

Identifikasi Logam pada Endapan Lindi Hitam Hasil Samping Proses Bioetanol sebagai Salah Satu Konsep dalam Pemurnian Lignin

Identification of Metal Content in the Precipitation Recovered from By Product of Bioethanol Process as a Concept of Lignin Purification

Achmad Hanafi Setiawan¹

¹ Pusat Penelitian Kimia LIPI

Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan 15314

Corresponding author: achmad.hanafi@gmail.com

ARTICLE INFO

Article history

Received date : 8 March 2016

Revised date : 9 June 2016

Accepted date : 10 June 2016

Available online at:

<http://kimia.lipi.go.id/inajac/index.php>

Kata kunci:

lignin, lindi hitam, karakterisasi, TG/DTA, TPC, EDS, PSA

Keywords:

lignin, impurities, bioethanol, TG/DTA, TPC, EDS, PSA

Abstrak

Lignin merupakan polimer alam yang bersifat amorf, tidak beracun dan merupakan hasil samping dari proses delignifikasi pada proses bioetanol generasi kedua. Produk lignin dari proses ini biasanya masih mengandung selulosa, hemiselulosa, dan senyawa anorganik, sehingga kontaminan tersebut harus dihilangkan pada proses pemurnian. Penelitian ini difokuskan hanya pada penghilangan kotoran anorganik kecuali silika. Lindi hitam diperoleh dari proses delignifikasi tandan kosong kelapa sawit yang dilakukan dengan menggunakan 5% (b/b) larutan NaOH dengan rasio padatan dan larutan 1: 5, pada kondisi proses 150°C, 5 bar selama 30 menit. Endapan lignin diperoleh dengan menambahkan 50% (v/v) asam sulfat ke dalam dua larutan lindi hitam sedemikian hingga larutan mencapai harga pH = 12 dan pH = 1. Kemudian masing-masing larutan disentrifus pada putaran 4000 rpm selama 15 menit. Setelah disaring dan dikeringkan pada suhu 50°C selama 16 jam, sampel kemudian dikarakterisasi dengan TG/DTA dan hasilnya dikonfirmasi dengan uji TPC, sedangkan komposisi unsur-unsur anorganik yang terkandung dalam abu dianalisis dengan EDS, dan distribusi partikelnya diukur dengan PSA. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sampel yang berasal dari larutan dengan pH = 12 menghasilkan 28% kadar abu dan mengandung sembilan elemen yang jumlahnya berkisar antara 1,3-18,0%, sedangkan sampel yang berasal dari larutan dengan pH = 1 hanya mengandung 0,9% kadar abu dan mengandung empat unsur anorganik yang jumlahnya berkisar antara 0,2-1,8%. Terjadi penurunan rata-rata ukuran partikel sampel dari 262 µm sampai 59 µm dengan perubahan kondisi larutan dari pH = 12 ke pH = 1.

Abstract

All living plants have lignin, second most ubiquitous natural polymer behind cellulose. Lignin is an abundant non-toxic amorphous natural polymer and inexpensive by product of paper industry. Nowadays, lignin is gaining importance as a potential source for fine chemicals, however they need to be relatively pure with low ash. Since the lignin products are usually contaminated with cellulose, hemicelluloses and other inorganic impurities, their purification is needed for further enzymatic or chemical processing into target products. In this work, black liquor was obtained from the pretreatment process of biomass which was carried out using a 5% (w/w) NaOH solution with a solid to liquid ratio of 1 : 5, at 150°C, 5 bars for 30 min. Lignin was recovered from the liquor by adding 50% (v/v) sulphuric acid until the black liquor reached pH = 12 to pH = 1. The liquor was centrifuged at 4000 rpm for 15 min and the residue contain lignin was separated and dried at 50°C overnight. The dried samples then were characterized by means of thermal analysis. Temperature ranges for obtaining of ash were identified by TG/DTA, then was confirmed by the test of TPC, while element which implied in the ash analyzed with SEM/EDS. In

addition, the distribution of particles was analyzed by PSA. The TPC and EDS results show that the sample prepared at the pH = 12 has 28.9% ash containing nine elements range from 1.3-18.0%, whereas it is at the pH = 1 has 0.9% ash containing four inorganic elements only ranges from 0.2-1.8 %. The average of particle size of sample is decreasing from 262 μm to 59 μm with the increasing of the precipitation from pH = 1 to pH = 12.

