



ARTIKEL REVIEW

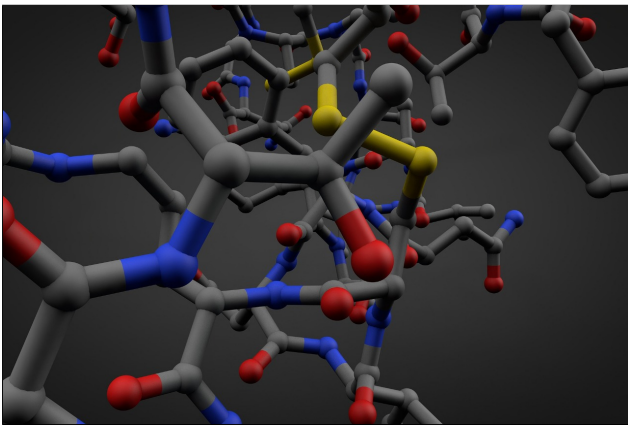
Sintesis polivinil alkohol tersulfonasi sebagai katalis dalam produksi metil ester: *review*

Maria Gracella Irawan¹, Asaf Kleopas Sugih¹, Usman Oemar², Jessica Atin², Henky Muljana^{1,*}

¹Universitas Katolik Parahyangan Bandung, Jl. Ciumbuleuit No. 94, Hegarmanah, Kec. Cidadak, Kota Bandung, Jawa Barat, 40141, Indonesia

²PT. Ecogreen Oleochemicals, Jl. Raya Pelabuhan Kabil Kav. 1, Batam, Indonesia

Disubmit 24 November 2021; direvisi 7 Januari 2022; diterima 25 Januari 2022



OBJECTIVES Sulfonated polyvinyl alcohol (PVA) can be used as a heterogeneous catalyst in esterification or transesterification reactions during methyl ester production. This catalyst with PVA support has the potential to be used commercially like Amberlyst 46. **METHODS** The synthesis of sulfonated PVA catalysts can be carried out using sulfosuccinate acid reagents or other acid reagents that have sulfonic groups that act as the active sites of the catalysts. **RESULTS** For the synthesis performed using sulfuric acid as the reagent, no result regarding catalytic activity has been reported elsewhere. The blending of the catalyst with other polymers resulted in improvements in the thermal stability and mechanical strength of the sulfonated polyvinyl alcohol. After a careful review of the procedures, we propose blending or double cross-linking processes combined with sulfonated PVA synthesis as a promising method to increase the thermal stability and mechanical strength of the catalysts. **CONCLUSIONS** it is necessary to perform further laboratory validations on the catalytic activity of the catalysts produced from the combined method because blending may reduce the acid capacity of the catalyst.

KEYWORDS esterification catalyst; polyvinyl alcohol; sulfonation

TUJUAN Polivinil alkohol (PVA) tersulfonasi dapat digunakan sebagai katalis heterogen dalam reaksi esterifikasi atau transesterifikasi dalam produksi metil ester. Katalis dengan *support* polivinil alkohol ini berpotensi untuk digunakan se-

cara komersial seperti Amberlyst 46. **METODE** Sintesis katalis PVA tersulfonasi dapat dilakukan menggunakan reagen asam sulfosuksinat (SSA) maupun reagen asam lainnya yang memiliki gugus sulfonat yang berperan sebagai situs aktif katalis. **HASIL** Untuk proses sintesis menggunakan reagen asam sulfat belum ada hasil mengenai aktivitas katalitik, tetapi dengan adanya *blending* dengan polimer lain dapat memperbaiki kestabilan termal dan kekuatan mekanik PVA tersulfonasi yang dihasilkan. Proses *blending* atau *double cross-linking* yang digabung dengan sintesis PVA tersulfonasi dapat meningkatkan kestabilan termal dan kekuatan mekanik sehingga metode gabungan ini diyakini sebagai metode yang paling potensial dilakukan untuk menghasilkan PVA tersulfonasi dengan karakteristik terbaik. **KESIMPULAN** perlu dilakukan penelitian lebih lanjut disertai tahapan pengujian aktivitas katalitik pada katalis yang dihasilkan dari metode gabungan karena kemungkinan proses *blending* dapat mengurangi kapasitas asam pada katalis.

KATA KUNCI katalis esterifikasi, polivinil alkohol, sulfonasi

1. PENDAHULUAN

Fatty acid methyl ester atau metil ester dari asam lemak merupakan salah satu produk oleokimia dengan potensi yang besar untuk digunakan secara langsung maupun sebagai bahan baku intermediet untuk produk lainnya. Metil ester merupakan bahan baku dalam produksi *fatty alcohol* yang dapat digunakan sebagai surfaktan dalam deterjen, cairan pembersih, atau kosmetik (Rabiu dkk. 2018). Selain itu, metil ester juga digunakan sebagai bahan bakar alternatif (*biodiesel*) untuk menggantikan bahan bakar konvensional berbasis minyak bumi. Semakin bertambahnya pemanfaatan metil ester dalam beragam aplikasi menyebabkan kebutuhan akan metil ester juga semakin meningkat (Gan dkk. 2012).

Metil ester merupakan produk ester dari reaksi esterifikasi antara asam lemak dengan rantai karbon C₁₂–C₂₂ dan alkohol berupa metanol. Produksi metil ester dapat dilakukan dengan beberapa metode, yaitu transesterifikasi atau esterifikasi menggunakan katalis kimia, menggunakan katalis enzim, atau proses secara non-katalitik. Umumnya metil ester diproduksi dengan reaksi transesterifikasi triglise-

*Korespondensi: henky@unpar.ac.id

rida dan metanol menggunakan katalis kimia karena metode ini paling murah dibandingkan kedua metode lainnya (Su dan Guo 2014). Reaksi enzimatis membutuhkan enzim dengan harga yang cukup mahal dan dalam operasinya juga dibutuhkan peralatan yang mahal untuk menghindari deaktivasi enzim. Secara non-katalitik, sintesis metil ester dilakukan dalam kondisi superkritis menggunakan pelarut superkritis metanol atau superkritis CO₂ pada temperatur dan tekanan tinggi sehingga dibutuhkan biaya yang cukup tinggi karena peralatan yang digunakan rumit dan mahal (Chang dkk. 2014).

Katalis kimia yang digunakan dalam produksi metil ester umumnya berupa katalis basa kuat homogen seperti NaOH. Akan tetapi penggunaan katalis basa dapat menyebabkan reaksi saponifikasi pada bahan baku yang mengandung asam lemak bebas dimana katalis basa akan bereaksi dengan asam lemak bebas membentuk sabun (Chang dkk. 2014; Su dan Guo 2014). Untuk menghindari fenomena tersebut, maka diperlukan bahan baku minyak yang murni dengan kandungan asam lemak bebas kurang dari 0,5%. Hal ini menyebabkan penggunaan katalis basa menjadi terbatas khususnya untuk bahan baku pembuatan metil ester dengan kandungan asam lemak bebas tinggi seperti mintak jelantah. Pada umumnya penggunaan minyak jelantah dalam pembuatan metil ester melibatkan dua tahapan proses, yaitu esterifikasi menggunakan metanol dan katalis asam untuk mengurangi kandungan asam lemak bebas sebelum dilakukan transesterifikasi dengan katalis basa. Hal ini menjadi tidak efisien karena perlu dilakukan dua langkah dalam prosesnya sehingga membutuhkan biaya produksi menjadi lebih besar (Gan dkk. 2012).

