

III. METODELOGI PENELITIAN

A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Oktober 2013 sampai Maret 2014, yang dilakukan di Laboratorium Organik dan analisis yang dilakukan di Laboratorium Biokimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, serta analisis di Laboratorium Biomassa Terpadu Universitas Lampung.

B. Alat dan Bahan Penelitian

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas yang biasa digunakan di dalam laboratorium organik, satu set alat distilasi dan satu set alat refluks, neraca analitik, corong pisah, biuret, *hot plate magnetic stirrer*, kertas saring, aluminium foil, plastik *wrap*, *tissue*, sarung tangan, label penanda, kaca arloji, serta alat bantu identifikasi senyawa furfural antara lain; Spektrofotometer UV-Vis, spektrofotometer FT-IR dan GC-MS.

Bahan yang digunakan pada penelitian adalah tandan kosong sawit (TKS) kering, asam sulfat (0%; 1%; dan 5% (v/v)), kloroform; akuades; larutan NaOH (1%; 3%;

dan 5% (w/v)), anilin, asam asetat, larutan iodium 0,1N; larutan KI 0,1 N; larutan KIO_3 0,1 N; larutan natrium tiosulfat 0,1N; larutan asam sulfat 4N dan 8N; larutan kalium permanganat 0,1N; larutan asam oksalat 0,01N; serta indikator amilum 1%.

C. Prosedur Kerja

1. Preparasi Sampel

Sampel yang digunakan adalah Tandan Kosong Sawit (TKS), yang digunakan sebagai sumber pentosan untuk pembuatan furfural selama proses hidrolisis asam. TKS yang akan digunakan diperoleh dari perkebunan milik pribadi di Rawa Jitu, Tulang Bawang. TKS dicuci agar terbebas dari getah dan kotoran saat pengambilan. Selanjutnya dikeringkan dan digiling sampai halus.

2. Proses Delignifikasi Sampel

Sampel A sebanyak 55 gram merupakan sampel TKS murni yang tidak melalui proses delignifikasi. Sampel B, C, dan D masing-masing sebanyak 55 gram diperoleh melalui proses delignifikasi menggunakan NaOH dengan variasi konsentrasi 1%; 3%; dan 5% (w/v). Perbandingan padatan-cairan adalah 1 gram per 20 mL. Campuran serat TKS dan NaOH direndam dengan variasi waktu, yaitu 24 dan 48 jam. Padatan dan cairan yang terbentuk dipisahkan dengan cara disaring. Padatan yang didapatkan dicuci dengan aquades sampai didapat pH yang netral dan dikeringkan.

3. Uji Kuantitatif pada Lindi

Sebanyak 1 mL lindi dimasukkan ke dalam gelas beaker dan ditambah 25 mL akuades. Larutan ditetesi KMnO_4 sampai berwarna merah muda dan ditambah 5 mL H_2SO_4 8N. Kemudian distirrer dengan *hot plate* selama 5 menit sampai suhu 70°C . Selanjutnya ditambah 10 mL larutan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,01N dan dipanaskan sambil distirrer lagi selama 5 menit. Setelah pemanasan, langsung dititrasi dengan KMnO_4 yang sudah distandarisasi sampai terbentuk warna merah muda. Dilakukan perlakuan yang sama terhadap blanko tanpa penambahan lindi hitam.

Kadar lignin yang terdapat pada lindi dapat diindikasikan oleh nilai permanganat. Nilai permanganat dapat dihitung menggunakan persamaan berikut.

$$\text{Nilai Permanganat} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{[(10 - a)b - (10 \times c)] 1 \times 31,6}{d} \times Fp$$

Keterangan :

- a : Volume larutan standar KMnO_4 0,01N
- b : Normalitas KMnO_4 yang sebenarnya (0,1 N)
- c : Normalitas asam oksalat
- d : Volume keseluruhan sampel uji
- Fp : Faktor pengenceran sampel

4. Uji Kuantitatif pada TKS Terdelignifikasi

Uji kuantitatif pada TKS terdelignifikasi bertujuan untuk mengetahui jumlah lignin yang masih tersisa pada TKS tersebut. Berdasarkan penimbangan berat dan perhitungan kadar lignin pada TKS terdelignifikasi, kemungkinan masih ada lignin yang tersisa. Pada uji kuantitatif ini, dilakukan titrasi pada padatan berupa TKS yang terdelignifikasi atau yang dikenal dengan metode penentuan bilangan Kappa.

Sebanyak 5 gram TKS terdelignifikasi (sampel) dioven pada suhu 60°C selama 15 menit. Lalu didinginkan dalam desikator. Sebanyak 2 gram sampel kering ditimbang dimasukkan ke dalam gelas beaker yang berisi 40 mL akuades dan distirrer 10 menit. Masing-masing 5 mL larutan H₂SO₄ 4N dan KMnO₄ 0,1N ditambahkan selama bersamaan sambil dihidupkan stopwatch untuk menghitung waktu. Campuran distirrer selama 10 menit. Pada menit ke-5 dilakukan pengukuran suhu. Setelah 10 menit, stirrer dimatikan dan ditambahkan 1 mL larutan KI 0,1N. Segera dilakukan titrasi menggunakan larutan natrium tiosulfat 0,1 N sampai larutan menjadi kuning. Kemudian ditambahkan beberapa tetes indikator amilum 1% dan dititrasi lagi menggunakan larutan natrium tiosulfat sampai berubah warna menjadi bening (tidak berwarna). Dicatat volume natrium tiosulfat yang digunakan dalam titrasi. Dilakukan perlakuan yang sama pada blanko tanpa penambahan sampel.

