

ANALISA SPEKTRUM INFRA RED PADA PROSES SINTESA LIGNIN AMPAS TEBU MENJADI SURFAKTAN LIGNOSULFONAT

Rini Setiati ¹⁾, Deana Wahyuningrum ²⁾ Sugiatmo Kasmungin ³⁾

1). Jurusan T.Perminyakan FTKE Universitas Trisakti, Mahasiswa S3, T.Perminyakan,
ITB

E-mail: rinisetiati_sutrisno@yahoo.com

2) Jurusan Kimia, MIPA ITB

E-mail: deana@chem.itb.ac.id

3). Jurusan Teknik Perminyakan FTKE Universitas Trisakti

E-mail: sugiatmokasmungin@yahoo.com

Abstrak

Secara umum, lignin adalah salah satu komponen penyusun [tumbuhan](#) yang biasa terakumulasi pada [batang](#) tumbuhan berbentuk [pohon](#) dan [semak](#). Ampas tebu adalah salah satu bahan limbah yang di dalamnya masih terdapat lignin. Ampas tebu adalah hasil samping dari proses ekstraksi cairan tebu. Ampas tebu yang dipergunakan adalah ampas tebu setelah proses penggilingan ke lima kali dari proses pembuatan gula. Selama ini ampas tebu digunakan sebagai bahan bakar pabrik gula dan pakan ternak. Dengan proses pemisahan lignin dari ampas tebu dapat memberi nilai tambah pemanfaatan ampas tebu sekaligus sebagai alternatif mendapatkan surfaktan nabati. Surfaktan komersial yang selama ini telah digunakan umumnya berbahan baku minyak bumi. Lignin merupakan bahan baku pembentuk Lignosulfonat sebagai salah satu jenis surfaktan anionik yang digunakan sebagai bahan baku pada Injeksi Surfaktan untuk meningkatkan perolehan produksi minyak. Salah satu metoda sintesa yang digunakan untuk memisahkan lignin dari ampas tebu adalah menggunakan Natrium Hidroksida. Hasil lignin yang terbentuk dikarakterisasi dengan metode spektroskopis Infra Red untuk mengetahui gugus-gugus fungsi khas yang terdapat pada struktur lignin dan dibandingkan dengan spektrum lignin komersial standar. Selanjutnya dilakukan proses sulfonasi untuk membentuk lignosulfonat yang hasilnya juga diuji dengan Infra Red dan dibandingkan dengan spektrum sulfonat komersial standar sehingga dapat diketahui komponen di dalamnya.

Kata kunci: *ampas tebu, infrared, lignin, lignosulfonat*

Pendahuluan

Potensi ampas tebu saat ini di Indonesia cukup besar, luas tanaman tebu di Indonesia 395.399,44 ha, yang tersebar di Pulau Sumatera seluas 99.383,8 ha, Pulau Jawa seluas 265.671,82 ha, Pulau Kalimantan seluas 13.970,42 ha, dan Pulau Sulawesi seluas 16.373,4 ha. Diperkirakan setiap ha tanaman tebu mampu menghasilkan 100 ton bagasse. Maka potensi bagasse nasional yang dapat tersedia dari total luas tanaman tebu mencapai 39.539.944 ton per tahun. Inilah yang dijadikan pertimbangan pemilihan ampas tebu untuk diolah karena lahan tebu di Indonesia cukup besar, tersebar dari Indonesia bagian Barat sampai Indonesia bagian Timur, mulai dari Sumatera Utara, Palembang, Lampung, P. Jawa, dan Sulawesi, sehingga dapat dikatakan bahwa sumber daya alam telah tersedia (Badan Penelitian & Pengembangan Pertanian, 2007). Pengembangan perkebunan gula akan mendukung kebutuhan industri gula, sehingga akan menghasilkan juga limbah tebu yang cukup banyak. Jumlah produksi ampas tebu setiap tahunnya cukup melimpah, mudah didapatkan, dan harganya murah. Berdasarkan data dari Pusat Penelitian Perkebunan Gula Indonesia (P3GI), ampas tebu diperoleh sebanyak 32% dari berat tebu giling atau sekitar 10,2 juta ton/tahun atau permusim giling se-Indonesia (Husin, 2007).

