

Karakterisasi Sodium Lignosulfonat dari Lindi Hitam Ampas Tebu dengan Perlakuan Alkali

Fitria^{1,*}, Triyani Fajriutami¹, Faizatul Falah¹, Widya Fatriasari¹, Euis Hermiati¹

¹ Pusat Penelitian Biomaterial LIPI, Jl. Raya Bogor Km. 46, Cibinong-Bogor 16911

* E-mail : ary_tp@yahoo.com

Abstrak. Studi pemanfaatan limbah cair pengolahan ampas tebu menjadi lignosulfonat telah dilakukan. Lignin dari lindi hitam yang berasal dari perlakuan alkali (NaOH) terhadap ampas tebu ini diisolasi dan selanjutnya diproses menjadi sodium lignosulfonat. Lignin diisolasi dari lindi hitam hasil perlakuan pendahuluan pada ampas tebu menggunakan NaOH (konsentrasi 1%, 2% dan 3 %) serta lama pemanasan (30, 60 dan 90 menit di dalam *autoclave*) digunakan sebagai bahan baku pembuatan sodium lignosulfonat. Hasil penelitian menunjukkan semakin tinggi konsentrasi alkali dan lama pemanasan, semakin besar kadar lignin yang didapatkan. Rendemen sodium lignosulfonat yang didapatkan adalah 73% dari perlakuan dengan NaOH 3 % selama 30 menit. Analisis FTIR, SEM dan XRD menunjukkan tidak terdapat perubahan signifikan antara lignin N330 dan SLS N330 yang mengindikasikan belum terjadi proses sulfonasi yang sempurna.

Kata Kunci: Ampas Tebu, Lignin, Lindi Hitam, Perlakuan Alkali, Sodium Lignosulfonat

1. Pendahuluan

Salah satu tantangan terbesar dari produksi bioetanol dari bahan lignoselulosa adalah penggunaan limbah yang terbuang dari keseluruhan proses. Oleh karena itu berkembang strategi produksi bioetanol dari ampas tebu bersama dengan pengembangan konsep *biorefinery*. *Biorefinery* merupakan suatu proses produksi berbagai produk kimiawi dan biofuel dari suatu biomassa dengan teknologi ramah lingkungan yang menghasilkan sedikit limbah [1]. Konsep ini dapat diterapkan pada proses konversi ampas tebu menjadi bioetanol.

Hasil samping dari proses produksi bioetanol dapat langsung digunakan atau dikonversi dengan cara kimiawi, enzimatik atau biologis. Beberapa manfaat dari konsep *biorefinery* ini adalah meningkatkan nilai tambah produk samping, meningkatkan nilai ekonomis lignoselulosa, meminimalkan penggunaan air dan mengurangi ketergantungan terhadap produk berbasah dasar minyak bumi. *Biorefinery* menawarkan peluang ekonomi baru untuk industri pertanian dan kimia dengan menghasilkan bermacam-macam produk kimia, bahan bakar transportasi, dan energi [2]. Konsep *biorefinery* telah digunakan untuk mengintegrasikan proses produksi bioetanol dari ampas tebu dengan produksi biogas [3] dan juga diterapkan dalam menghasilkan gula, etanol dan butanol yang bersumber dari tebu [4].

Limbah buangan lignin bila tidak dimanfaatkan dapat mencemari lingkungan karena sulit terdegradasi dalam kondisi anaerob [5]. Pada umumnya sebagian lignin dibakar untuk menyediakan panas dan kelistrikan pada proses, dan sisanya dijual sebagai produk samping untuk bahan bakar [6] atau sebagai campuran atau pengikat (*binder*) dalam pakan ternak (ruminansia).

Salah satu usaha untuk memanfaatkan limbah cair yang mengandung lignin adalah dengan memanfaatkannya sebagai bahan perekat kayu atau mereaksikannya dengan senyawa bisulfit sehingga menjadi lignosulfonat yang secara luas dikenal sebagai bahan tambahan pada semen, pupuk, *paper coating*, dan lain-lain. Proses sulfonasi pada lignin mengubah sifat hidrofilitas dari lignin yang kurang polar dengan memasukkan gugus sulfonat yang lebih polar dari gugus hidroksil. Hal ini menyebabkan meningkatnya sifat hidrofilitas dan menjadikan lignosulfonat larut dalam air.