© 2016 Indonesian Journal of Applied Chemistry. All rights reserved

1. PENDAHULUAN

Telah terdokumentasi dalam pustaka bahwa strategi pemurnian polimer alam seperti halnya lignin akan tergantung kepada tingkat keberadaan pengotornya. Bentuk pengotor dapat berupa senyawaan yang bersifat kimia organik maupun anorganik yang jumlahnya tergantung pada proses awal yang digunakan.^[1]

Unsur utama pada biomassa jenis lignoselulosa adalah lignin, selulosa dan hemiselulosa. Lignin adalah biomaterial terbarukan yang terbesar kedua setelah selulosa yang sudah dimanfaatkan sebagai material pelapis *adhesive, binder, composite dispersant* dan bahan kimia aromatik dan *emulsifier*.^[2,3] Lignin merupakan polimer polifenol amorf yang utamanya terdiri dari guaiacylpropane, syringylpropane dan p-hydroxyphenylpropane.^[4]

Senyawaan lignin dapat dihasilkan dengan beberapa metode seperti proses Kraft, proses alkali, *steam explosion* dan proses dengan organosolv. Pada proses produksi bioetanol dengan bahan baku biomassa lignoselulosa, lindi hitam adalah produk samping dari proses delignifikasi.^[5,6] Karena lindi hitam ini biasanya masih mengandung selulosa, hemiselulosa dan kotoran kimia anorganik, maka pemurnian diperlukan untuk menghilangkan pengotor lignin tersebut.^[1] Jumlah pengotor anorganik umumnya dapat ditunjukkan dengan kandungan abu.

Salah satu strategi pemurnian dari lignin adalah mempelajari properti dari pembentukan abu tersebut, seperti pH optimum dan suhu kalsinasi, kadar abu dan elemen yang terkandung dalam residu yang dihasilkan dengan kondisi preparasi yang berbeda dan

elemen yang terkandung dalam abu yang dihasilkan.^[7,8]

Pada penelitian sebelumnya, karakterisasi padatan yang dihasilkan tanpa melalui proses penyaringan pada pH = 1 sampai pH = 12 dengan metode gravimetri,^[5,9] ditemukan bahwa *yield* dari padatan dengan kondisi larutan asal pH tinggi lebih kecil dari padatan yang dihasilkan pada kondisi larutan asal dengan pH rendah. Sehingga dalam penelitian ini hanya akan dilihat keberadaan pengotor pada kondisi pH = 1 dan pH = 12 sebagai batas kondisi ekstrim pH yang sudah dilakukan.

Dalam industri kebutuhan level kemurnian bervariasi tergantung pada fungsi lignin yang dituju, antara lain sebagai perekat,^[10] sebagai bahan kosmetik.^[11] Ini ada hubungannya dengan kandungan selain lignin dalam lindi hitam dapat berupa senyawaan organik (seperti: selulosa dan hemiselulosa selulosa) atau bahan anorganik (logam dan silika), namun dalam penelitian ini karakterisasi difokuskan untuk melihat kemurnian padatan lignin ditinjau dari jumlah pengotor anorganik terutama logam berbahaya.

2. METODE

2.1 Bahan Kimia dan Contoh Lindi Hitam

Natrium hidroksida (NaOH), p.a. dan asam sulfat (H₂SO₄), p.a. dari Merck; sampel lindi hitam diperoleh sebagai produk proses delignifikasi tandan kosong kelapa sawit sebagai bagian dari proses produksi bioetanol di Pusat Penelitian Kimia-LIPI. Spesifikasi dari lindi hitam ini adalah pH 14, desitas 1,03 g /ml, dan kadar padatan kering total 66,9 g /L.

