

**PEMBUATAN NATRIUM LIGNOSULFONAT BERBAHAN DASAR LIGNIN ISOLAT TANDAN
KOSONG KELAPA SAWIT : IDENTIFIKASI, DAN UJI KINERJANYA SEBAGAI BAHAN
PENDISPERSI**

***PRODUCTION OF SODIUM LIGNOSULPHONATE FROM ISOLATED LIGNIN OF
EMPTY FRUIT BUNCH : IDENTIFICATION AND PERFORMANCE TEST
AS A DISPERSANT AGENT***

Ismiyati¹, Ani Suryani², Djumali Mangunwidjaya², Machfud², dan Erliza Hambali²

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Jakarta - Jakarta

²Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor – Bogor

E-mail : ismiyati_umj@yahoo.com

ABSTRACT

Sodium lignosulphonate is a product of isolated lignin sulphonation process using NaHSO₃ as sulphonation agent. This research was proposed to produce sodium lignosulphonate, to identify and to characterize the product as dispersant agent. The lignin sulphonation process was conducted by ratio of reactant variable (NaHSO₃ and lignin) 60.32%, pH 6.03 and temperature at 90.28 °C on batch reactor. The identification was carried out by Fourier Transform Infrared (FTIR) and by Liquid Chromatography Mass Spectrophotometer (LCMS). Identification using FTIR and LCMS spectrophotometer indicated that SLS produced from this study has similar characteristic with SLS standard from Aldrich (SLS-Aldrich). Performance test of SLS as dispersant materials for gypsum paste pointed out that this SLS has lower performance than SLS-Aldrich. This was caused by the purity of SLS standard, 96%. Nevertheless SLS still fulfilled the characteristic as dispersant materials for gypsum paste because it has purity of more than 80%.

Keywords: lignin, sulphonation, sodium lignosulphonate, dispersant

PENDAHULUAN

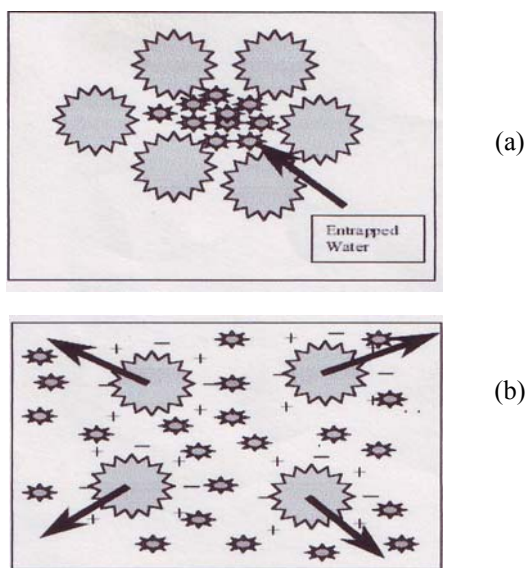
Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) merupakan bahan berlignoselulosa yang memiliki prospek yang baik untuk digunakan sebagai bahan baku industri pulp dan kertas yang memenuhi standar, akan menghasilkan limbah berupa lindi hitam (*black liquor*) yang kandungan ligninnya cukup besar yaitu 22% berat kering TKKS (Darnoko *et al.*, 1995). Pengambilan atau isolasi lignin dari lindi hitam TKKS dilakukan menggunakan metode Kim (Kim *et al.*, 1987). Lignin isolat yang dihasilkan hanya larut dalam larutan alkali seperti dimetil formamida (DMF) dan tetrahidrofuran (THF) namun tidak larut dalam air. Untuk mengubah sifat tersebut maka lignin isolat TKKS dapat dimodifikasi melalui proses sulfonasi menjadi lignosulfonat. Sulfonasi dimaksudkan untuk mengubah sifat hidrofilitas lignin yang kurang polar (tidak larut air) menjadi garam lignosulfonat yang lebih polar (larut air), dengan cara memasukkan gugus sulfonat (SO₃⁻) dan garamnya ke dalam gugus hidroksil (OH) lignin, sehingga garam lignosulfonat tersebut memiliki struktur sebagai *surface active agent* atau surfaktan. Surfaktan natrium lignosulfonat memiliki berbagai kegunaan dalam industri yaitu sebagai bahan pendispersi berbagai sistem dispersi partikel, sebagai perekat dalam industri keramik, sebagai bahan pengemulsi, serta sebagai pelarut warna dalam industri tekstil (Filder, 2001).

Proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) menggunakan agen penyulfonasi yaitu natrium bisulfit (NaHSO₃) serta NaOH sebagai katalis. Fengel dan Wegener (1995)

menyatakan bahwa reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS, berlangsung serupa dengan sulfonasi terhadap 1,2, diguaiasil propana-1,3-diol. Langkah pertama berlangsung melalui pembentukan kuinon metida dengan pemecahan gugus α -hidroksil. Reaksi adisi elektrofilik terhadap kuinon metida oleh bisulfit menghasilkan natrium 1,2-diguasil propana- α -sulfonat (eliminasi air) dan diikuti adisi elektrofilik yang menghasilkan natrium 1,2-diguasilpropana- α,γ -disulfonat seperti terlihat pada Gambar 1. Keberhasilan proses sulfonasi tergantung pada nilai kemurnian lignin, temperatur, dan pH (Fengel dan Wegener 1995; Gargulak dan Lebo 2000). Penelitian yang telah dilakukan yaitu mendapatkan kondisi optimum proses sulfonasi lignin isolat menjadi NLS menggunakan metode permukaan respon/*response surface method* (RSM), diperoleh kondisi proses optimum terjadi pada nisbah pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin) yaitu 60,32%, pH 6,03 dan suhu 90,28°C, menghasilkan konversi optimum 72,2% (Ismiyati, 2008).

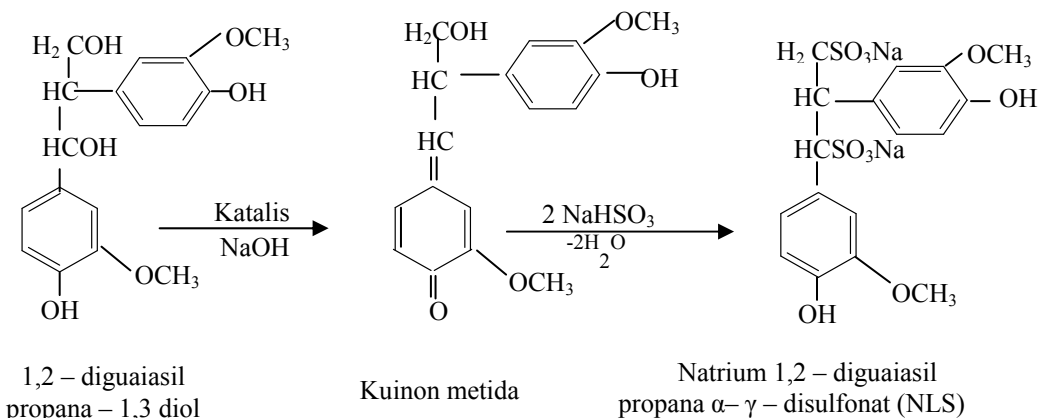
Natrium lignosulfonat (NLS) termasuk jenis surfaktan anionik karena memiliki gugus sulfonat dan garamnya (-NaSO₃) yang merupakan gugus hidrofilik (suka air) serta gugus hidrokarbon yang merupakan gugus hidrofobik. Menurut ASTM Standard C 494-79, natrium lignosulfonat (NLS) adalah bahan tambahan kimia termasuk jenis *water reducing admixture* (WRA) atau *plasticizer* yang memiliki kemampuan sebagai bahan pendispersi (*dispersant*) pada berbagai sistem dispersi partikel (pasta semen dan gipsium). Pada dasarnya padatan baik semen maupun gipsium adalah bahan yang tidak larut dalam air. Surfaktan NLS sebagai bahan pendispersi yang bekerja pada antar muka antara dua

fasa akan menghasilkan pembatas elektrik sehingga mencegah bersatunya partikel-partikel padatan yang terdispersi. Pengurangan atau penghilangan pembatas elektrik menyebabkan terjadinya flokulasi (Rosen dan Dahanayake, 2000). Penambahan NLS sebagai bahan pendispersi (*dispersant*) pada pasta gipsum maupun pasta semen tersebut menyebabkan penurunan viskositas, sehingga luas permukaan menjadi besar (terdispersi) dan meningkatkan kelecakan/slam (*slump*) tanpa penambahan air, serta mempercepat pengerjaan (*setting time*) dan kuat tekan (*strength*) akan lebih tinggi (Neville, 1981). Neville menggambarkan pasta gipsum terflokulasi (tanpa NLS) dan pasta gipsum terdispersi (dengan NLS) disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pasta gipsum : (a) terflokulasi tanpa penambahan NLS; (b) tersebar dengan penambahan NLS (Neville, 1981)

Penelitian ini bertujuan menghasilkan natrium lignosulfonat (NLS), mengetahui hasil identifikasi dan karakteristik NLS (sebagai pembanding yaitu NLS standar dari Aldrich (NLS-Aldrich) serta mengetahui kinerja NLS sebagai bahan pendispersi pasta gipsum.