Tujuan dari penelitian ini adalah mengisolasi lignin yang terdapat dalam limbah *pretreatment* alkali (lindi hitam) terhadap ampas tebu dan selanjutnya disulfonasi untuk menghasilkan sodium lignosulfonat. Sehingga dapat diketahui pengaruh beda perlakuan pendahuluan ini terhadap rendemen padatan limbah, rendemen lignin dan karakter sodium lignosulfonat yang dihasilkan.

2. Bahan dan Metode

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah cair (lindi hitam) *pretreatment* ampas tebu pada penelitian sebelumnya. *Pretreatment* ampas tebu tersebut dilakukan dengan mencampur 10 gram ampas tebu yang sudah diketahui kadar airnya dan ditambahkan 150 ml larutan NaOH 1%, 2% dan 3% (b/v) dengan lama waktu pemanasan dalam *autoclave* selama 30, 60 dan 90 menit.

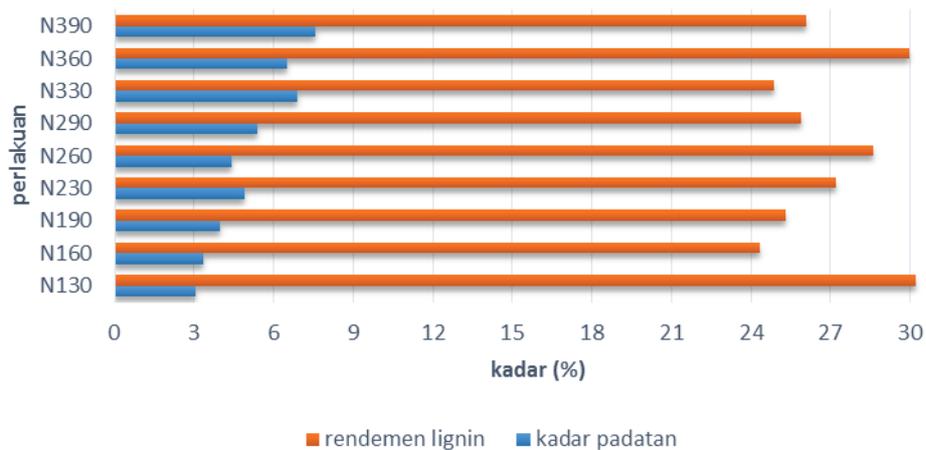
Dengan menggunakan metode isolasi lignin yang mengacu pada penelitian sebelumnya [7], dilakukan proses tahapan yang dijabarkan berikut ini. Dalam proses isolasi lignin, sebanyak 100 ml lindi hitam *pretreatment* ampas tebu dimasukkan ke dalam gelas beaker 300 ml kemudian ditetesi dengan H₂SO₄ 2 N hingga pH 2 di atas stirrer plate. Selanjutnya larutan ini dibiarkan selama 24 jam hingga mengendap kemudian disaring menggunakan kertas saring. Hasil saringannya dilarutkan kembali dengan NaOH 1 N dan selanjutnya ditetesi kembali dengan H₂SO₄ 2N hingga pH 2, didiamkan selama 24 jam hingga terbentuk endapan. Berikutnya disaring dengan kertas saring dan dikeringkan dalam oven suhu 60°C hingga berat konstan. Rendemen lignin yang dihasilkan dihitung berdasarkan berat padatan lindi hitam.

Proses sintesis sodium lignosulfonat dilakukan dengan mencampur serbuk lignin hasil isolasi lindi hitam (hasil perlakuan NaOH 3% selama 30 menit pemanasan) dan NaHSO₃ dengan perbandingan 2:1, kemudian ditambahkan air suling sebanyak 30 ml per gram lignin [8]. Dalam hal ini, 2.501 g serbuk lignin dicampur dengan 0.93 ml larutan NaHSO₃ (1 L = 1.34 kg), ditambah dengan 75 ml air suling dalam erlenmeyer 100 ml, dengan pH diatur antara 5-7 dengan penambahan NaOH 15%. Campuran ini diaduk selama 3 jam pada suhu 100°C di atas *hot plate stirrer*. Selanjutnya larutan ini disaring dengan kertas saring dan dioven pada suhu 60°C hingga berat konstan. Rendemen sodium lignosulfonat yang dihasilkan dihitung dari masukan lignin dan NaHSO₃ awal.