Kadar lignin yang tersisa pada residu TKS dapat diindikasikan oleh bilangan Kappa. Bilangan Kappa yang dapat dihitung menggunakan persamaan berikut.

$$K = \frac{P \times F}{W} [1 + 0,013 (25 - T)]$$

$$P = \frac{(b - a)N}{0,1} \quad ; \quad F = P \times 2$$

Keterangan :

K = bilangan kappa

F = faktor kolerasi terhadap pemakaian permanganat (disajikan pada tabel 1)

T = temperatur larutan

N = normalitas natrium tiosulfat

a = volume Na₂S₂O₄ untuk sampel

b = volume Na₂S₂O₄ untuk blanko

W = berat sampel

Tabel 4. Faktor Kolerasi Terhadap Pemakaian Permanganat

F+	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
30	0,958	1,960	0,962	1,964	1,966	1,968	1,970	1,973	1,975	1,977
40	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044	****	****	****	****	****	****	****	****	****

5. Hidrolisis Asam Menggunakan H₂SO₄

Pada proses hidrolisis dilakukan beberapa variasi untuk mendapatkan perolehan furfural yang tertinggi atau optimum. Yang pertama, dilakukan variasi sampel terdelignifikasi NaOH (1%, 3%, dan 5% (w/v)) dengan waktu perendaman selama

24 jam dan 48 jam serta menggunakan sampel tanpa delignifikasi. Setelah didapatkan TKS terdelignifikasi yang optimum, dilakukan pemasakan dengan variasi suhu hidrolisis, yaitu 80, 90, dan 100 ($^{\circ}\text{C}$), untuk mendapatkan suhu optimum. Variasi waktu hidrolisis atau waktu pemasakan juga dilakukan (30, 45, 60, dan 90 menit) untuk mendapatkan waktu hidrolisis optimum. Setelah didapat kondisi TKS dan kondisi pemasakan optimum, maka dilakukan variasi konsentrasi asam sulfat (0%; 1%; dan 5% (v/v)) untuk mengetahui konsentrasi asam sulfat yang optimum.

Prosedur yang dilakukan 10 gram sampel dimasukkan ke dalam labu bundar dan ditambahkan 200 mL larutan H_2SO_4 . Labu bundar dirangkai pada alat refluks dan dipanaskan pada suhu yang sudah ditentukan selama waktu yang sudah ditentukan. Setelah pemanasan, filtrat dan residu dipisahkan dengan cara disaring. Filtrat yang didapat masih berupa *crude* furfural yang dimurnikan dengan cara ekstraksi menggunakan kloroform.

6. Pemurnian *Crude* Furfural

Crude furfural yang didapatkan dari proses hidrolisis dimurnikan dengan cara ekstraksi. *Crude* furfural dimasukan ke corong pisah, kemudian ditambahkan 50 mL kloroform. Campuran dikocok dan klep corong pisah dibuka untuk mengeluarkan gas yang dihasilkan. Pelakuan serupa dilakukan berulang-ulang sampai tidak dihasilkan gas dan akan terbentuk dua lapisan. Lapisan atas yang masih mengandung banyak komponen, seperti asam sulfat dan lain-lain, sedangkan lapisan bawah berupa kloroform yang mengandung furfural.

Kandungan bawah ini yang kemudian dipisahkan dan didistilasi untuk memisahkan furfural dari kloroform.

7. Pemisahan Furfural-Kloroform

Pemisahan furfural dari kloroform dengan distilasi sederhana. Distilasi dilakukan pada suhu antara 60-70°C karena kloroform memiliki titik didih yaitu 61.2°C. Distilat yang diperoleh berwarna kuning kecoklatan akan digunakan untuk menghitung rendemen furfural.

8. Analisis Furfural

Analisis yang dilakukan adalah uji warna anilin-asam asetat, volumetri (titrasi), penentuan panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis, dan penentuan gugus fungsi dengan spektrofotometer FT-IR serta penentuan berat molekul menggunakan GC-MS.

a. Uji warna anilin-asam asetat

Larutan anilin-asam asetat dibuat dengan rasio 1:1. Cairan distilat diteteskan di atas kaca arloji secukupnya dan ditetesi dengan larutan anilin-asam asetat. Jika terbentuk warna kemerah-merahan maka cairan tersebut mengandung furfural.

b. Volumetri (titrasi)

Cairan distilat sebanyak 5 mL ditambah dengan akuades 5 mL dan dikocok sampai homogen. Kemudian ditambahkan 10 mL larutan KIO_3 0,1N dan 5 mL larutan H_2SO_4 4N secara bersamaan. Campuran distirrer selama 5 menit. Setelah 5

menit, kedalam campuran ditambahkan 5 mL larutan KI 0,1N dan langsung dilakukan titrasi menggunakan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N. Indikator yang digunakan adalah amilum. Sebagai pembanding, dibuat blanko tanpa penambahan sampel menggunakan prosedur yang sama.

Menurut Dunlop (1948), Dunlop dan Trymble (1939), untuk mengetahui besarnya yield furfural dapat dihitung dengan rumus :

$$\sum \text{furfural} = \frac{(b - a) \times N \times \frac{\text{BM furfural}}{4} \times 2,5 \times Fp}{10}$$

$$[\text{Furfural}] = \frac{\sum F}{\text{volume sampel}}$$

$$\sum \text{total furfural} = [\text{furfural}] \times \text{volume hidrolisat}$$

$$\% \text{ furfural} = \frac{\sum \text{total furfural}}{\text{perhitungan stoikiometri furfural}} \times 100\%$$

Keterangan :

- b : volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ blanko
- a : volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sampel
- N : normalitas Natrium tiosulfat
- BM furfural : 96 mg/mmol
- Fp : faktor pengenceran