Gambar 1. Reaksi sulfonasi terhadap 1,2 - diguaiasilpropana - 1,3 - diol (Fengel dan Wegener, 1985)

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan yaitu lignin isolat TKKS, bahan penyulfonasi yaitu NaHSO₃ dan NaOH; dan untuk pemurnian NLS dari sisa NaHSO₃ yang tidak bereaksi adalah metanol.

Peralatan yang digunakan adalah rangkaian reaktor (labu leher 3 ukuran 500 ml, pengaduk *magnetic stirrer*; pemanas, *hot plate*); corong pemisah serta oven; Peralatan untuk identifikasi dan karakterisasi antara lain spektrofotometer FTIR, LC-MS dan UV. Peralatan untuk evaluasi kinerja NLS adalah tabung terbuat dari botol plastik yang dibentuk cincin dengan diameter 50 mm dan tinggi 50 mm.

Metode

Proses Sulfonasi Lignin Menjadi NLS

Lignin isolat dengan berat tertentu (5 gram) disuspensikan dengan 150 ml air atau perbandingan lignin : air (1 : 30 w/w), dalam labu leher 3 ukuran 500 ml dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Suspensi ini ditambahkan natrium bisulfit (NaHSO₃) sebagai bahan penyulfonasi dengan nisbah pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin) yaitu 60,32% b/b, pH 6,03 dengan menambahkan katalis basa (NaOH), serta suhu reaksi yaitu 90,28°C. Proses pemisahan produk NLS dan pemurnian hasil dilakukan melalui beberapa tahap yaitu : hasil reaktor disaring dengan corong *buchner* untuk memisahkan lignin yang tidak bereaksi. Filtrat berupa larutan NLS didistilasi guna mengurangi volume air dengan diuapkan pada suhu 100°C, larutan NLS yang telah pekat dimurnikan dengan metanol sedikit demi sedikit sambil dikocok kuat, kemudian diletakkan ke dalam corong *buchner* untuk memisahkan sisa natrium bisulfit yang tidak bereaksi tersebut. Filtrat natrium ligno-sulfonat (NLS) diuapkan pada suhu 60°C untuk mengurangi larutan metanol. Natrium lignosulfonat (NLS) pekat dikeringkan dalam oven vakum maksimum suhu 50 - 60°C ditimbang sampai diperoleh NLS dengan berat konstan.

Identifikasi Produk NLS.

Untuk melihat letak gugus fungsi dari lignin maupun NLS setelah mengalami sulfonasi dilakukan identifikasi dengan spektrofotometer FTIR; untuk mengetahui fragmen bobot molekul gugus fungsi (m/z) NLS yang dihasilkan menggunakan *Liquid Chromatography Mass Spectrophotometer* (LCMS) serta menentukan kemurnian NLS dengan spektrofotometer UV.

Karakterisasi Sifat Fisiko Kimia NLS

Karakteristik NLS yang dihasilkan meliputi % gula pereduksi, berat jenis, viskositas dan kandungan kimia, dibandingkan dengan NLS komersial (Wesco Technology, 1995).

Kinerja NLS sebagai Bahan Pendispersi

Kinerja NLS sebagai bahan pendispersi diaplikasikan pada pasta gipsum yaitu dengan menambahkan NLS dengan konsentrasi tertentu ke dalam pasta gipsum. Evaluasi kinerja NLS sebagai bahan pendispersi pasta gipsum dengan menghitung persen nilai alir (% *flow value*). Air sebanyak 88 ml pada suhu 20°C, dicampur dengan NLS dengan konsentrasi (berat NLS/berat gipsum) divariasikan yaitu : 0,05; 0,1; 0,15; 0,20 dan 0,25% (b/b).