Spektroskopi FTIR dilakukan terhadap lignin N330 (lignin hasil isolasi limbah *pretreatment* NaOH 3% selama 30 menit), SLS N330 (sodium lignosulfonat dari lignin N330) dan sodium lignosulfonat (SLS) komersial (Borresperse NA produksi Borregaard LignoTech, Norway). Sebanyak 4 mg sampel dicampur dengan 200 mg KBr (kalium bromida) dimasukkan dalam tempat pembuat pelet selanjutnya diberi tekanan 5000 psi. Spetrum direkam menggunakan ABB FTIR MB3000 dengan resolusi 16 cm⁻¹ dan 5 scan tiap sampel dengan kisaran frekuensi 4000-400 cm⁻¹. Analisis SEM dilakukan dengan Hitachi SU-3500 untuk melihat morfologi permukaan sampel dengan perbesaran 100x dan voltase 10.000 kV serta jarak 5 mm. Analisis difraksi sinar X dilakukan dengan radiasi Cu K α (1.54 Å).

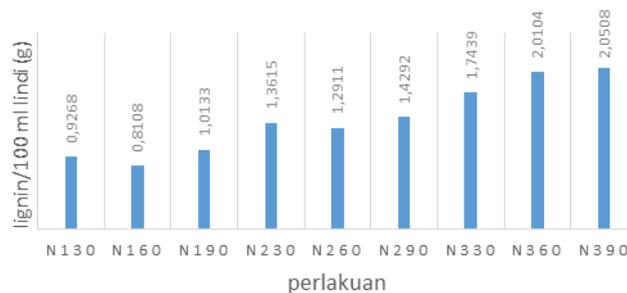
3. Hasil dan Pembahasan

Gambar 1 menunjukkan bahwa kadar padatan tertinggi (7.56%) terdapat pada lindi hitam hasil perlakuan ampas tebu dengan NaOH 3% selama 90 menit pemanasan dengan *autoclave*, sedangkan kadar padatan terendah (3.04%) dimiliki oleh lindi hitam hasil perlakuan NaOH 1 % selama 30 menit dengan *autoclave*. Selain itu, dapat dilihat adanya kecenderungan peningkatan kadar padatan dengan semakin besarnya konsentrasi NaOH dan lama pemanasan. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh makin banyaknya struktur lignoselulosa ampas tebu yang terombak dengan makin tingginya konsentrasi alkali dan makin lamanya pemanasan. Dengan makin lama waktu pemanasan, penetrasi larutan ini semakin dalam ke dalam sel ampas tebu, yang mengakibatkan tidak hanya struktur lignin yang terombak namun holoselulosa kemungkinan juga makin banyak terombak. Pada akhirnya, komponen yang terdegradasi ini membuat kadar padatan dalam lindi makin meningkat.



Gambar 1. Kadar padatan dan rendemen lignin dari lindi hitam tiap perlakuan pendahuluan ($N_x =$ konsentrasi NaOH $x\%$ dengan waktu pemanasan *autoclave* yz menit)

Untuk rendemen lignin, Gambar 1 memperlihatkan kecenderungan yang cukup unik, yaitu nilainya tinggi pada konsentrasi alkali rendah dan waktu pemanasan pendek kemudian berfluktuasi hingga meningkat lagi pada konsentrasi alkali tinggi. Hal ini disebabkan dengan makin tingginya konsentrasi alkali dan makin lamanya pemanasan, struktur sel yang terombak tidak hanya lignin namun juga struktur selulosa dan hemiselulosa, terutama struktur hemiselulosa. Dengan demikian, kadar padatan pada lindi hitam akan semakin tinggi namun persentase lignin secara keseluruhan akan berkurang. Nilai rendemen lignin tertinggi (30.20%) diperoleh dari perlakuan NaOH 1% selama 30 menit dan terendah dari perlakuan NaOH 1% selama 60 menit (24.34%). Adapun bila dilihat berdasarkan berat lignin yang berhasil diisolasi per 100 ml lindi hitam, cenderung bahwa lignin yang diperoleh tetap meningkat dengan semakin besarnya konsentrasi alkali dan lama pemanasan yang dapat dilihat pada Gambar 2.

