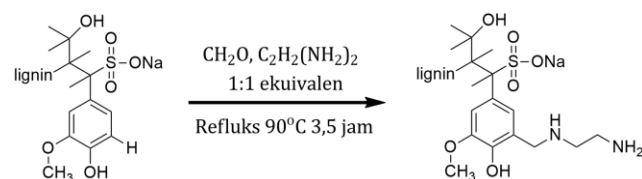
Sintesis Lignosulfonat Teraminasi

Sintesis lignosulfonat teraminasi melalui reaksi Mannich pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan bahan dasar berupa garam natrium asam lignosulfonat yang termasuk pada kategori monomer lignin *coniferyl alcohol* sesuai dengan struktur berikut (**Gambar 9**):



Gambar 9. Struktur garam natrium asam lignosulfonate.

Lignosulfonat teraminasi dilakukan mengikuti metode yang telah dilakukan oleh Jiubing Zhang *et al.* [5] pada tahun 2018. Perbedaannya terletak pada jenis prekursor dan sumber amina yang digunakan. Penelitian yang dilakukan oleh Jiubing Zhang *et al.* menggunakan prekursor lignosulfonat jenis monomer lignin *p-coumaryl alcohol* dan sumber amina berupa dietilentiain yang memuat amina primer dan sekunder. Sedangkan pada penelitian ini menggunakan amina primer berupa etilendiamin sebagai sumber amina. Metode sintesis yang digunakan adalah refluks selama 3,5 jam pada suhu konstan 90°C dalam kondisi basa. Pertimbangan penggunaan suhu dan waktu reaksi tersebut didasarkan atas pembentukan kondisi larutan alkali melalui pemanasan hingga mencapai suhu 90°C terlebih dahulu sebelum sintesis sehingga membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama. Reagen yang digunakan dalam penelitian ini adalah formaldehid dan etilendiamin dengan perbandingan 1:1 ekuivalen. Berikut merupakan persamaan reaksi sintesis lignosulfonat teraminasi dari lignosulfonat melalui reaksi Mannich (**Gambar 10**).



Gambar 10. Reaksi Mannich

Sintesis diawali dengan melarutkan lignosulfonat dalam aquades. Larutan ini kemudian ditambahkan dengan natrium hidroksida 0,1N hingga mencapai pH 11. Hal ini bertujuan untuk

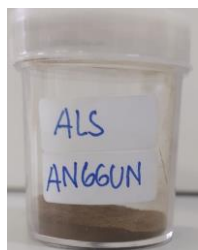
membentuk kondisi alkali selama proses sintesis. Larutan ini kemudian dipanaskan hingga suhu stabil 90°C agar larutan alkali dapat terbentuk dengan sempurna. Larutan formaldehid dan etilendiamin ditambahkan ketika suhu sudah stabil untuk melakukan proses reaksi [5].

Hasil sintesis kemudian ditambahkan dengan larutan asam sulfat 5N hingga pH mencapai 2 untuk menghasilkan lignosulfonat teraminasi dari larutan campuran hasil sintesis. Padatan lignosulfonat teraminasi dapat diendapkan dalam suasana asam. Hal ini bertujuan untuk memisahkan lignosulfonat teraminasi dengan garam anorganik lain yang tidak dibutuhkan [5]. Tahapan berikutnya adalah proses penyaringan yang dilakukan dengan menggunakan corong Buchner. Berikut merupakan padatan lignosulfonat teraminasi yang berwarna coklat pekat (**Gambar 11**):



Gambar 11. Padatan lignosulfonat teraminasi yang terbentuk.

Padatan lignosulfonat teraminasi dengan masa yang lebih stabil dapat diperoleh melalui proses pengeringan dalam oven selama 90 menit pada suhu 60°C dan kemudian dihaluskan menggunakan mortar hingga berbentuk padatan kering yang lebih halus seperti terlihat pada **Gambar 12** berikut.

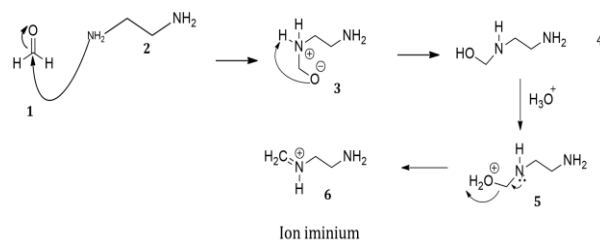


Gambar 12. Padatan kering lignosulfonat teraminasi yang terbentuk.