Katalis asam dapat digunakan untuk esterifikasi asam lemak maupun transesterifikasi minyak yang mengandung asam lemak bebas tinggi seperti minyak jelantah sehingga dapat menghemat biaya produksi (Chang dkk. 2014). Katalis asam homogen seperti asam sulfat seringkali digunakan dalam produksi metil ester karena harganya yang murah dan dapat memberikan konversi yang cukup tinggi. Akan tetapi, sifatnya yang korosif menyebabkan perlunya reaktor dengan bahan tahan karat yang relatif lebih mahal dibandingkan dengan material lainnya. Selain itu, katalis asam homogen sulit dipisahkan dari produknya dan berbahaya bagi lingkungan (Fu dkk. 2015; Gan dkk. 2012). Oleh karena itu, mulai banyak dilakukan penelitian mengenai penggunaan katalis asam heterogen yang ternyata memiliki banyak kelebihan dibandingkan dengan katalis asam homogen, yaitu mudah dipisahkan dan dapat digunakan kembali, tidak korosif, dan limbahnya yang tidak terlalu berbahaya bagi lingkungan (Caetano dkk. 2009).

Salah satu jenis katalis asam heterogen yang cukup banyak digunakan adalah katalis polimer tersulfonasi, dimana gugus asam sulfonat (SO₃H) berperan sebagai situs aktif katalis dan polimer sebagai *support* katalis. Nafion dan Amberlyst merupakan contoh katalis dengan gugus asam sulfonat yang sudah digunakan secara komersial, terutama Amberlyst 46 yang banyak digunakan dalam produksi metil ester di industri (Mansir dkk. 2017). Amberlyst 46 merupakan katalis asam dengan *support* polistirena yang dikopolimerisasi dengan divinilbenzena dan memiliki gugus sulfonat sebagai situs asamnya. Polivinil alkohol (PVA) merupakan salah satu polimer yang berpotensi menjadi *support* untuk katalis je-

nis ini karena memiliki kemampuan untuk melakukan *cross-linking* yang baik, memiliki sifat mekanik yang baik, dan terutama harganya yang murah (Boroglu dkk. 2011) sehingga dapat digunakan dalam produksi metil ester. Katalis asam dengan *support* PVA memiliki aktivitas katalitik yang lebih baik dibandingkan dengan katalis asam dengan *support* polistirena sehingga berpotensi untuk digunakan secara komersial menggantikan Amberlyst 46 (Caetano dkk. 2009).

Di dalam *review paper* ini akan dibahas lebih lanjut mengenai potensi penggunaan PVA tersulfonasi sebagai katalis berdasarkan informasi dari beberapa literatur. PVA tersulfonasi dapat dihasilkan dari berbagai proses sintesis menggunakan berbagai reagen asam sebagai sumber gugus asam. Karakteristik PVA tersulfonasi yang dihasilkan dari berbagai proses sintesis yang telah dilakukan akan dibandingkan dengan karakteristik katalis komersial Amberlyst 46 agar dapat diketahui apakah teknologi dari setiap proses siap dimanfaatkan secara komersial. Karakteristik dari Amberlyst 46 dapat dilihat pada Tabel 1.

2. SINTESIS POLIVINIL ALKOHOL (PVA) TERSULFONASI DAN POTENSINYA SEBAGAI KATALIS ASAM HETEROGEN

PVA tersulfonasi awalnya digunakan sebagai membran penukar proton (Rhim dkk. 2004). Namun dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, ternyata PVA tersulfonasi berpotensi digunakan sebagai katalis karena memiliki aktivitas katalitik yang cukup baik dalam reaksi esterifikasi maupun transesterifikasi untuk menghasilkan metil ester (Caetano dkk. 2009; Tropecêlo dkk. 2016). Dalam penelitian-penelitian tersebut, sintesis PVA tersulfonasi dilakukan dengan mengikuti prosedur yang dilakukan oleh Rhim dkk. (2004) menggunakan SSA. Namun katalis PVA tersulfonasi mengalami *leaching* setelah digunakan sebanyak tujuh kali (Rhim dkk. 2004). *Leaching* mengakibatkan gugus sulfonat terputus dari katalis dan mengurangi kapasitas asam dari katalis sehingga penggunaannya dalam skala industri menjadi terbatas (Caetano dkk. 2009). Prosedur tersebut juga menghasilkan PVA tersulfonasi berupa lembaran *film* yang tidak sesuai dengan kriteria katalis komersial seperti pada Tabel 1. Umumnya produksi metil ester dalam skala industri dilakukan secara kontinu sehingga katalis berupa granula lebih cocok digunakan dibandingkan dengan katalis berupa film untuk menjaga *pressure drop* serendah mungkin (Moulijn dkk. 1993). Se-

TABEL 1. Karakteristik amberlyst 46.

Karakteristik	Spesifikasi
Bentuk	Bulat seperti bola, berwarna krem/cokelat buram
Gugus fungsi	Sulfonat (SO ₃ H)
Konsentrasi situs asam	0,8–1,3 eq/kg
Kadar air	26–36%
Ukuran partikel	0,425 mm
Diameter pori rata-rata	23,5 nm
Luas permukaan	75 m ² /g
Temperatur reaksi maksimum	120°C
Tinggi bed minimum dalam reaktor	60 cm
Laju alir	1–8 BV/h (1BV = 1 m ³ larutan per m ³ resin)

Sumber: Lembar Data Produk Lenntech The Dow Chemical Company (2021)

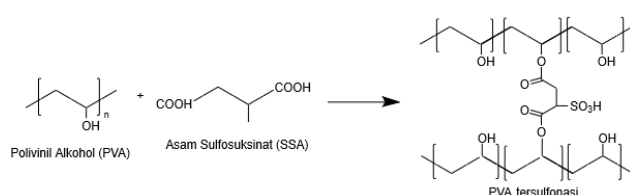
lain itu, katalis yang digunakan dalam reaktor kontinu harus memiliki kekuatan mekanik yang baik karena adanya kemungkinan katalis mengalami tumbukan antar partikel dan gaya geser yang diberikan oleh fluida sekitarnya (Kraushaar-Czarnetzki dan Peter Miller 2009).

Katalis yang dihasilkan dari proses sintesis konvensional masih memiliki kekurangan sehingga perlu dicari alternatif proses untuk memperbaiki karakteristik PVA tersulfonasi agar sesuai dengan standar dan kriteria katalis komersial. Berbagai proses sintesis PVA tersulfonasi akan diuraikan lebih lanjut, termasuk kelebihan dan kekurangan dari setiap proses. Selain sintesis menggunakan SSA, beberapa alternatif proses yang akan diuraikan antara lain dengan melakukan sintesis menggunakan reagen yang berbeda dan menggabungkan beberapa proses yang umum digunakan untuk menghasilkan produk granula pada polimer.

2.1 Penggunaan reagen asam sulfosuksinat (SSA) sebagai sumber gugus asam

Sintesis PVA tersulfonasi sebagai katalis dalam produksi metil ester umumnya dilakukan sesuai dengan prosedur yang dikembangkan oleh (Rhim dkk. 2004) menggunakan reagen SSA (Caetano dkk. 2009; Tropecêlo dkk. 2016). Prosedur ini dilakukan dengan melarutkan sejumlah PVA ke dalam air dan dilanjutkan dengan proses pengadukan pada temperatur 90°C selama 6 jam. Setelah itu ditambahkan sejumlah SSA ke dalam larutan PVA dan dilakukan pengadukan kembali pada temperatur ruang selama 24 jam. Kemudian campuran tersebut dituangkan ke dalam *Teflon plate* dan dikeringkan pada temperatur 60°C selama 24 jam. Pemanasan dilanjutkan pada temperatur 120°C selama 2 jam untuk proses *cross-linking* antara PVA dengan SSA (Rhim dkk. 2004). Mekanisme yang terjadi selama proses *cross-linking* adalah gugus hidroksil pada PVA dan gugus asam karboksilat pada SSA akan saling berikatan membentuk suatu jaringan PVA-sulfosuksinat seperti terlihat pada Gambar 1.