Gipsum sebanyak 110 gram dimasukkan ke dalam larutan NLS, kemudian diaduk dengan *stirrer* selama 15 detik. Setelah gipsum membentuk pasta dimasukkan ke dalam tempat yang berbentuk cincin (diameter 50 mm dan tinggi 50 mm), diletakkan di atas piring kaca yang datar. Setelah 10 detik, cincin ditarik ke atas, dan pasta gipsum akan menyebar di atas piring gelas. Setelah penyebaran berhenti, Ukur diameter akhir ϕ_{final} , *Flow value* atau nilai alir dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$\% \text{ Nilai alir} = \frac{\phi_{final}}{\phi_{in}} \times 100 \%$$

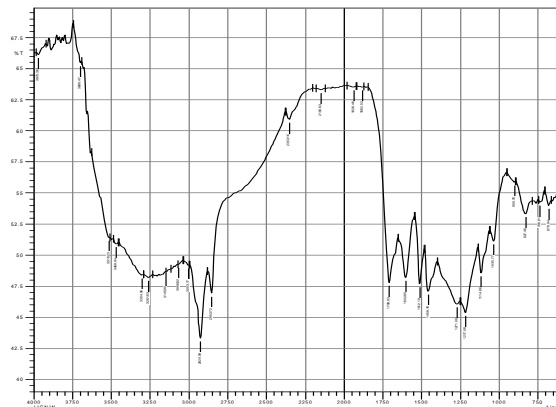
keterangan :

ϕ_{in} adalah diameter awal yaitu 50 mm (Nadif et al., 2002)

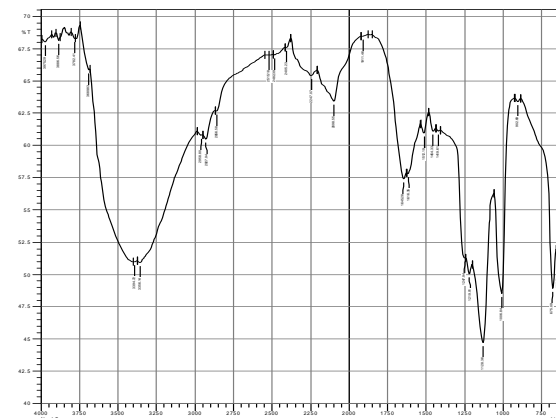
HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi dengan Spektrofotometer FTIR

Identifikasi NLS hasil sulfonasi menggunakan spektrofotometer FTIR dimaksudkan untuk melihat mekanisme reaksi sulfonasi lignin membentuk NLS. Mekanisme reaksi sulfonasi lignin melalui substitusi SO₃ dengan gugus -OH; C= serta gugus guaiasil (metoksil) yang terdapat pada lignin pada serapan bilangan gelombang 2924; 2852 cm⁻¹ dan pita serapan 1708.93 cm⁻¹ (Gambar 3). Keberhasilan sulfonasi lignin dibuktikan dengan terbentuknya gugus sulfonat (SO₃⁻) yang ditunjukkan oleh adanya pita serapan pada bilangan gelombang 1219; 1128 cm⁻¹ serta adanya rentangan S = O dan S - O yang ditunjukkan pada rentangan bilangan gelombang 1006.84 cm⁻¹ dan 902.69 cm⁻¹, seperti pada Gambar 4.