Reaksi aminasi dengan metode Mannich terjadi melalui dua tahapan, diantaranya adalah:

Pembentukan kation iminium.

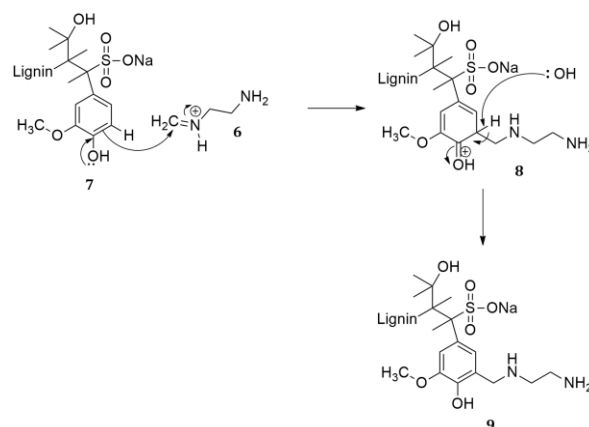
Berikut merupakan usulan mekanisme pembuatan ion iminium pada tahapan pertama (**Gambar 13**):



Gambar 13. Pembentukan ion iminium

Usulan mekanisme tahapan pertama dalam rangkaian reaksi Mannich tersebut merupakan reaksi adisi nukleofilik. Adanya elektron bebas nitrogen pada amina primer 2 yang bersifat nukleofilik dapat menyerang gugus karbonil (-C=O) aldehid 1 yang bersifat elektrofilik. Selanjutnya, terjadi protonasi secara *in situ* antara oksigen yang bermuatan negatif dengan hidrogen yang terikat pada nitrogen bermuatan positif untuk membentuk alkohol primer yang berikatan dengan amina sekunder 4. Protonasi kembali terjadi untuk membentuk senyawa 5. Protonasi ini bertujuan untuk mengubah alkohol menjadi air dengan muatan positif sehingga menjadi gugus lepas yang baik. Proses berikutnya adalah eliminasi gugus lepas berupa molekul air sehingga terbentuk karbokation yang akan distabilkan oleh adanya sepasang dari atom Nitrogen (N) yang berada satu ikatan sehingga terbentuk ion iminium 6 yang merupakan keadaan *intermediate* [20].

Substitusi elektrofilik pada sisi aromatik lignosulfonat



Gambar 14. Substitusi nukleofilik reaksi Mannich.

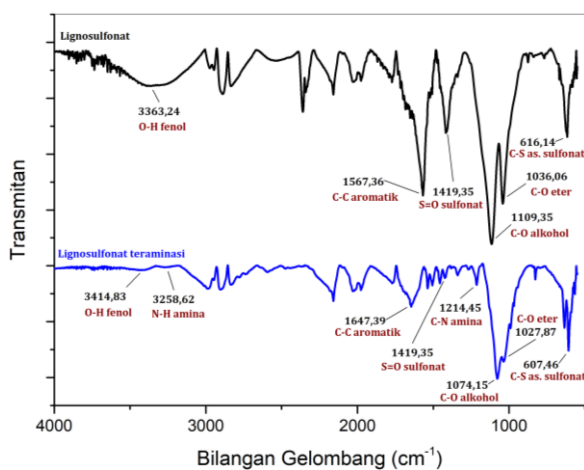
Tahapan kedua dari reaksi Mannich adalah substitusi nukleofilik pada gugus aromatik lignosulfonat. Berikut merupakan usulan mekanisme reaksi tersebut (**Gambar 14**):

Usulan mekanisme ini diawali dengan pemberian elektron bebas dari atom oksigen pada gugus fenol (OH) yang akan mengarahkan sisi nukleofilik pada posisi orto dan para. Elektron phi

pada alkena aromatik menyerang karbon ($H_2C=N^+$) pada senyawa **6** sehingga terbentuk ikatan sigma dan penstabilan nitrogen yang bermuatan positif **8**. Tahapan berikutnya adalah penstabilan kerangka aromatik serta gugus O-H pada kerangka fenol yang bermuatan positif melalui penambahan basa membentuk lignosulfonat teraminasi **9**. Lignosulfonat teraminasi hasil sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR dan IFT [16].