2.2 Penyiapan sampel padat

Lindi hitam diperoleh dari proses delignifikasi tandan kosong kelapa sawit dengan menggunakan 5% (b / b) larutan NaOH dengan rasio *solid to liquid* 1 : 5, pada temperatur 150°C dan tekanan 5 bar selama 30 menit. Lignin dalam lindi hitam diendapkan kembali dengan menambahkan 50% (v / v) asam sulfat sampai cairan hitam mencapai pH = 12 dan pH = 1. Larutan yang dihasilkan masing-masing disentrifuse pada 4000 rpm selama 15 menit dan residu yang mengandung lignin disaring dan kemudian dikeringkan pada 50°C selama 16 jam.

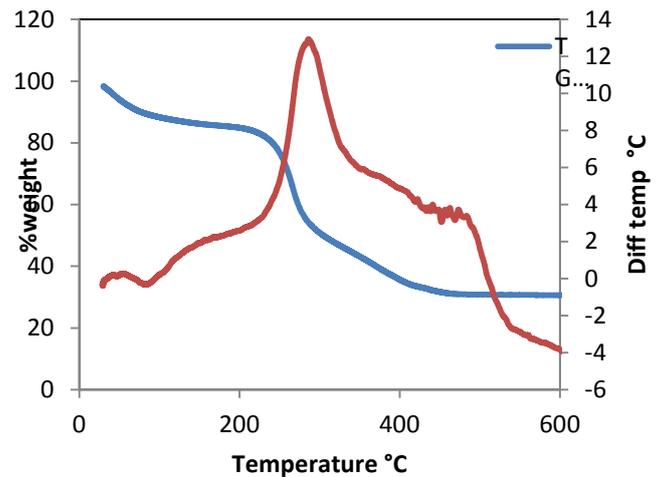
Sampel padatan kering dikarakterisasi dengan TG/DTA dan TPC. Sisa contoh dari percobaan TPC kemudian dianalisis dengan EDS. Analisa termogravimetri dari sampel dilakukan dengan aliran udara ruang menggunakan TGA Q50 pada rentang temperatur 25 sampai 600°C, dengan kecepatan aliran udara 5°C/menit. *Temperature Programmed Calcinations* (TPC) dilakukan menggunakan *Thermolyne Programmable Furnace* dengan aliran udara luar untuk mendapatkan % abu dalam jumlah banyak.

Sebelum dikalsinasi pada 575°C selama tiga jam, sampel dipanaskan dari 25°C ke 575°C dengan kecepatan 5°C/menit. Kadar abu dihitung dari berat residu hasil kalsinasi dibagi dengan berat sampel awal dan mengalikan dengan 100%. Analisa elemen dilakukan dengan menggunakan SEM-EDS, JEOL, 6510 (LA), sedangkan distribusi ukuran partikel dianalisis dengan Beckman Coulter LS Particle Analyzer. Sampel diencerkan dengan aquades. Setelah itu diobservasi difraksinya dengan pengukuran pada kisaran 0,4 µm sampai 950 µm.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Analisis Termografimetri

Termogram TGA/DTA dari senyawaan lignin yang diendapkan dengan kondisi pH yang berbeda dapat dilihat pada Gambar 1 dan Gambar 2.