Caetano dkk. (2009) melakukan sintesis PVA tersulfonasi dengan prosedur tersebut dan melakukan percobaan esterifikasi asam lemak menjadi *biodiesel* menggunakan katalis yang dihasilkan. Percobaan dilakukan dengan melakukan dua variasi derajat *cross-link* pada katalis, yaitu 20% dan 40%. Hasil analisis menunjukkan bahwa katalis dengan derajat *cross-link* 20% dan 40% memiliki kapasitas asam masing-masing sebesar 2,1 dan 4,0 mmol/g. Kapasitas asam menunjukkan jumlah dari situs aktif atau konsentrasi situs asam pada katalis. Jika dibandingkan dengan Amberlyst 46, kedua jenis katalis yang dihasilkan memiliki konsentrasi situs asam yang lebih besar. Walaupun tidak sesuai dengan kriteria seperti pada Tabel 1, namun ada kemungkinan bahwa dengan situs asam yang lebih banyak, PVA tersulfonasi yang disintesis memiliki kinerja yang lebih baik dari Amberlyst 46 sehingga perlu ditinjau mengenai karakteristik lainnya.



GAMBAR 1. Mekanisme *cross-link* PVA dengan SSA (Rhim dkk. 2004).

Karakteristik lain yang dianalisis adalah *swelling degree*, yaitu kemampuan katalis untuk dapat mengembang. Walaupun bukan karakteristik utama, tetapi karakteristik ini dapat mempengaruhi kinerja katalis karena pori-pori katalis akan membesar saat mengembang. Hal ini dapat mempermudah reaktan untuk masuk ke dalam situs aktif. Hasil analisis menunjukkan bahwa *swelling degree* katalis menurun seiring dengan meningkatnya jumlah SSA (Caetano dkk. 2009). Hal ini disebabkan oleh semakin banyaknya gugus OH pada PVA yang berikatan *cross-link* dengan SSA sehingga sifat hidrofiliknya berkurang. Akan tetapi dengan adanya *cross-link*, hidrofobitas pada katalis dapat meningkat dan dapat mempermudah reaktan untuk masuk ke situs aktif.

Aktivitas katalitik dari katalis yang dihasilkan oleh Caetano dkk. (2009) juga diuji dan dibandingkan dengan katalis komersial dengan *support* polistirena yang memiliki struktur mirip dengan Amberlyst. Keempat katalis digunakan dalam reaksi esterifikasi asam palmitat dengan metanol pada 60°C untuk menghasilkan metil palmitat. Hasil pengujian menunjukkan bahwa setelah 24 jam, katalis dengan derajat *cross-link* 40% memberikan konversi asam palmitat paling tinggi, yaitu 94% sedangkan katalis dengan derajat *cross-link* 20% memberikan konversi paling rendah, yaitu 75%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah asam sulfonat pada katalis, maka aktivitas katalitiknya juga semakin baik. Selain itu, katalis dengan *support* PVA juga terlihat memiliki aktivitas katalitik yang lebih baik dari katalis dengan *support* polistirena yang memberikan konversi sekitar 80% karena memiliki keseimbangan sifat hidrofobik/hidrofilik yang lebih baik (Caetano dkk. 2009).

Caetano dkk. (2009) juga melakukan pengujian kestabilan dan *reusability* dari katalis yang dilakukan. Katalis yang lebih stabil dapat digunakan berulang kali pada reaktor *batch* dan dapat digunakan untuk waktu yang lama pada reaktor kontinu. Pengujian dilakukan menggunakan katalis dengan derajat *cross-link* 40% untuk reaksi esterifikasi dengan kondisi yang sama seperti pada pengujian aktivitas katalitik. Hasil pengujian menunjukkan bahwa katalis tersebut mengalami penurunan aktivitas katalitik setelah digunakan tujuh kali akibat adanya gugus sulfonat yang mengalami *leaching* sebanyak 5%. Adanya *leaching* pada katalis tersebut dapat disebabkan oleh proses *cross-linking* yang kurang baik sehingga perlu dilakukan modifikasi pada proses sintesis tersebut.

Tropecêlo dkk. (2016) juga melakukan sintesis PVA tersulfonasi dengan prosedur yang sama, namun tidak diketahui derajat *cross-link* katalis tersebut. Katalis tersebut juga dibandingkan dengan katalis komersial dengan bantuan *support* polistirena. Dari hasil analisis, PVA tersulfonasi yang disintesis memiliki kapasitas asam sedikit lebih tinggi dari hasil Caetano dkk. (2009), yaitu sebesar 4,3–4,4 mmol/g. Untuk analisis *swelling degree*, terlihat bahwa PVA tersulfonasi memiliki *swelling degree* yang lebih tinggi dari katalis komersial dengan *support* polistirena. Selain itu, aktivitas katalitik PVA tersulfonasi juga terlihat lebih baik dibandingkan dengan katalis komersial.

Dari pembahasan di atas, terlihat bahwa produk katalis asam heterogen yang dihasilkan menggunakan SSA memiliki potensi yang sangat besar dan sudah memenuhi beberapa kriteria katalis asam heterogen komersial (Amberlyst 46) seperti pada Tabel 1. Katalis PVA tersulfonasi memiliki kapasitas asam yang lebih tinggi dari Amberlyst 46 sehingga memi-

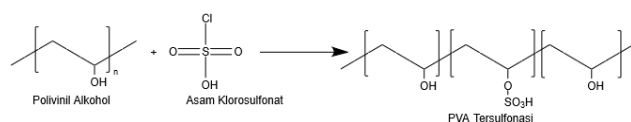
liki aktivitas katalitik yang lebih baik dengan pencapaian konversi reaksi esterifikasi yang lebih tinggi. Akan tetapi, seperti yang telah diuraikan sebelumnya, proses sintesis yang ada saat ini menghasilkan produk berupa *film* dan bukan berupa granula seperti pada kriteria Tabel 1 sehingga hal ini menghambat penggunaan lebih lanjut teknologi ini dalam skala komersial.

2.2 Penggunaan reagen asam klorosulfonat sebagai sumber gugus asam

Berbagai prosedur alternatif untuk sintesis PVA tersulfonasi dalam bentuk granula telah dilakukan. Prosedur sintesis yang dilakukan berbeda dari yang dilakukan oleh Rhim dkk. (2004) yang tidak menggunakan SSA sebagai reagensinya, tetapi menggunakan jenis asam lain yang mengandung gugus sulfonat. Pelarut yang digunakan juga bukan air, tetapi menggunakan jenis pelarut lain yang dapat membentuk PVA tersulfonasi menjadi granula. Selain itu, hasil sintesis PVA tersulfonasi tidak digunakan sebagai katalis untuk produksi metil ester sehingga tidak diketahui aktivitas katalitiknya. Walau demikian, prosedur ini dapat menghasilkan PVA tersulfonasi dalam bentuk granula sesuai dengan kriteria dan beberapa hasil karakteristiknya cukup baik sehingga dapat dijadikan pertimbangan untuk memperbaiki katalis yang akan dihasilkan.