Saat ini ampas tebu sebagian besar hanya sebagai bahan bakar pada ketel uap, bahan baku pembuatan kertas, atau sebagai sumber pakan ternak. Pada umumnya, pabrik gula di Indonesia memanfaatkan ampas tebu sebagai bahan bakar bagi pabrik yang bersangkutan, setelah ampas tebu tersebut mengalami proses pengeringan. Ampas tebu atau bagasse ini adalah limbah padat industri gula tebu yang mengandung serat lignin, selulosa dan hemiselulosa yang merupakan hasil samping dari proses ekstraksi tanaman tebu. Saat ini ampas tebu dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk industri kimia, industri perminyakan, industri kertas, industri kanvas rem, industri jamur dan sebagainya, sehingga dengan pengoalhan ampas tebu ini diharapkan dapat meningkatkan nilai ekonomis ampas tebu tersebut menjadi produk baru, tidak hanya sebagai sumber energi bahan bakar di pabrik gula saja atau hanya sebagai pakan ternak saja.

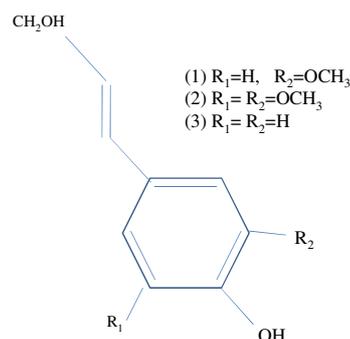
Studi Pustaka

Berdasarkan analisis kimia, rata-rata ampas tebu memiliki komposisi kimia yaitu, abu 3,28 %, lignin 22,09 %, selulosa 37,65 %, sari 1,81 %, pentosan 27,97 % dan SiO₂ 3,01 %. Ampas tebu ini dihasilkan sebanyak 32 % dari berat tebu giling. Dengan kandungan *ligno-cellulose* serta memiliki panjang seratnya antara 1,7 sampai 2 mm dengan diameter sekitar 20 mikro. Lignin sebagai salah satu komponen utama dalam ampas tebu adalah suatu polimer yang kompleks dengan bobot molekul tinggi yang tersusun unit-unit fenilpropana, yang juga merupakan komponen utama penyusun kayu. Tabel berikut menunjukkan hasil penelitian yang telah dilakukan dimana komponen lignin pada ampas tebu berkisar antara 13 – 24 %.

Tabel 1. Referensi Komposisi Ampas Tebu

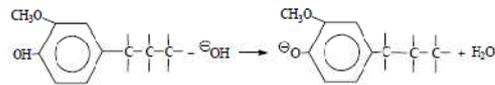
Sumber	Lignin	Selulosa	Hemiselulos a	Pentosa	Silika	Lainnya
Arora, 1976	13	40	29		2	
Brady, 2007	18	45		32		5
Samsuri, 2007	24,2	52,7	20			
Bon, 2007	21	37	28			
Lacey, 1974	13 - 22	26 - 34	17 - 23	23 – 33		

Beberapa sifat-sifat lignin adalah tidak larut dalam air, berat molekul berkisar antara 2000-15.000, molekul lignin mengandung gugus hidroksil, metoksil dan karboksil dan bila didegradasi oleh basa akan membentuk turunan benzena. Lignin yang kemudian akan menjadi Lignosulfonat merupakan turunan lignin yang mengandung sulfonat yang memiliki gugus hidrofil (gugus sulfonat, fenil hidroksil, dan alkohol hidroksil) dan gugus hidrofob (rantai karbon) sehingga termasuk ke dalam kelompok surfaktan anionik. Perkiraan struktur monomer lignin secara sederhana dapat dilihat pada Gambar 1 dibawah ini.