Gambar 3. Spektrum FTIR lignin

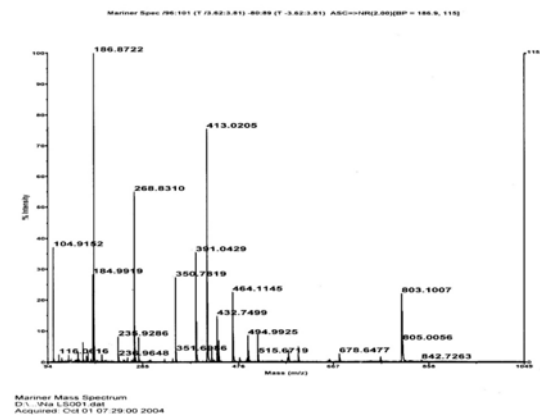


Gambar 4. Spektrum FTIR NaLS

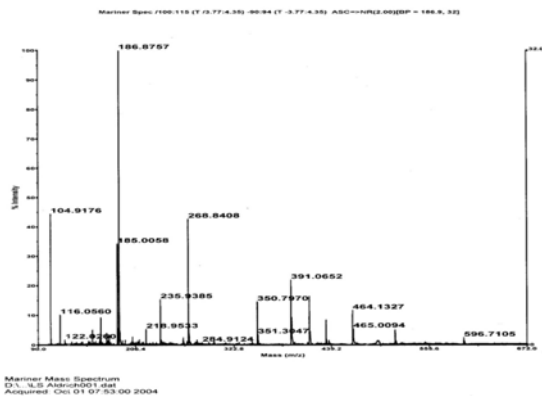
NLS yang terbentuk memiliki kemiripan dengan natrium lignosulfonat standar dari Aldrich (NLS-Aldrich) yang memiliki rentangan vibrasi gugus sulfonat (SO₃) pada bilangan gelombang 1120 -1230 cm⁻¹ dan gugus S=O simetri pada bilangan gelombang 1005 - 1055 cm⁻¹, serta rentangan S-O pada bilangan gelombang 750 - 1000 cm⁻¹ (Hergert, 1971 dalam Fengel dan Wagener, 1985).

Identifikasi dengan Spektrofotometer LCMS

Identifikasi dengan spektrofotometer LCMS dimaksudkan untuk mengetahui fragmen bobot molekul gugus fungsi(m/z) NLS hasil sulfonasi untuk dibandingkan dengan NLS-Aldrich disajikan pada Gambar 5 dan Gambar 6.



Gambar 5. Spektrum LCMS NLS



Gambar 6. Spektrum LCMS NLS-Aldrich

Berdasarkan fragmen-fragmen bobot molekul gugus fungsi NLS, diperoleh antara NLS hasil sulfonasi dibandingkan dengan NLS standar (NaLS-Aldrich) fragmen-fragmennya memiliki banyak persamaan seperti disajikan pada Tabel 1.

Berdasarkan data di atas menunjukkan bahwa beberapa gugus fungsi yang terdapat pada NLS maupun NLS-Aldrich memiliki kemiripan struktur, dan kemungkinan besar antara senyawa NLS hasil sulfonasi dengan NLS standar (NLS-Aldrich) memiliki senyawa yang sama, yang berasal dari senyawa monomer asal berupa koniferil alkohol. Dari data yang ada salah satu kemungkinan struktur lignin terfragmentasi melalui 2 (dua) buah lignin koniferil alkohol yang dihubungkan oleh atom sulfur (S) sehingga mempunyai fragmen gugus fungsi dengan bobot molekul sebesar 390 m/z (BM + H = 391 m/z) (program DNP).

Tabel 1. Fragmen bobot molekul (m/z) beberapa gugus fungsi NLS

Fragmen: bobot molekul (m/z) beberapa gugus fungsi molekul NLS	
NLS hasil sulfonasi	NLS-Aldrich
104,9152	104,9176
116,0616	116,0560
184,9919	185,0058
186,8722	186,8757
235,9286	235,9385
268,8310	268,8408
350,7819	350,7970
391,0429	391,0652
464,1145	464,1327

Karakteristik Sifat Fisiko-kimia NLS

Karakteristik NLS meliputi kemurnian, kadar air, gula pereduksi, pH, dan berat jenis. Karakteristik NLS disajikan pada Tabel 2. NLS hasil sulfonasi memiliki kemiripan dengan NLS standar komersial (Wesco Technology, 1995) yang merupakan karakteristik lignosulfonat sebagai bahan pendispersi komersial.

Evaluasi Kinerja NLS

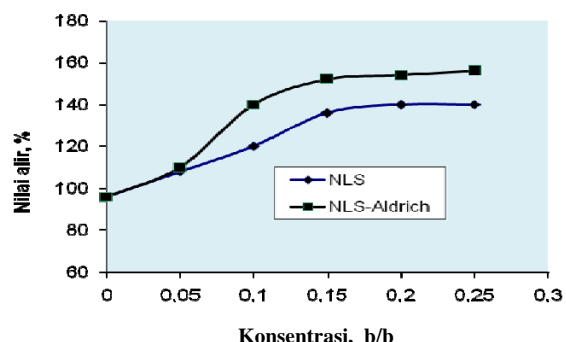
Evaluasi kinerja NLS sebagai bahan pendispersi dilakukan dengan mengamati persentase