Prosedur pertama yang ditemukan dilakukan oleh Kar dkk. (2016) menggunakan reagen asam klorosulfonat dengan pelarut piridina. PVA dilarutkan ke dalam piridina dan dilakukan refluks pada 80°C selama 2 jam. Larutan polimer tersebut kemudian didinginkan dalam *ice bath* dan disimpan dalam *freezer*. Asam klorosulfonat juga dilarutkan ke dalam piridina yang sudah didinginkan dalam *ice bath* dan padatan kuning yang dihasilkan disimpan dalam *freezer*. Padatan kuning tersebut kemudian dilarutkan lagi dalam piridina dan dipanaskan pada 60°C kemudian diteteskan ke dalam larutan polimer (PVA – piridina) pada kondisi dingin dan melalui proses refluks pada 80°C selama 4 jam sehingga terbentuk butiran PVA tersulfonasi. Gugus sulfonat pada asam klorosulfonat akan terikat pada gugus hidroksil selama proses sulfonasi sehingga terbentuk PVA tersulfonasi. Reaksi sulfonasi PVA menggunakan asam klorosulfonat dapat dilihat pada Gambar 2.

PVA tersulfonasi tersebut tidak diuji sebagai katalis dalam produksi metil ester, melainkan untuk sintesis heksahidropirimidin. Sebelum digunakan, PVA tersulfonasi ini diperangkap di dalam sebuah matriks dari *clay* berupa *montmorillonite* dengan pilar zirkonium. Hasil pengujian aktivitas katalitik dalam sintesis heksahidropirimidin menunjukkan bahwa katalis ini memiliki selektivitas yang cukup baik karena dapat mencegah terbentuknya produk samping. Akan tetapi *yield* heksahidropirimidin tertinggi yang diperoleh dengan katalis ini hanya sebesar 76,8%. Selain itu, kapasitas asam dari katalis yang dihasilkan juga cukup rendah dimana



GAMBAR 2. Mekanisme sulfonasi PVA dengan asam klorosulfonat (Kar dkk. 2016).

kapasitas asam tertinggi sebesar 0,43 mmol/g dan katalis ini yang memberikan *yield* tertinggi. Jika dibandingkan dengan PVA tersulfonasi menggunakan SSA, katalis ini memiliki aktivitas katalitik yang kurang baik dan kapasitas asam yang jauh lebih sedikit. Hal ini mungkin disebabkan oleh penggunaan *clay* dan zirkonium yang dapat mengurangi kapasitas asam pada katalis sehingga situs asam yang berperan dalam aktivitas katalitiknya juga menjadi sedikit (Kar dkk. 2016).

Ada kemungkinan jika katalis yang digunakan hanya berupa PVA tersulfonasi dapat memberikan aktivitas katalitik yang lebih baik tanpa diperangkap dalam matriks *clay* dan zirkonium. Namun jika dilihat dari strukturnya, PVA tersulfonasi yang disintesis dari reagen asam klorosulfonat berbeda dengan PVA tersulfonasi dari reagen SSA. Penggunaan SSA akan membentuk jaringan *cross-link* karena memiliki dua gugus karboksilat yang dapat berikatan dengan dua PVA. Namun asam klorosulfonat tidak memiliki dua gugus seperti SSA sehingga gugus sulfonatnya hanya berikatan dengan satu PVA. Padahal struktur *cross-link* dapat meningkatkan kekuatan mekanik dari katalis sehingga katalis lebih stabil dan tidak mudah hancur ketika digunakan selama reaksi. Kestabilan katalis berkaitan dengan penggunaannya dimana katalis yang lebih stabil dapat digunakan berulang kali pada reaktor *batch* dan dapat digunakan untuk waktu yang lama pada reaktor kontinu. Dari hasil penelitian, PVA tersulfonasi yang menggunakan SSA dapat digunakan kembali sebanyak tujuh kali (Caetano dkk. 2009) sedangkan PVA tersulfonasi yang menggunakan asam klorosulfonat dapat digunakan kembali sebanyak tiga kali (Kar dkk. 2016).

Jika dilihat dari keamanan bahannya, SSA dan asam klorosulfonat sama-sama bersifat korosif. Akan tetapi, asam klorosulfonat bersifat beracun yang dapat berisiko fatal jika terhirup oleh manusia (Thermo Fisher Scientific 2012). Selain itu, penggunaan piridina sebagai pelarut juga cukup berbahaya karena memiliki sifat toksisitas akut dengan tingkat skala 4 dimana sedikit paparan saja dapat menyebabkan sakit parah atau bahkan kematian (Thermo Fisher Scientific 2009). Hal ini dapat membahayakan orang-orang dan lingkungan sekitar ketika melakukan sintesis PVA tersulfonasi.

PVA tersulfonasi menggunakan asam klorosulfonat memiliki bentuk dan gugus yang sesuai dengan kriteria pada Tabel 1. Akan tetapi, belum ada hasil mengenai karakteristik lainnya dan kondisi operasi yang dapat dilakukan sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut. Dari pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa asam klorosulfonat kurang cocok digunakan untuk sintesis PVA karena hasilnya yang kurang baik dan terutama sifatnya yang lebih bahaya dibandingkan dengan SSA walaupun hasilnya telah memenuhi beberapa kriteria katalis.

2.3 Penggunaan asam sulfat sebagai sumber gugus asam

Selain asam klorosulfonat, asam sulfat juga dapat digunakan untuk sintesis PVA tersulfonasi dalam bentuk granula (Li dkk. 2020; Yu dan Wang 2021; Zhang dkk. 2017). Akan tetapi, PVA tersulfonasi dengan asam sulfat ini hanya dipelajari penggunaannya sebagai membran sehingga tidak ada data aktivitas katalitiknya. Walau demikian, karakteristik lain dari PVA tersulfonasi ini dapat dijadikan pertimbangan sehingga diharapkan katalis yang akan disintesis memiliki karakteristik yang lebih baik dengan menggunakan reagen asam sulfat.

Sintesis PVA tersulfonasi menggunakan asam sulfat secara umum dilakukan dengan cara melarutkan PVA terlebih dahulu ke dalam sejumlah air. Setelah larut sempurna, larutan tersebut didinginkan hingga 0°C menggunakan *ice bath* dan ke dalamnya diteteskan sejumlah asam sulfat. Campuran tersebut kemudian diaduk sambil dipanaskan pada 40°C selama 6 jam untuk proses reaksi. Setelah itu campuran tersebut dituang ke dalam metanol atau etanol sehingga terbentuk padatan putih yang terpresipitasi. Padatan tersebut dicuci dengan metanol berulang kali kemudian dikeringkan pada 60°C selama 24 jam (Li dkk. 2020; Yu dan Wang 2021; Zhang dkk. 2017). Dari prosedur ini, PVA akan bereaksi dengan asam sulfat seperti terlihat pada Gambar 3 dan akan terpresipitasi di dalam alkohol karena PVA memiliki kelarutan yang rendah di dalam alkohol (Francuskiewicz 1994).