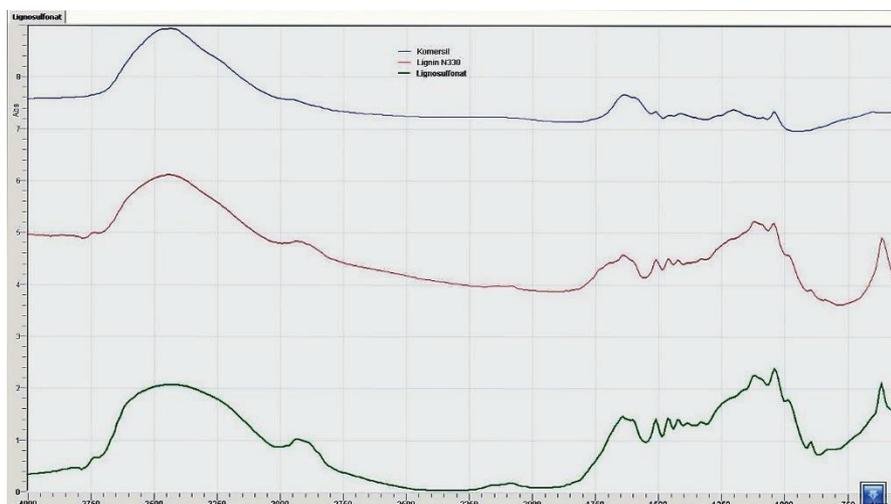


Gambar 2. Kadar lignin dari lindi hitam tiap perlakuan pendahuluan ($N_{xyz} =$ konsentrasi NaOH $x\%$ dengan waktu pemanasan *autoclave* yz menit)

Lignin yang diisolasi dari hidrolisat hasil pretreatment NaOH 3% dengan lama pemanasan microwave 30 menit dipilih sebagai sampel yang akan digunakan untuk sintesis lignosulfonat karena pretreatment ini menghasilkan rendemen gula pereduksi yang lebih tinggi dari beberapa kombinasi perlakuan lainnya yaitu sebesar 38.13% [9]. Rendemen sodium lignosulfonat yang disintesis dari lignin yang diisolasi dari lindi hitam tersebut adalah 73%.

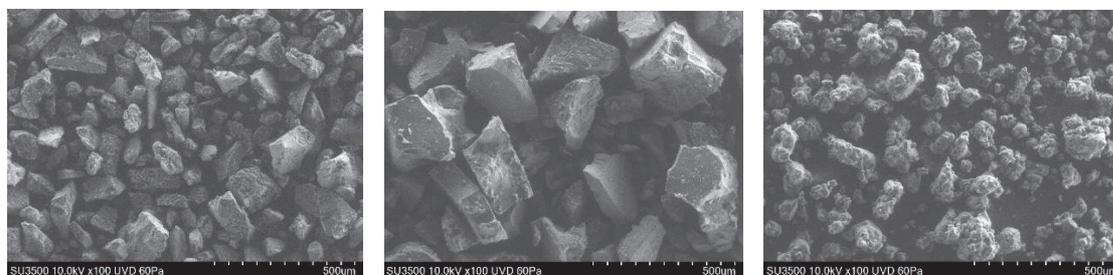
Perbandingan spektrum FTIR lignin N330, SLS N330 dan SLS komersial dapat dilihat pada Gambar 3. Spektrum FTIR menggambarkan karakteristik pita serapan pada struktur kimia yang berbeda. Analisis ini dilakukan untuk melihat terjadinya proses sulfonasi pada sintesis SLS. Dari Gambar 3 tersebut terlihat bahwa rentangan vibrasi gugus sulfonat (C-S) pada bilangan gelombang 617 – 656 cm^{-1} terdapat pada ketiga spektra dengan intensitas tertinggi pada SLS N330. Pita serapan pada bilangan panjang gelombang 1041 cm^{-1} terdapat pada semua spektra yang menunjukkan deformasi C-O pada alkohol primer. Pita serapan pada bilangan gelombang 1420 – 1427 dan 1512 cm^{-1}

¹ (regangan C-C) menunjukkan vibrasi skeletal aromatis. Selain itu, dapat dilihat juga pita serapan pada bilangan gelombang 1643 cm^{-1} yang menunjukkan regangan C=O dan pita serapan pada bilangan gelombang $3441\text{-}3448\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan regangan O-H.