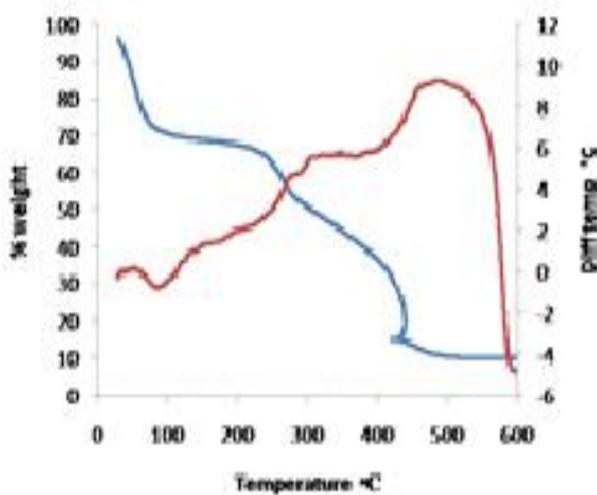


Gambar 1. Thermogram TG/DTA dari sampel yang dipreparasi pada kondisi pH=12

Gambar 1 adalah termogram dari contoh senyawaan lignin yang diendapkan pada pH = 12. Perubahan yang paling signifikan dalam kurva TGA terjadi pada kisaran suhu 200-450°C. Menurut kurva ini, terdapat dua buah reaksi dekomposisi yaitu pada kisaran suhu 200-300 °C dan 300-400°C.

Pada reaksi pertama terjadi penurunan berat maksimum dan bersifat reaksi eksotermis, diasumsikan sebagai degradasi puncak dari senyawaan lignin ataupun senyawaan polimer alami sederhana lainnya. Pada reaksi yang kedua, kemungkinan dekomposisi senyawa logam-lignin atau senyawaan polimer alam yang kompleks lainnya. Selain itu, puncak kecil pada 100°C menandakan adanya penguapan air yang terikat secara fisis yang tidak tereliminir pada pengeringan contoh sebelum dianalisa TG/DTA.

Pada kisaran suhu 450 °C sampai 600 °C, kurva TGA menerangkan sudah tidak ada penurunan berat contoh lagi, tetapi pada kurva DTA terlihat masih ada puncak eksotermik yang menunjukkan bahwa ada perubahan struktur tanpa perubahan berat molekul. Pada suhu 600 °C, berat residu yang tersisa adalah sekitar 30 %berat.



Gambar 2. Thermogram TG/DTA dari sampel yang dipreparasi pada kondisi pH=1

Gambar 2 adalah termogram dari senyawaan lignin yang diendapkan pada pH = 1. Gambar 2 menunjukkan perilaku termal yang agak berbeda, dibandingkan dengan Gambar 1. Dalam hal ini, di samping puncak pada suhu 100°C, kurva penurunan berat badan maksimumnya muncul di kisaran suhu 250-450°C. Dibandingkan dengan Gambar 1, puncak eksotermik yang terjadi pada kurva ini mempunyai luas area curva yang lebih luas dan berlangsung pada suhu yang lebih tinggi. Pada suhu 600°C, berat residu yang tersisa adalah sekitar 10% berat.

Data di atas menjelaskan bahwa pada pH = 1, produk lignin yang dihasilkan memiliki senyawaan yang tidak terbakar lebih sedikit dibanding dengan produk lignin yang dihasilkan pada pH = 12, hal ini dimungkinkan karena pada pH = 1 sebagian besar logam bebas berada pada fasa ionik dan dengan masih adanya senyawaan yang tidak terdekomposisi pada suhu 600°C kemungkinan adalah logam yang terkopresipitasi oleh endapan yang terjadi termasuk kandungan silika.

Pada kurva TGA di Gambar 2, teramati adanya seperti pendinginan mendadak sekitar suhu 425°C dan kemudian berjalan lagi seperti biasa, sedangkan pada kurva DTA terdapat kurva eksotermis yang cukup besar. Fenomena ini secara teoritis dapat dijelaskan sebagai proses pembakaran di mana pada saat sampel

mulai terbakar akan melepaskan sejumlah besar panas yang sangat cepat, menyebabkan peningkatan suhu yang tajam diikuti oleh pelepasan panas dan selanjutnya mengakibatkan penurunan suhu. Karena tidak ada penurunan lagi berat contoh, maka kemungkinan adanya reaksi yang bersifat katalitik dalam proses deformasi dimana logam bebas pada fasa ionik telah menjadi logam yang bersifat katalis aktif pada suhu ini.