Dari penelitian yang dilakukan oleh Zhang dkk. (2017), PVA tersulfonasi yang dihasilkan memiliki hidrofilisitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan PVA tanpa modifikasi. Hal ini disebabkan karena adanya gugus sulfonat yang bersifat hidrofilik sehingga PVA tersulfonasi lebih mudah menyerap air. Dari hasil penelitian ini ada kemungkinan bahwa PVA tersulfonasi menggunakan asam sulfat dapat digunakan sebagai katalis dalam produksi metil ester karena dapat menarik metanol masuk ke dalam situs aktif lebih mudah (Mansir dkk. 2017). Metanol merupakan reaktan dalam produksi metil ester yang bersifat hidrofilik. Akan tetapi tidak diketahui bagaimana perbandingan antara hidrofobisitas dan hidrofilisitas pada PVA tersulfonasi ini, dimana hidrofobisitas juga cukup penting agar reaktan asam lemak atau trigliserida dapat masuk dengan mudah menuju pusat aktif katalis.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Li dkk. (2020), sintesis PVA tersulfonasi dilakukan seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Namun butiran PVA tersulfonasi yang dihasilkan dilakukan *cross-link* dengan polimer lain berupa *poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)* (PAMPS) menjadi sebuah membran. Membran yang dihasilkan ternyata memiliki kestabilan termal yang cukup baik. Pada temperatur 100–160°C terjadi pengurangan berat pada PVA tersulfonasi yang disebabkan oleh hilangnya air bebas yang terperangkap di dalamnya. Lalu pada temperatur 250°C gugus sulfonat terputus dari polimer dan pada 450°C terjadi pemutusan ikatan *cross-link* antara PVA tersulfonasi dengan PAMPS. Jika membran ini digunakan sebagai katalis dalam produksi metil ester, maka temperatur maksimal yang dapat digunakan adalah sebesar 250°C untuk mencegah putusannya gugus sulfonat yang merupakan situs aktif katalis sehingga dapat digunakan berulang kali. Temperatur maksimal tersebut lebih tinggi dibandingkan temperatur maksimal yang disarankan untuk penggunaan Amberlyst 46 sehingga membran tersebut berpotensi untuk menggantikan Amberlyst 46. Namun akan lebih baik jika pada PVA tersulfonasi yang akan digunakan sebagai katalis dilakukan pencampuran atau *blending* terlebih dahulu dengan polimer lain sehingga lebih sta-

bil secara termal seperti pada penelitian ini.

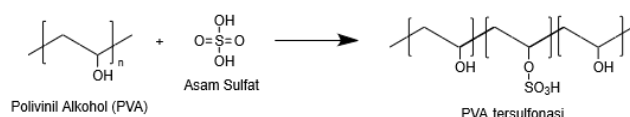
Hasil penelitian dari Li dkk. (2020) juga menunjukkan hasil dari kekuatan mekanik membran PVA tersulfonasi saja dan membran PVA tersulfonasi yang di-*blend* dengan PAM-PS. PVA tersulfonasi memiliki *tensile strength* sebesar 17,85 MPa sedangkan *blending* PVA tersulfonasi dengan PAMPS menghasilkan *tensile strength* dua kali lebih besar, yaitu 29,23 MPa. *Tensile strength* yang lebih besar menunjukkan bahwa membran memiliki kekuatan mekanik yang lebih baik sehingga jika digunakan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi atau transesterifikasi, katalis tidak mudah hancur dan dapat digunakan berulang kali. PVA tersulfonasi tanpa *blending* memiliki kekuatan mekanik yang lebih rendah karena asam sulfat hanya dapat berikatan pada satu PVA sehingga ada kemungkinan gugus sulfonatnya mudah terputus dan katalis mudah hancur. Oleh karena itu dilakukan proses *blending* dengan polimer lain sehingga kekuatan mekaniknya meningkat karena terbentuk ikatan *cross-link* antara PVA dengan polimer lain.

Yu dan Wang (2021) juga melakukan penelitian yang mirip dengan Li dkk. (2020), yaitu melakukan sulfonasi PVA menggunakan asam sulfat yang digabung dengan proses *blending*. Pada penelitiannya, PVA tersulfonasi dicampur dengan *poly arylene ether sulfone* yang juga disulfonasi (SPAES) untuk dijadikan membran. Hasilnya menunjukkan bahwa membran tersebut memiliki *tensile strength* yang lebih tinggi dari Nafion 117. Selain itu, membran ini juga cukup stabil secara termal dimana terputusnya gugus sulfonat terjadi pada temperatur yang cukup tinggi, yaitu 220–400°C.

Dari pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa PVA tersulfonasi menggunakan asam sulfat dapat digunakan sebagai katalis dalam produksi metil ester. Hasil yang diperoleh telah memenuhi kriteria katalis pada Tabel 1 mengenai bentuk dan gugus fungsinya. Namun jika dilihat dari strukturnya, perlu ada tambahan proses *blending* dengan polimer lain agar katalis memiliki kekuatan mekanik yang lebih baik dan dapat digunakan pada temperatur yang lebih tinggi dari yang disarankan.

2.4 Penambahan bahan Lain untuk memperbaiki kekuatan mekanik katalis PVA tersulfonasi

Adanya bahan lain yang ditambahkan selama sintesis PVA tersulfonasi diharapkan dapat memperbaiki karakteristik dari katalis tersebut. Penambahan bahan lain ke dalam PVA tersulfonasi dapat dilakukan dengan proses *blending* atau dengan *cross-linking* menggunakan reagen lain. Proses *blending* dapat dijadikan pertimbangan untuk digabung dengan proses sintesis PVA tersulfonasi seperti yang dilakukan oleh Li dkk. (2020) serta Yu dan Wang (2021). Namun penelitian tersebut masih menghasilkan PVA tersulfonasi berupa *film* dan tidak diketahui aktivitas katalitiknya sehingga proses *blending* akan digabung dengan proses sintesis PVA tersulfonasi menggunakan SSA seperti yang dilakukan oleh Caetano dkk. (2009) dan Tropecêlo dkk. (2016). Proses *blending* yang akan dibahas dalam sub bab ini merupakan *blending* PVA dengan polimer lain menggunakan metode *melt blending* yang dilanjutkan dengan proses ekstrusi sehingga terbentuk produk berupa *pellet* atau granula. Dalam literatur-literatur yang ditemukan, umumnya *pellet* tersebut digunakan sebagai bahan untuk pembuatan plastik yang diproses de-



GAMBAR 3. Mekanisme sulfonasi PVA dengan asam sulfat (Zhang dkk. 2017).

ngan cara ekstrusi (Salleh dkk. 2012; Stribeck dkk. 2013; Wang dkk. 2015, 2017). Penggunaan strategi proses *melt blending* dan ekstrusi menjadi *pellet* yang digabung dengan sintesis PVA tersulfonasi yang telah diketahui aktivitas katalitiknya diharapkan dapat menghasilkan katalis granula dengan karakteristik yang lebih baik.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Salleh dkk. (2012) PVA dicampur dengan gliserol, asam fosfat, dan kalsium stearat lalu melalui proses ekstrusi menggunakan *twin screw extruder*. Lalu hasil ekstrusi tersebut dicampur dengan pati tapioka dan gliserol dan melalui proses ekstrusi lagi menggunakan *twin screw extruder*. Penelitian dilakukan dengan memvariasikan jumlah gliserol dan pati tapioka yang ditambahkan. Gliserol dapat mempengaruhi *tensile strength* dari *film* yang dihasilkan, dimana semakin banyak gliserol yang ditambahkan *tensile strength* dari *film* akan semakin menurun. Hal ini dikarenakan gliserol berperan sebagai *plasticizer* yang dapat menurunkan interaksi antara rantai-rantai polimer, dalam penelitian ini PVA dan pati tapioka, sehingga sulit untuk berikatan. Selain itu, peningkatan jumlah pati tapioka juga menurunkan *tensile strength* pada *film*. Hasil yang mirip juga ditunjukkan dari penelitian yang dilakukan oleh Wang dkk. (2017) dan Wang dkk. (2015). Wang dkk. (2017) melakukan *blending* PVA dengan gliserol dan pati termodifikasi berupa *hydroxypropyl distarch phosphate* dan *cationic starch* sedangkan Wang dkk. (2015) melakukan *blending* PVA dengan pati biasa. Akan tetapi pada penelitian Wang dkk. (2015), peningkatan kekuatan mekanik pada *film* pati-PVA ternyata meningkat setelah ditambahkan material nanokomposit seperti nano-CaCO₃, nano-SiO₂, dan nano TiO₂. Pada katalis PVA tersulfonasi yang akan dihasilkan, katalis dapat dilakukan *blending* dengan pati, gliserol, dan material nanokomposit untuk meningkatkan kekuatannya, akan tetapi ada kemungkinan aktivitas katalitiknya dapat berkurang karena situs asamnya terhalang oleh berbagai bahan tersebut.