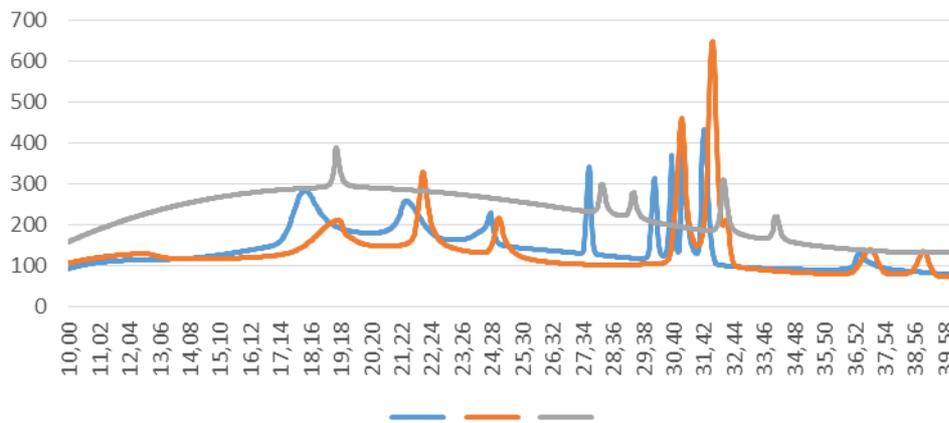
Gambar 3. Spektrum FTIR lignin N330 (tengah), SLS N330 (bawah) dan SLS komersial (atas)

Dari hasil analisis spektroskopi FTIR secara umum terlihat bahwa pita serapan SLS N330 tidak jauh berbeda dengan N330 namun berbeda jauh dengan SLS Komersial. Namun demikian, intensitas gugus sulfonat (SO_3) pada SLS N330 lebih tinggi dibandingkan dengan SLS komersial ($1120\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$) serta intensitas vibrasi cincin aromatik-nya pada bilangan gelombang 1512 cm^{-1} juga lebih tinggi dibandingkan pada SLS komersial. Pada Gambar 4 dapat dilihat secara visual lignin N330, SLS N330 dan SLS komersial.



Gambar 4. Gambar SEM lignin N330 (kiri), SLS N330 (tengah), dan SLS Komersial (kanan)

Gambar 4 menunjukkan morfologi permukaan lignin N330 dan SLS N330 yang memberikan bentuk yang hampir sama yakni bongkahan yang cenderung kaku sementara SLS komersial menunjukkan bentuk bongkahan yang cenderung bulat dan relatif lebih kecil. Hal ini kemungkinan disebabkan sumber lindi hitam yang digunakan berbeda dimana SLS N330 dari perlakuan alkali ampas tebu sedangkan SLS komersial berasal dari perlakuan sulfit kayu *spruce* (cemara). Hal ini mengakibatkan karakteristik lignin yang dihasilkan berbeda sehingga berpengaruh secara morfologis. Selain itu, morfologi yang mirip antara lignin N330 dan SLS N330 menunjukkan bahwa kemungkinan lignin belum tersulfonasi menjadi sodium lignosulfonat.



Gambar 5. Pola difraksi sinar X lignin N330, SLS N330 dan SLS Komersial

Tabel 1. Daftar Puncak Difraksi Sinar X

No.	2-theta (deg)			Intensitas I (cps deg)		
	Lignin N330	SLS N330	SLS Komersial	Lignin N330	SLS N330	SLS Komersial
1	-	12.54	-	-	40	-
2	17.93	-	-	192	-	-
3	-	19.11	18.9903	-	114	32.7647
3	21.34	21.93	-	108	114	-
4	24.238	24.50	-	55	60	-
5	27.538	-	27.9564	45	-	26.3022
6	-	-	28.9984	-	-	23.2627
7	29.752	-	-	51	-	-
8	30.335	-	-	56	-	-
9	30.677	30.680	-	85	171	-
10	31.386	31.687	-	97	231	-
11	-	32.18	32.048	-	46	49
12	-	-	33.8207	-	-	22.6446
13	36.64	-	-	35	-	-
14	-	37.02	-	-	43	-
15	-	38.81	-	-	34	-