nilai alir pasta gipsum pada berbagai variasi penambahan NLS. Pasta gipsum tanpa penambahan NLS (konsentrasi 0%), nilai alir yang dimiliki adalah 96%, sedangkan pada penambahan konsentrasi (NLS b/b) sebesar 0,05% mulai terjadi kenaikan nilai alir hingga 108%. Pada penambahan NLS 0,10% terjadi kenaikan nilai alir yang cukup signifikan yaitu 120%, dan penambahan NLS 0,15% NaLS terjadi kenaikan nilai alir paling tinggi yaitu 136%. Pada penambahan NLS yang lebih besar dari 0,15%, yaitu 0,20 dan 0,25% tidak mengalami kenaikan nilai alir yang signifikan, hal ini dikarenakan telah terjadi kondisi yang jenuh dan telah terjadi penyebaran yang merata. Jika dibandingkan dengan penambahan lignosulfonat standar (NLS-Aldrich), pada penambahan 0,05% hingga 0,25%, terjadi kenaikan persentase nilai alir dengan fenomena yang sama, yaitu keadaan yang paling optimum terjadi pada penambahan NLS-Aldrich 0,15% diperoleh nilai alir sebesar 152% dan terjadi kondisi jenuh pada penambahan lebih besar yang lebih besar dari 0,15%, yaitu pada penambahan NaLS 0,20 dan 0,25%. Kinerja NLS hasil sulfonasi dan NLS-Aldrich sebagai bahan pendispersi disajikan pada Gambar 7.

Tabel 2. Karakteristik NLS dibanding dengan NLS komersial

Karakteristik	NLS hasil sulfonasi	NLS Standar Komersial*
Kemurnian, %	80,05	80,00
pH: 20% larutan	7,20	7,50
Gula pereduksi, %	1,07	7,00
Kandungan air, %	3,00	7,00
Berat jenis, kg/m ³	402,40	368,42

Kemurnian NLS-Aldrich = 96%
*Wesco Technology (1995)



Gambar 7. Kinerja penambahan NLS hasil sulfonasi dan NLS-Aldrich pada pasta gipsum

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Natrium lignosulfonat (NLS) yang dihasilkan melalui proses sulfonasi lignin isolat TKKS, memiliki karakteristik sesuai sebagai bahan pendispersi pada pasta gipsum.

Uji kinerja NLS sebagai agen pendispersi pada pasta gipsum lebih rendah dari kinerja NLS-

Aldrich, namun NLS masih memenuhi karakteristik sebagai bahan pendispersi karena memiliki kemurnian diatas 80%.

Saran

Untuk meningkatkan kemurnian produk NLS, perlu dilakukan penelitian proses sulfonasi lignin menggunakan berbagai jenis katalis, sehingga dapat meningkatkan kinerja NLS sebagai bahan pendispersi.

DAFTAR PUSTAKA

- Darnoko G.P., A. Sugiharto dan S. Sugesty. 1995. Pembuatan pulp dari tandan kosong sawit dengan penambahan surfaktan. *Jurnal Penelitian Kelapa Sawit* 3(1): 75-87.
- Fengel D. dan G. Wegener. 1985. Kayu: Kimia, ultra struktur, reaksi-reaksi. Terjemahan. Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Filder F.J. 2001. Commercial consideration and markets for naturally derived biodegradable surfactant. *Inform* 12(12): 1161-1164.
- Gurgulak J.D. dan S.E. Lebo. 2000. Commercial use of lignin-based materials. Di dalam Glasser W.G., R.A. Northey, T.P. Schultz (eds.), *Lignin: Historical, biological, and materials perspectives*. Oxford University Press, Washington pp. 304-320.
- Ismiyati. 2008. Perancangan proses sulfonasi lignin isolat tkks menjadi surfaktan natrium lignosulfonat (NLS). [Disertasi]. Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Kim H., M.K. Hill dan A.L. Fricke. 1987. Preparation of kraft lignin from black liquor. *Tappi Journal* 12: 112-115.
- Nadif A., D. Hunkeler dan P. Kauper. 2002. Sulfur-free lignins from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives. *Bioresource Technology* 84: 49-55.
- Neville A.M. 1981. Properties of concrete admixtures. 3rd ed. Pitman Publishing.
- Rosen M.J. dan M. Dahanayake. 2000. Industrial utilization of surfactant: Principle and practice. Illinois AOCS Press, Champaign.
- Wesco Technology, Ltd. 1995. Typical properties of weschem ammonium lignosulfonat, calcium lignosulfonat, sodium lignosulfonat, zinc lignosulfonat. [on line]. <http://www.wtl.com/aprops.htm>. [12 September 2005].