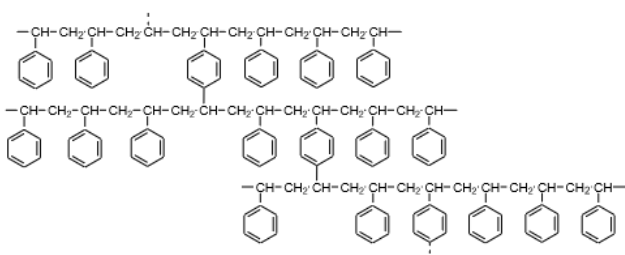
Stribeck dkk. (2013) melakukan *blending* antara PVA dengan dua macam poliolefin, yaitu polietilena dan polipropilena. Proses yang dilakukan dengan mencampur semua bahan terlebih dahulu kemudian melalui proses ekstrusi menggunakan *twin screw extruder* untuk proses *melt blending* dan dilanjutkan dengan ekstrusi *two strand die* yang berdiameter 3 mm sehingga terbentuk hasil *blending* dalam bentuk *pellet*. *Blending* PVA dengan poliolefin dapat meningkatkan kekuatan mekanik karena adanya kemungkinan terjadi *cross-link* antara PVA dengan poliolefin. Dari hasil penelitian, *blending* PVA dengan polietilena memberikan kekuatan mekanik yang lebih baik dibandingkan dengan polipropilena.

Dari pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa polimer yang cocok untuk proses *blending* adalah poliolefin ter-

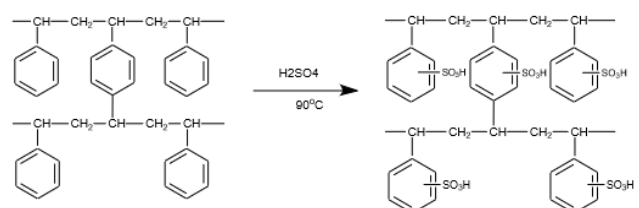
utama polietilena karena dapat meningkatkan kekuatan mekanik PVA tersulfonasi yang akan disintesis. Gliserol dan pati tidak cocok untuk memperbaiki karakteristik dari katalis PVA tersulfonasi karena dapat menurunkan kekuatan mekanik dari katalis walaupun proses tersebut dapat menghasilkan katalis dalam bentuk granula. Proses *blending* dapat dilakukan setelah melakukan *cross-link* antara PVA tersulfonasi dengan SSA dengan metode *melt blending* antara PVA tersulfonasi dan poliolefin menggunakan ekstruder. Namun ada kemungkinan bahwa PVA tersulfonasi dengan poliolefin membentuk campuran yang *immiscible* sehingga perlu adanya tambahan senyawa lain seperti *compatibilizer* yang dapat meningkatkan ketercampuran antara kedua polimer tersebut. Ameer dan Al-Mutairi (2018) menambahkan asam maleat ke dalam campuran PVA dan polietilena sebelum diekstrusi untuk proses *melt blending* (Ameer dan Al-Mutairi 2018). Yan dkk. (2018) menambahkan nanopartikel silika ke dalam campuran PVA dan polipropilena dengan melakukan dua tahapan pencampuran. Pada tahap pertama nanopartikel silika diekstrusi terlebih dahulu dengan polipropilena, kemudian dilanjutkan dengan ekstrusi tahap kedua antara campuran tersebut dengan PVA (Yan dkk. 2018). Selain dapat meningkatkan ketercampuran polimer, penambahan senyawa-senyawa tersebut ternyata dapat meningkatkan kekuatan mekanik dari polimer karena adanya peningkatan interaksi antar polimer.

Cross-link dengan bahan lain pada sintesis PVA tersulfonasi juga dapat dilakukan dengan tujuan untuk memperbaiki karakteristik katalis yang dihasilkan. Hal ini didasari dari Amberlyst yang memiliki struktur berupa polistirena-co-divinilbenzena tersulfonasi dimana adanya *cross-link* antara polistirena dengan divinilbenzena sebelum disulfonasi. Proses sintesis diawali dengan melarutkan monomer stirena dan divinilbenzena ke dalam campuran toluena dan heptana, kemudian ditambahkan benzoil peroksida untuk proses polimerisasi suspensi. Hasil polimerisasi yang terbentuk berupa butiran dengan struktur *cross-link* antara polistirena dengan divinilbenzena. Struktur *cross-link* polistirena dengan divinilbenzena dapat dilihat pada Gambar 4. Polimer tersebut kemudian dicampur dengan 1,2-dikloroetana lalu direaksikan dengan asam sulfat untuk proses sulfonasi (Coutinho dkk. 2006). Gugus sulfonat dari asam sulfat akan terikat pada gugus fenil dengan posisi meta, orto, atau para (Pérez-Maciá dkk. 2015). Hasil akhir berupa polistirena-co-divinilbenzena tersulfonasi dengan skema seperti pada Gambar 5. Dengan adanya tambahan proses *cross-link*, kekuatan mekanik dari katalis dapat meningkat karena ikatan-ikatan pada struktur jaringan yang terbentuk akan lebih sulit terputus.

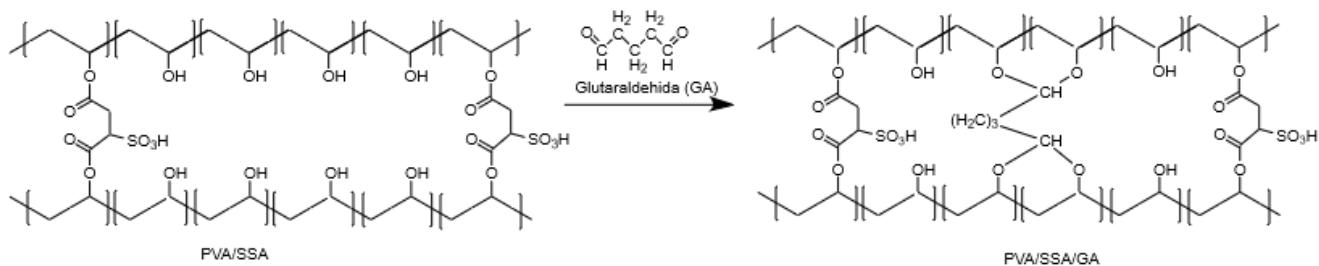
Pada sintesis PVA tersulfonasi proses *cross-link* dapat dilakukan dua kali, yaitu dengan SSA yang juga berperan seba-



GAMBAR 4. Struktur polistirena-co-divinilbenzena (Pérez-Maciá dkk. 2015).



GAMBAR 5. Skema sulfonasi polistirena-co-divinilbenzena (Coutinho dkk. 2006).