3.2 Analisa Temperatur Kalsinasi Terprogramkan (TPC)

Analisa dengan TG memberi informasi bahwa pada suhu 450°C sampai dengan 600°C dari kedua sampel tidak menunjukkan adanya penurunan berat. Maka dalam analisa TPC ini, sampel yang lebih banyak di kalsinasi pada suhu 575°C selama 3 jam untuk menghasilkan material abu yang akan dianalisa unsur logam-logamnya dengan EDS/SEM. Kadar abu pada sampel kemudian di kumpulkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kadar abu dari sampel yang disiapkan pada pH=12 dan 1, setelah dikalsinasi 575 °C selama 3 jam

Kondisi Larutan awal	% Abu
pH = 12	28,88
pH = 1	0,88

Membandingkan data kadar abu dari sampel yang di siapkan dengan kondisi pH yang berbeda (bersifat basa dan asam) seperti tertera pada Tabel 1 dengan hasil dari analisa dengan TG, terlihat bahwa metoda TPC ini menghasilkan kadar abu yang lebih rendah. Hal ini dimungkinkan karena jumlah sampel yang digunakan sangat jauh berbeda dimana metoda TPC menggunakan 5 g sampel kering dan TG menggunakan 0,2 g sampel kering.

3.3 Analisa dengan EDS/SEM

Tabel 2 adalah komposisi yang terkandung dalam abu yang dihasilkan dari larutan awal pada kondisi pH = 12 dan pH = 1, hasil identifikasi EDS.

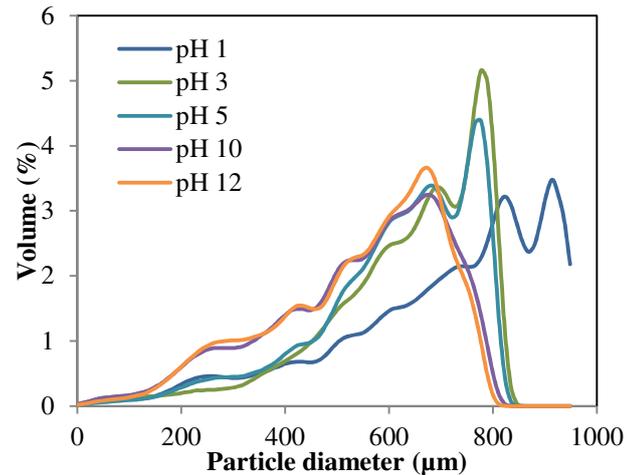
Tabel 2. Komposisi kandungan unsur anorganik dalam abu yang dihasilkan dari kondisi larutan awal yang berbeda

UNSUR YANG TERIDENTIFIKASI	% W/W UNSUR	
	LARUTAN AWAL pH=12	LARUTAN AWAL pH=1
Na	2.3	-
Mg	1.3	-
Al	5.3	0.2
Si	18.0	0.4
K	2.4	-
Ca	2.4	0.2
Fe	5.1	-
Cu	13.8	1.8
Zn	8.7	-

Dari Tabel 2 dapat disimpulkan bahwa sampel yang dipreparasi dengan pH = 12 teridentifikasi masih mempunyai unsur anorganik yang cukup banyak (sembilan buah) yang jumlahnya relatif cukup besar berkisar dari 1-18 % (w/w), sebaliknya sampel yang dipreparasi dengan pH=1 teridentifikasi hanya mengandung empat unsur anorganik dalam jumlah yang sangat jauh lebih kecil berkisar antara 0,2-2 %. Hasil ini menerangkan bahwa proses pemurnian lignin yang paling bagus adalah pada kondisi pH = 1.

3.4 Analisa Ukuran Partikel (PSA)

Kurva distribusi ukuran partikel dari lignin pada berbagai kondisi pH dapat dilihat pada gambar 3. Pada gambar 3 tergambar bahwa ukuran partikel rata-rata dari sampel lignin pada berbagai kondisi pH akan naik dengan turunnya kondisi pH. Pada pH = 12 rata-rata ukuran partikelnya adalah 59 µm dan pada pH = 1 adalah 262 µm. Data ini menunjukkan bahwa pembentukan partikel yang besar akan terjadi pada pengendapan dengan kondisi pH = 1 mengingat pada kondisi tersebut ion logam berada pada larutan dan akan terbentuk aglomerasi lignin lebih murni.