Karakterisasi Lignosulfonat Teraminasi Hasil Sintesis menggunakan FTIR

Lignosulfonat teraminasi dianalisis menggunakan spektrometer FTIR untuk mengkonfirmasi keberadaan gugus amina yang terikat lignosulfonat hasil sintesis melalui reaksi Mannich. Berikut merupakan perbandingan spektrum hasil analisis FTIR lignosulfonat standar dan lignosulfonat teraminasi (**Gambar 15**):



Gambar 15. Spekturm FTIR lignosulfonat teraminasi dan lignosulfonate.

Hasil spektrum FTIR tersebut dapat digunakan untuk mengetahui jenis gugus fungsi yang ada pada lignosulfonat teraminasi hasil sintesis. Analisis tersebut terangkum pada **Tabel 2**. Berdasarkan hasil analisis spektrum FTIR tersebut dapat diketahui beberapa hal terkait dengan hasil proses aminasi lignosulfonat. Vibrasi ikatan O-H yang muncul merupakan bagian dari fenol yang ditandai dengan kemunculan vibrasi kerangka aromatik pada bilangan gelombang $1567,36\text{ cm}^{-1}$ untuk lignosulfonat standar dan $1647,39\text{ cm}^{-1}$ lignosulfonat teraminasi. Kemunculan vibrasi ikatan S=O sulfat dan C-S-O asam sulfonat pada lignosulfonat standar dan lignosulfonat teraminasi menunjukkan bahwa selama proses sintesis ikatan ini tidak hilang atau bereaksi dengan yang lain membentuk gugus baru. Begitu pula munculnya vibrasi ikatan C-O-C eter pada bilangan gelombang $1027,87\text{ cm}^{-1}$ lignosulfonat teraminasi dan vibrasi

ikatan C-O alkohol pada rantai alifatik menunjukkan bahwa keduanya tidak mengganggu proses sintesis [20].

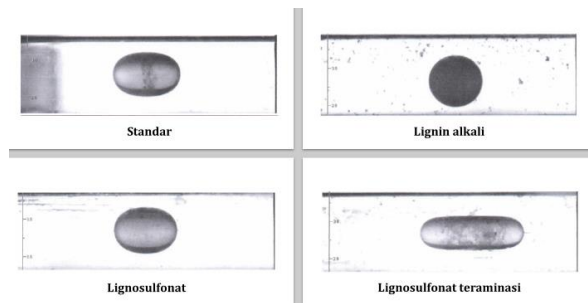
Perbedaan spektrum FTIR lignosulfonat standar dan lignosulfonat teraminasi terletak pada kemunculan vibrasi ikatan N-H pada bilangan gelombang $3258,62\text{ cm}^{-1}$ yang overlapping dengan vibrasi OH dan vibrasi ikatan C-N pada bilangan gelombang $1214,45\text{ cm}^{-1}$. Puncak vibrasi N-H memiliki serapan yang lebih sempit dan kecil dibandingkan dengan O-H. Hal ini disebabkan oleh ikatan hidrogen intermolekular O-H lebih kuat dibandingkan dengan N-H. Lignosulfonat teraminasi kemudian dianalisis dengan menggunakan IFT untuk mengetahui peran lignosulfonat teraminasi sebagai surfaktan [20].

Tabel 2. Hasil analisis spektrum FTIR lignosulfonat dan lignosulfonat teraminasi [19].

Vibrasi ikatan	Jenis vibrasi	Bilangan gelombang (cm^{-1})	
		Lignosulfonata standar	Lignosulfonateraminasi
O-H fenol	Ulur	3363,24	2414,83
N-H amina	Ulur simetri	-	3258,62
Kerangka aromatik	Ulur	1567,36	1647,39
S=O sulfat	Ulur asimetri	1419,35	1419,35
C-N amina	Ulur	-	1214,45
C-O alkohol	Ulur	1109,35	1074,15
C-O-C eter	Ulur simetri	1036,06	1027,87
C-S-O asam sulfonat	Ulur	616,14	607,46

Karakterisasi Lignosulfonat Hasil Sintesis menggunakan IFT

Aminasi lignosulfonat melalui reaksi Mannich bertujuan untuk meningkatkan kinerja surfaktan dalam menurunkan tegangan antar muka antara minyak dan air. Pengukuran IFT dilakukan dengan menggunakan tensiometer dengan beberapa kondisi diantaranya, suhu 60°C , kecepatan rotasi 6000 rpm, dan perbedaan viskositas sebesar $0,2198\text{ g/mL}$. Hasil pengukuran IFT pada penelitian tugas akhir ini terlihat pada **Gambar 16**.