GAMBAR 6. Mekanisme *cross-link* PVA/SSA/GA (Tsai dkk. 2010).

gai situs asam katalis dan dengan bahan lain. Tsai dkk. (2010) melakukan *cross-link* PVA dengan SSA, lalu dilakukan lagi *cross-link* kedua menggunakan reagen glutaraldehida (GA). *Cross-link* pertama menggunakan SSA dilakukan dengan cara yang sama seperti yang dijelaskan sebelumnya, tetapi pemanasan dalam oven hanya dilakukan sekali pada temperatur 38°C. PVA tersulfonasi yang terbentuk kemudian diambil dari *Teflon plate* kemudian direndam dalam campuran 0,5M GA/aseton selama 1-2 jam untuk *cross-link* kedua. Pada proses ini, gugus hidroksil pada PVA dengan gugus aldehida pada GA akan saling berikatan silang membentuk cincin asetal atau ikatan eter seperti terlihat pada Gambar 6 dan menghasilkan *cross-link* PVA/SSA/GA. Reaksi *cross-link* tersebut dibantu oleh gugus sulfonat pada SSA yang berperan sebagai katalis (Tsai dkk. 2010).

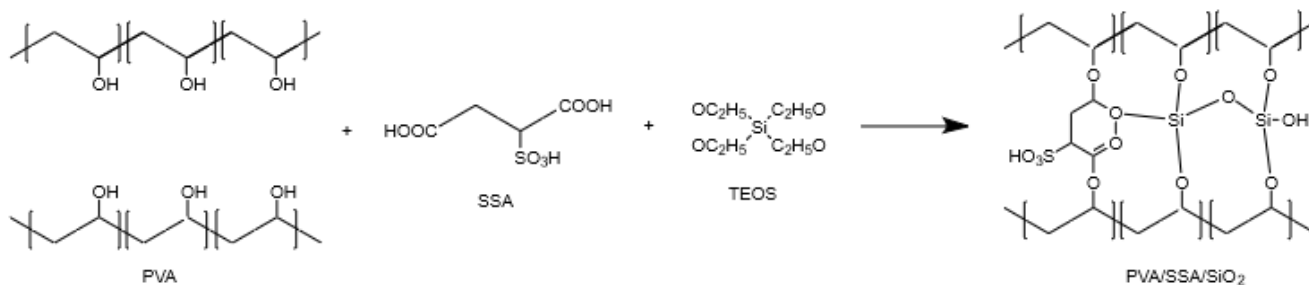
PVA/SSA/GA yang dihasilkan pada percobaan yang dilakukan oleh (Tsai dkk. 2010) tidak digunakan sebagai katalis sehingga tidak diketahui mengenai aktivitas katalitiknya. Akan tetapi, hasil analisis menunjukkan bahwa PVA/SSA/GA memiliki kestabilan termal yang cukup baik. Hasil analisis menunjukkan bahwa pada temperatur 40–110°C terjadi pengurangan berat akibat adanya pelepasan air bebas dan pada temperatur 120–170°C terjadi penguapan air terikat. Lalu pada temperatur 220–304°C beberapa gugus mulai terputus dari struktur *cross-link* seperti gugus OH, SO₃H, dan CH₂. Lalu pada temperatur 460–523°C terjadi dekomposisi pada rantai utama *polymer backbone* (Tsai dkk. 2010). Jika PVA/SSA/GA tersebut digunakan sebagai katalis, maka temperatur maksimal untuk reaksi adalah 220°C untuk mengurangi kemungkinan *leaching* pada katalis dan agar katalis tidak mudah hancur. *Leaching* pada katalis disebabkan oleh terputusnya gugus sulfonat yang merupakan situs asam katalis sedangkan dekomposisi rantai *polymer backbone* akan menyebabkan katalis menjadi hancur. Jika dibandingkan dengan temperatur operasi maksimum Amberlyst, PVA/SSA/GA memiliki temperatur maksimum yang lebih tinggi sehingga cocok digunakan untuk reaksi dengan temperatur tinggi.

Remiš dkk. (2020) menambahkan silika ke dalam PVA tersulfonasi sehingga terbentuk jaringan *cross-link* antara PVA dengan SSA dan silika (PVA/SSA/SiO₂) dengan mekanisme seperti pada Gambar 7. Berbeda dengan penelitian yang dilakukan oleh Tsai dkk. (2010), pada penelitian ini *cross-link* dilakukan sekaligus dalam satu tahapan. PVA dilarutkan terlebih dahulu ke dalam air kemudian dicampur dengan SSA selama 24 jam pada temperatur ruang (Tsai dkk. 2010). Campuran TEOS yang berisi air, asam klorida, dan tetraetil ortosilikat dimasukkan ke dalam campuran PVA dan SSA dan diaduk selama 4 jam. Campuran tersebut kemudian dituang ke *Plexiglass plate* dan dipanaskan pada temperatur 40°C.

Hasil PVA/SSA/SiO₂ tersebut juga tidak digunakan sebagai katalis sehingga tidak diketahui mengenai aktivitas katalitiknya. Namun dari hasil analisis, penambahan silika ke dalam matriks PVA ternyata dapat meningkatkan kestabilan termalnya. Hasil analisis menunjukkan bahwa pada tahap pertama terjadi pengurangan berat pada temperatur 40–120°C akibat adanya pelepasan molekul air bebas. Pada tahap kedua terjadi pelepasan molekul air terikat pada temperatur 120–170°C. Lalu pada tahap ketiga terjadi desulfonasi dimana gugus sulfonat terputus dari matriks pada temperatur 170–300°C. Pada tahap terakhir, terjadi degradasi dari rantai utama polimer pada temperatur di atas 300°C (Remiš dkk. 2020). Oleh karena itu, jika PVA/SSA/SiO₂ digunakan sebagai katalis maka temperatur reaksi maksimum yang dapat digunakan adalah 170°C untuk mengurangi terjadinya *leaching* serta agar katalis tidak mudah hancur. Temperatur maksimum dari PVA/SSA/SiO₂ lebih tinggi dari temperatur maksimum yang disarankan untuk Amberlyst tetapi lebih rendah dari temperatur maksimum PVA/SSA/GA. Namun, penambahan silika juga cukup baik untuk meningkatkan kestabilan termal pada PVA tersulfonasi yang akan disintesis.

3. KESIMPULAN

Proses sintesis dan granulasi PVA tersulfonasi dapat dilakukan dengan berbagai metode dan beragam sumber gu-



GAMBAR 7. Mekanisme *cross-link* PVA dengan SSA dan silika (Remiš dkk. 2020).

gus sulfonat. Penggunaan reagen SSA menghasilkan katalis yang dapat memberikan konversi hingga 94% namun produk yang dihasilkan berupa *film* dan hanya dapat digunakan sebanyak tujuh kali. Penggunaan reagen asam klorosulfonat dapat menghasilkan katalis dalam bentuk granula, namun memiliki aktivitas katalitik dan kestabilan kurang baik serta reagen yang digunakan cukup berbahaya. Untuk proses sintesis menggunakan asam sulfat belum ada hasil mengenai aktivitas katalitiknya, tetapi adanya *blending* dengan polimer lain dapat memperbaiki kestabilan termal dan kekuatan mekanik PVA tersulfonasi yang dihasilkan. Proses *blending* atau *double cross-linking* yang digabung dengan sintesis PVA tersulfonasi dapat meningkatkan kestabilan termal dan kekuatan mekaniknya sehingga metode ini diyakini sebagai metode yang paling potensial dilakukan untuk menghasilkan PVA tersulfonasi dengan karakteristik terbaik. Proses *blending* dapat digabung dengan proses sintesis menggunakan SSA yang telah diketahui aktivitas katalitiknya agar dapat menghasilkan katalis yang siap digunakan secara komersial. Selain itu, proses ekstrusi juga dapat ditambahkan untuk membentuk katalis PVA tersulfonasi menjadi *pellet* atau granula sehingga sesuai dengan karakteristik katalis komersial. Walau demikian, perlu dilakukan pengujian aktivitas katalitik lebih lanjut pada katalis yang dihasilkan dari metode gabungan karena kemungkinan *blending* dapat mengurangi kapasitas asam pada katalis.