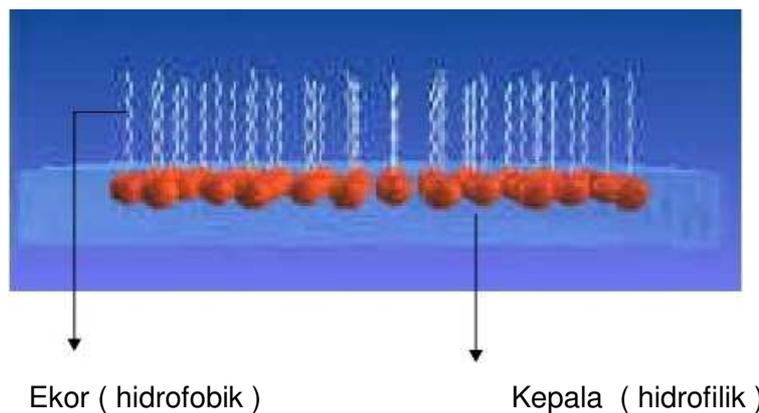
Gambar 1. Perkiraan struktur monomer lignin (Areskog, 2011)

Lignin ampas tebu dapat diperoleh dengan proses isolasi lignin, yang akan memisahkan lignin dari serbuk ampas tebu. Lignin dalam ampas tebu dapat dipisahkan dengan proses hidrolisis menggunakan katalis NaOH. Metoda isolasi lignin (hidrolisis) dapat melakukan presitasi lignin dengan asam, sehingga menghasilkan lignin asam seperti yang tampak pada gambar dibawah ini. Pada umumnya dilakukan dengan menggunakan asam sulfat atau asam khlorida. Lignin tidak akan larut dalam air dan akan mengendap. Padatan yang dihasilkan dapat dipisahkan dengan melakukan penyaringan.



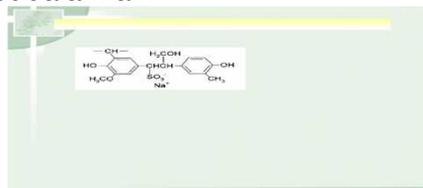
Gambar 2. Reaksi lignin dan NaOH dalam proses delignifikas(Heradewi, 2007)

Gugus sulfonate pada lignosulfonate merupakan gugus hidrofilik sehingga meyebabkan lignosulfonate mempunyai struktur amphipatik (surfaktan). Sulfonate dapat diketahui dengan rumus umum $R-SO_3Na$ yang merupakan penyederhanaan dari sulfat $R-O-SO_3Na$ (T.Fujimoto, 1985). R adalah gugusan atom-atom karbon aromatic $C_8 - C_{22}$ yang merupakan gugus hidrofil sedangkan gugus hidrofof terdiri dari karboksilat, sulfonat, fosfat atau asam yang lainnya. Surfaktan Natrium Lignosulfonat termasuk dalam surfaktan anionik karena memiliki gugus sulfonat dan garamnya ($-NaSO_3^-$) yang merupakan anion (kepala) dan gugus hidrokarbon merupakan ekor.



Gambar 3. Gugus Hidrofil Dan Hidrofob Surfaktan (Erliza Hambali, 2008)

Struktur inilah yang menyebabkan meningkatnya sifat hidrofilitas Natrium Lignosulfonat (NaLS) menjadi mudah larut dalam air.



Gambar 4. Struktur Lignosulfonate (Mira Rivai, 2008)