Gambar 16. Hasil tetesan analisis IFT

Sampel standar yang digunakan pada analisis IFT ini adalah *Synthetic Brine* NaCl 5000 ppm. *Brine synthetic* ini memiliki salinitas yang sama dengan *brine* yang ada dipadang untuk pengukuran dengan minyak. Penggunaan *brine* ini disebabkan oleh pengukuran IFT yang mengarah pada aplikasi lignosulfonat teraminasi pada *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Sebagai pembandingan, pada penelitian tugas akhir ini digunakan lignin alkali yang berasal dari hasil isolasi tandan kosong kelapa sawit dan lignosulfonat komersial. Konsentrasi lignin alkali, lignosulfonat, dan lignosulfonat teraminasi yang digunakan masing-masing sebesar 0,2% w/w.

Hasil analisis IFT yang telah dilakukan dengan menggunakan minyak jenis *Light Oil T* menghasilkan nilai IFT sebagai berikut (**Tabel 3**):

Tabel 3. Nilai IFT hasil analisis

Surfaktan	IFT (mN/M)
Synthetic Brine NaCl 5000 ppm	5,180
Lignin alkali 0,2% w/w	13,083
Lignosulfonat 0,2% w/w	6,594
Lignosulfonat teraminasi hasil sintesis 0,2% w/w	2,124

Berdasarkan pada nilai IFT tersebut, dapat diketahui bahwa faktor yang mempengaruhi penurunan nilai IFT adalah penambahan amina yang menempel pada sisi aromatik lignosulfonat. Aminasi lignosulfonat hasil sintesis dapat meningkatkan sifat lipofilisitas lignosulfonat standar sehingga dapat meningkatkan kinerja surfaktan dengan menurunkan nilai tegangan antarmuka sistem minyak-air [20].

SIMPULAN

Sintesis lignosulfonat dilakukan melalui proses sulfonasi lignin alkali standar yang kemudian dikarakterisasi menggunakan spektroskopi FTIR menghasilkan vibrasi ikatan S=O sulfat pada bilangan gelombang 1420,78 cm^{-1} dan ikatan C-S-O asam sulfonat pada bilangan gelombang 623,37 cm^{-1} . Sintesis lignosulfonat teraminasi dilakukan melalui aminasi lignosulfonat

standar dan dikarakterisasi menggunakan spektroskopi FTIR menghasilkan vibrasi ikatan N-H pada bilangan gelombang 3258,62 cm^{-1} dan vibrasi ikatan C-N pada bilangan gelombang 1214,45 cm^{-1} . Nilai tegangan antarmuka sistem *oil-brine* menggunakan surfaktan lignosulfonat teraminasi memiliki nilai terkecil yaitu sebesar 2,124 mN/M. Hal ini menunjukkan hasil modifikasi struktur melalui reaksi aminasi dapat menurunkan nilai tegangan antar muka.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada pihak terkait Laboratorium Terintegrasi Universitas Pertamina dan pihak terkait Laboratorium Fakultas Teknik Pertambangan dan Perminyakan Institut Teknologi Bandung yang telah mendukung penelitian ini sehingga dapat terlaksana dengan baik.