Gambar 3. Kurva distribusi ukuran partikel dari lignin pada berbagai kondisi pH

Penelitian sebelumnya mendapatkan bahwa pada kondisi yang sama ukuran partikel rata-rata endapan lignin yang berasal dari contoh kraft lignin adalah 10µm. Ukuran partikel lignin tergantung pada kondisi operasi pengendapan dan material dari sumber lignin tersebut.^[12]

4. KESIMPULAN

Dari hasil identifikasi dengan TG/DTA, TPC dan EDS ini dapat disimpulkan bahwa sampel yang dipreparasi dengan kondisi proses pada pH = 1 dapat menghasilkan lignin dengan kandungan pengotor logam yang minimal (0.88%w/w) yang terdiri Al, Si, Ca dan Cu dan distribusi ukuran partikel yang lebih besar (262 µm).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada Bpk Fauzan Aulia, ST. dan Harry Budiman, M.Sc. terhadap kontribusinya pada kelancaran teknik penelitian di laboratorium. Penelitian ini dibiayai oleh DIPA Pusat Penelitian Kimia-LIPI.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] R. Prado, X. Erdocia, L. Serano and J. Labidi. "Lignin purification with green

- solvents,” *Cellulose Chem.Technol.*, vol. 46 (3-4), pp. 221-225, 2012.
- [2] M.A. Lake, “Potential Commercial Uses for Lignin.” *Southeastern Bioenergy Conference*, August 2010.
- [3] A.H. Setiawan. “Pemanfaatan lignin pada bidang makanan dan kosmetik.” *Prosiding SNKTI*, vol 5, pp 124-128, 2013, ISSN: 2088-9828.
- [4] Lignin Institute. “Lignin and its properties.” <http://mcbi.mml.nih.gov>, vol. 9 (1), July 2001.
- [5] Ö, Fredrik. “Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor.” *Chalmers University of Technology Department of Chemical and Biological Engineering, Forest Products and Chemical Engineering*, 1972, ISBN 91-7291-742-3.
- [6] H. Budiman, A.H. Setiawan, “Isolation of natural polymer from the by-product of hydrolysis of oil palm empty fruit bunch for bio-ethanol production”, *Macromolecular Symposia*, vol. 353 (1), pp. 220-224, 2013.
- [7] A. Gracia, A. Toledano, L. Serrano, I. Egues, M. Gonzalez, F. Marin, J. Labidi. “Characterization of lignins obtained by selective precipitation.” *Cellulose Chem. Technol.*, vol. 46 (3-4), pp. 100-105, 2012.
- [8] Ö, Fredrik, H. Theliander. “Filtration properties of lignin precipitated from black liquor.” *TAPPI Journal*, vol. 6 (7), pp. 3-9, 2007.
- [9] A.H. Setiawan, H. Budiman and F. Aulia. “The influence of heat and two stages precipitation in the process of natural polymer purification from the by product of bioethanol process base on empty palm fruit bunch.” *Advanced Material Research*, vol. 1123, pp. 177-181, 2015. D.O.I.:10.4028/www.scientific.net/AMR.1123.177
- [10] E. Hermiati, M.A.R. Lubis, L. Risanto, R.P.B. Permana, L.H. Zaini. “Characteristics and Bond Performance of Wood Adhesive Made from Natural Rubber Latex and Alkaline Pretreatment Lignin.” *Procedia Chemistry*, vol. 16, pp. 376-383, 2015.
- [11] Y. Meliana, A.H. Setiawan. “Antioxidant Activity of Lignin Phenolic Compounds as byproduct of Pretreatment Process of Bioethanol Production from Empty Fruits Palm Bunch.” *AIP Conference Proceedings* 1712.050010, 2016. D.O.I.: 10/1063/1.4941893.
- [12] Cazacu, M. Capraru and V.I. Popa. *Advances Concerning Lignin Utilization in New Materials. Advances in Natural Polymer, Composites and Nanocomposites*, pp. 80-284, 2012.