Pola difraksi sinar X (Gambar 5) juga memperkuat adanya kemungkinan belum sempurnanya sintesis SLS N330 dari lignin N330 dimana pola dua bahan ini sangat mirip, berbeda dengan SLS komersial. Pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa sudut 2-teta SLS N330 dan SLS komersial berhimpitan pada 18.9-19.11° dan 32.05-32.18° namun sudut 2 teta lignin N330 dengan SLS N330 lebih banyak yang berhimpitan yang mengindikasikan kemungkinan belum terjadinya sulfonasi sempurna. Namun demikian, kualitas SLS dari kedua sampel baik yang dibuat dari lignin N330 maupun SLS komersial belum bisa dibandingkan karena belum adanya perbandingan dengan SLS murni.



Gambar 6. Lignin N330 (kiri), SLS N330 (tengah), dan SLS Komersial (kanan)

Pada Gambar 6 dapat dilihat bahwa SLS N330 berwarna coklat tua sedangkan SLS komersial berwarna coklat muda. Hal ini bisa jadi dipengaruhi oleh sumber lindi hitam yang digunakan dimana lindi hitam hasil perlakuan alkali berwarna lebih hitam dibandingkan lindi hitam hasil perlakuan sulfat.

4. Kesimpulan

Semakin tinggi konsentrasi dan semakin lama waktu pemanasan pada *pretreatment* NaOH pada ampas tebu, semakin besar total padatan dan kadar lignin yang diperoleh. Kualitas SLS dari hasil isolasi lindi hitam tidak bisa dibandingkan dengan SLS komersial karena belum dilakukannya uji kemurnian lignosulfonat yang diperoleh.

5. Saran

Untuk selanjutnya perlu dilakukan uji kemurnian sodium lignosulfonat untuk mengetahui efektifitas proses sintesis yang dilakukan.

6. Daftar Referensi

- [1] Y. Li, M. Horsman, N. Wu, C. Q. Lan, and N. D. Calero, "Biocatalysis and Bioreactor Design: Biofuels from Microalgae," *Biotechnol. Prog.*, vol. 24, pp. 815–820, 2008.
- [2] M. Fitzpatrick, P. Champagne, M. F. Cunningham, and R. A. Whitney, "A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 8915–8922, 2010.
- [3] S. C. Rabelo, H. Carrere, R. Maciel Filho, and A. C. Costa, "Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 7887–7895, 2011.
- [4] A. P. Mariano, M. O. S. Dias, T. L. Junqueira, M. P. Cunha, A. Bonomi, and R. M. Filho, "Butanol production in a first-generation Brazilian sugarcane biorefinery: technical aspects and economics of greenfield projects," *Bioresour. Technol.*, vol. 135, pp. 316–323, 2013.
- [5] B. K. Ahring and P. Westermann, "Coproduction of Bioethanol with other Biofuels," *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.*, vol. 108, pp. 289–302, 2007.
- [6] M. Galbe and G. Zacchi, "Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production," *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.*, vol. 108, pp. 41–65, 2007.
- [7] F. Falah, "Pemanfaatan limbah lignin dari proses pembuatan bioetanol dari TKKS sebagai bahan aditif pada mortar," M. T. Tesis, Fakultas Teknik. Universitas Indonesia, Depok, 2012.
- [8] J. P. R. Sirait, N. Sihombing, dan Z. Masyithah, "Pengaruh suhu dan kecepatan pengadukan pada proses pembuatan surfaktan natrium lignosulfonat dari tempurung kelapa," *Jurnal Teknik Kimia USU*, vol. 2 no. 1, pp. 21–25, 2013.
- [9] T. Fajriutami, W. Fatriasari, R.P.B. Laksana, dan E. Hermiati, "Pretreatment NaOH dan Hidrolisis Enzimatis pada Ampas Tebu," Laporan Teknik 2013, UPT BPP Biomaterial LIPI, 2013.