REFERENSI

- [1] F. Dalena and A. Basile, Eds., Bioenergy systems for the future prospects for biofuels and biohydrogen. India: Elsevier Ltd., 2017.
- [2] A.J.M. Mackus, A. Bol, and W.M.M. Kessels, "The use of atomic layer deposition in advanced nanopatterning", *Nanoscale*, vol. 6, no. 19, pp. 10941–10960, 2014.
- [3] S. Priyanto, A. Nugroho, H.A. Aji, and B. Pramudono, "Preliminary study of development surfactant sodium ligno sulfonate (SLS) from waste biomass in the application of enhanced oil recovery (EOR) yield increase in production for crude oil Indonesia", *Advanced Science Letters*, vol. 23, no. 6, pp. 5803-5805, 2017.
- [4] J. Rakowska, K. Radwan, B. Porycka, and K. Prochaska, "Experimental study on surface activity of surfactants on their ability to cleaning oil contaminations", *Journal of cleaner production*, vol. 144, pp. 437-447, 2017.
- [5] J.Y. Zhang, L. Ge, W. Qin, Huang, and Z. Li, "Synthesis of a lignin-based surfactant through amination, sulfonation, and acylation," *Journal Of Dispersion Science and Technology*, vol. 39, no. 8, pp. 1140–1143, 2018.
- [6] A. Rabiou, S. Elias, and O. Oyekola, "Oleochemicals from palm oil for the petroleum industry", *Palm Oil*, pp. 91, 2018.

- [7] M. Patel, "Surfactants based on renewable raw materials carbon dioxide reduction potential and policies and measures for the european union", *Journal of Industrial Ecology*, vol. 7, no. 3, pp. 47–62, 2004.
- [8] D.S. Bajwa, G. Pourhashem, A.H. Ullah, and S.G. Bajwa, "A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact", *Industrial Crops and Products*, vol. 139, no. 2, pp. 111526, 2019.
- [9] F. Rosillo-Calle, P. de Groot, S.L. Hemstock, and J. Woods, "Non-Woody Biomass and Secondary Fuels", *The Biomass Assessment Handbook*, Taylor and Francis, vol. 4, pp. 110, 2012.
- [10] N. Mandlekar, A. Cayla, F. Rault, S. Giraud, F. Salaün, *et al.*, "An overview on the use of lignin and its derivatives in fire retardant polymer systems", *Lignin-Trends and Applications*, vol. 9, pp. 207-231, 2018.
- [11] M.M. Heravi, Z. Kheilkordi, V. Zadsirjan, M. Heydari, and M. Malmir, "Buchwald-Hartwig reaction: An overview," *Journal Of Organometallic Chemistry*, vol. 861, pp. 17–104, 2018.
- [12] C. Xu, and F. Ferdosian, "Conversion of lignin into bio-based chemicals and materials", *Germany: Springer-Verlag*, pp. 91-109, 2017.
- [13] Y. Ge, D. Xiao, Z. Li, and X. Cui, "Dithiocarbamate functionalized lignin for efficient removal of metallic ions and the usage of the metal-loaded bio-sorbents as potential free radical scavengers", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 7, pp.2136-2145, 2014.
- [14] Z. Li, Y. Kong, and Y. Ge, "Synthesis of porous lignin xanthate resin for Pb²⁺ removal from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, vol. 270, pp.229-234, 2015.
- [15] D.M.J. Kai, P.L. Tan, Y. K. Chee, Y.L. Chua, Yap, and X.J. Loh, "Towards lignin-based functional materials in a sustainable world," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 5, pp. 1175–1200, 2016.
- [16] G. Shabir, I. Shafique, and A. Saeed, "Ultrasound Assisted Synthesis of 5-7 Membered Heterocyclic Rings in Organic Molecules", *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2022.
- [17] D. Xueyu, J. Li, and M.E. Lindström, "Modification of industrial softwood kraft lignin using Mannich reaction with and without phenolation pretreatment", *Industrial Crops and Products*, vol. 52, pp. 729–735, 2014.
- [18] N.T. Giang, "A new synthesis process of lignosulfonate using lignin recovered from black liquor of pulp and paper mills", *Vietnam Journal Of Science and Technology*, vol. 54, no. 4B, p. 1, 2018.
- [19] P.Q. Li, J. Lu, R.F. Yang, and Y.J. Liu, "Comparison of structures and properties of lignosulfonate in different pulping waste liquors", In *Advanced Materials and Energy Sustainability: Proceedings of the 2016 International Conference on Advanced Materials and Energy Sustainability (AMES2016)*, pp. 273-278, 2017.
- [20] Y.Z. Jiao, W. Xu, Qiao, and Z. Li, "Research Interfacial properties of the novel lignosulfonates", *Energy Sources, Part A Recovery Utilization Environmental Effects*, vol. 29, no. 15, pp. 1425–1432, 2007.