DAFTAR PUSTAKA

- Ameer ZJA, Al-Mutairi NH. 2018. Miscibility improvement of LDPE/PVA blends with maleic acid additions. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 433:012074. doi:10.1088/1757-899X/433/1/012074.
- Boroglu MS, Cavus S, Boz I, Ata A. 2011. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) proton exchange membranes modified with 4,4-diaminodiphenylether-2,2-disulfonic acid. Express Polymer Letters. 5(5):470–478. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.45.
- Caetano C, Guerreiro L, Fonseca I, Ramos A, Vital J, Castanheiro J. 2009. Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. Applied Catalysis A: General. 359(1-2):41–46. doi:10.1016/j.apcata.2009.02.028.
- Chang Y, Lee C, Bae C. 2014. Polystyrene-based superacidic solid acid catalyst: synthesis and its application in biodiesel production. RSC Advances. 4(88):47448–47454. doi:10.1039/C4RA07747D.
- Coutinho FMB, Rezende SM, Soares BG. 2006. Characterization of sulfonated poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) and its application as catalysts in esterification reaction. Journal of Applied Polymer Science. 102(4):3616–3627. doi:10.1002/app.24046.
- Francuskiewicz F. 1994. Dissolution and precipitation of polymers. In: Polymer Fractionation. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. p. 10–18. doi:10.1007/978-3-642-78704-1_3.
- Fu J, Chen L, Lv P, Yang L, Yuan Z. 2015. Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation exchange resin as solid acid catalyst. Fuel. 154:1–8. doi:10.1016/j.fuel.2015.03.048.
- Gan S, Ng HK, Chan PH, Leong FL. 2012. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. Fuel Processing Technology. 102:67–72. doi:10.1016/j.fuproc.2012.04.038.
- Kar P, Nayak A, Bhoi Y, Mishra B. 2016. Preparation and catalytic application of sulfonated PVA-Zr-pillared clay nanocomposite materials towards one pot synthesis of hexahydropyrimidines. Microporous and Mesoporous Materials. 223:176–186. doi:10.1016/j.micromeso.2015.11.006.
- Kraushaar-Czarnetzki B, Peter Mller S. 2009. Shaping of solid catalysts. In: Synthesis of solid catalysts. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. p. 173–199. doi:10.1002/9783527626854.ch9.
- Li HQ, Liu XJ, Wang H, Yang H, Wang Z, He J. 2020. Proton exchange membranes with cross-linked interpenetrating network of sulfonated polyvinyl alcohol and poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid): Excellent relative selectivity. Journal of Membrane Science. 595:117511. doi:10.1016/j.memsci.2019.117511.
- Mansir N, Taufiq-Yap YH, Rashid U, Lokman IM. 2017. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: a review. Energy Conversion and Management. 141:171–182. doi:10.1016/j.enconman.2016.07.037.
- Moulijn J, van Leeuwen P, van Santen R. 1993. Chapter 8 preparation of catalyst supports and zeolites. In: Catalysis. Volume 79. Amsterdam: Elsevier. p. 309–333. doi:10.1016/S0167-2991(08)63812-4.
- Pérez-Maciá MA, Curcó D, Bringué R, Iborra M, Alemán C. 2015. Atomistic simulations of the structure of highly crosslinked sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion exchange resins. Soft Matter. 11(11):2251–2267. doi:10.1039/C4SM02417F.
- Rabiu A, Elias S, Oyekola O. 2018. Oleochemicals from palm oil for the petroleum industry. In: Waisundara V, editor. Palm oil. London: InTech. doi:10.5772/intechopen.76771.
- Remiš T, Bělský P, Andersen SM, Tomáš M, Kadlec J, Kovářík T. 2020. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol) (PVA)/SiO₂, PVA/sulfosuccinic acid (SSA) and PVA/SiO₂/SSA membranes: a comparative study. Journal of Macromolecular Science, Part B. 59(3):157–181. doi:10.1080/00222348.2019.1697023.
- Rhim J, Park H, Lee C, Jun J, Kim D, Lee Y. 2004. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes. Journal of Membrane Science. 238(1-2):143–151. doi:10.1016/j.memsci.2004.03.030.
- Salleh MSNB, Saadon N, Razali N, Omar Z, Khalid SA, Mustafa AR, Yashim MM, Rahman WAWA. 2012. Effects of glycerol content in modified polyvinyl alcohol-tapioca starch blends. Paper presented at: 2012 IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research; Kuala Lumpur, Malaysia. p. 523–526. doi:10.1109/SHUSER.2012.6268885.
- Stribeck N, Zeinolebadi A, Fakirov S, Bhattacharyya D, Botta S. 2013. Extruded blend films of poly(vinyl alcohol) and polyolefins: common and hard-elastic nanostructure evolution in the polyolefin during straining as monitored by SAXS. Science and Technology of Advanced Materials. 14(3):035006. doi:10.1088/1468-6996/14/3/035006.
- Su F, Guo Y. 2014. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. Green Chemistry. 16(6):2934–2957. doi:10.1039/C3GC42333F.

- The Dow Chemical Company. 2021. Amberlyst 46 datasheet. <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Amberlyst-46-L.pdf>.
- Thermo Fisher Scientific. 2009. Pyridine safety data sheet. <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC290860025&productDescription=PYRIDINE%2C+FOR+ANALYSIS+2LT&vendorId=VN00032119&countryCode=US&language=en>.
- Thermo Fisher Scientific. 2012. Chlorosulfonic acid safety data sheet. <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC304491000&productDescription=CHLOROSULFONIC+ACID+97%25+100ML&vendorId=VN00032119&countryCode=US&language=en>.
- Tropecêlo AI, Caetano CS, Caiado M, Castanheiro JE. 2016. Biodiesel production from waste cooking oil over sulfonated catalysts. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 38(2):174–182. doi:10.1080/15567036.2012.747035.
- Tsai CE, Lin CW, Hwang BJ. 2010. A novel crosslinking strategy for preparing poly(vinyl alcohol)-based proton-conducting membranes with high sulfonation. *Journal of Power Sources*. 195(8):2166–2173. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.055.
- Wang W, Zhang H, Dai Y, Hou H, Dong H. 2015. Effects of various nanomaterials on the properties of starch/poly(vinyl alcohol) composite films formed by blow extrusion process. *Iranian Polymer Journal*. 24(8):687–696. doi:10.1007/s13726-015-0359-7.
- Wang W, Zhang H, Dai Y, Hou H, Dong H. 2017. Effects of low poly(vinyl alcohol) content on properties of biodegradable blowing films based on two modified starches. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 30(7):1017–1030. doi:10.1177/0892705715614080.
- Yan X, Cayla A, Devaux E, Salaün F. 2018. Microstructure evolution of immiscible PP-PVA blends tuned by polymer ratio and silica nanoparticles. *Polymers*. 10(9):1031. doi:10.3390/polym10091031.
- Yu H, Wang Y. 2021. Sulfonated poly (arylene ether sulfone)-graft-sulfonated poly (vinyl alcohol) proton exchange membranes: improved proton selectivity. *High Performance Polymers*. 33(4):451–461. doi:10.1177/0954008320968164.
- Zhang Y, Wan Y, Pan G, Shi H, Yan H, Xu J, Guo M, Wang Z, Liu Y. 2017. Surface modification of polyamide reverse osmosis membrane with sulfonated polyvinyl alcohol for antifouling. *Applied Surface Science*. 419:177–187. doi:10.1016/j.apsusc.2017.05.047.