Metodologi Penelitian

Bahan dan Alat

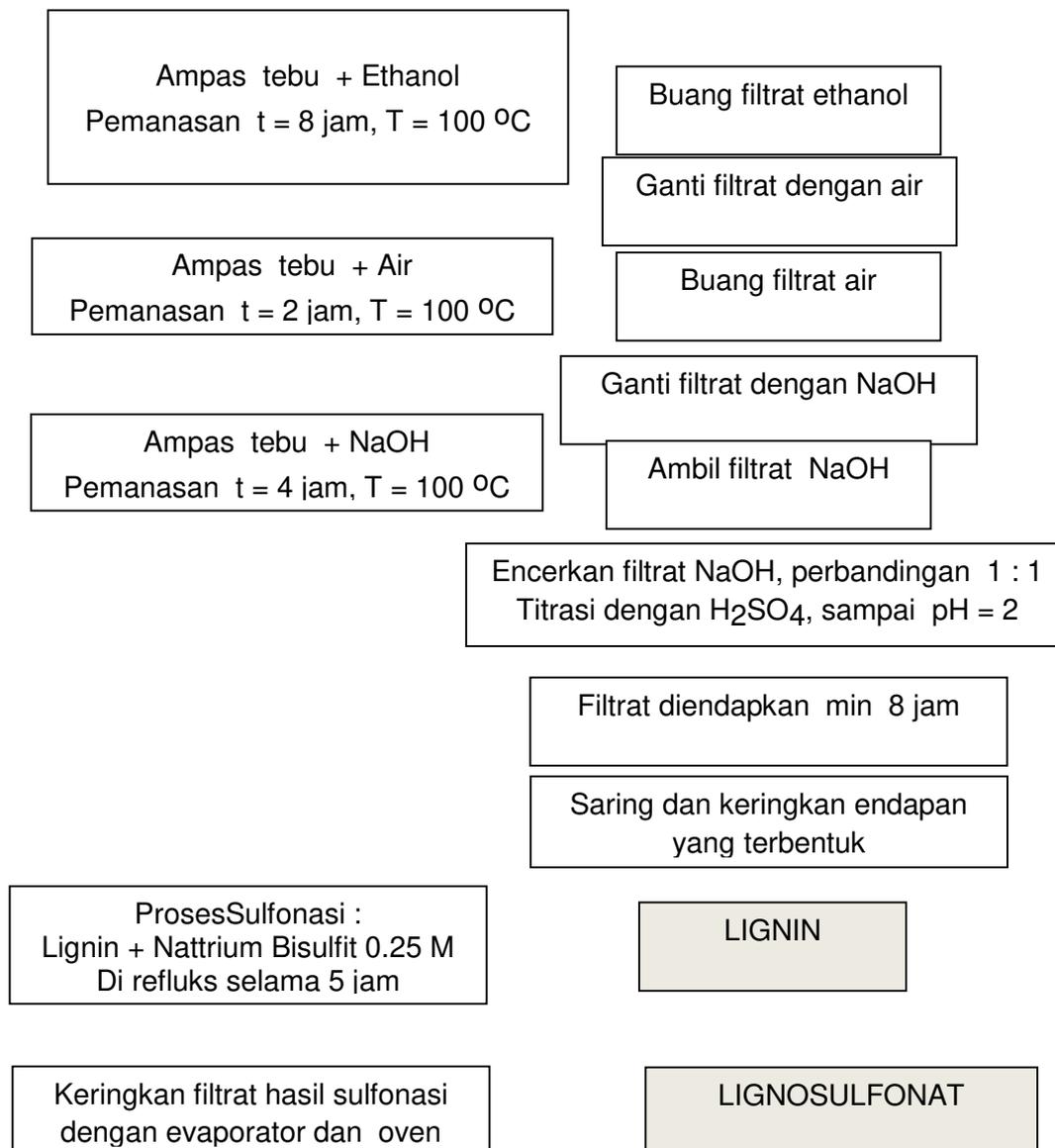
Bahan yang digunakan adalah ampas tebu yang berasal dari pabrik gula, dimana ampas tebu yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai kandungan lignin berkisar antara 10,37% - 29,46% (Balai Besar Pulp & Kertas, 2013). Ampas tebu dari pabrik gula

sebelumnya diayak kasar kemudian dioven agar benar-benar kering. Kemudian ampas tebu yang sudah dioven tersebut diayak kembali dengan sieve shaker untuk mendapatkan ukuran serbuk ampas tebu dengan mesh tertentu. Bahan pengisolasi lignin adalah etanol, air, asam sulfat (H_2SO_4) dan natrium hidroksida (NaOH). Sedangkan untuk proses sulfonasi lignin menggunakan natrium bisulfit ($NaHSO_3$). Peralatan yang digunakan adalah *sieve shaker* (pengayak), rangkaian reflux (labu leher 3 dan kondensor), *magnetic stirrer*, *hot plate*, kertas saring dan oven.

Proses isolasi lignin

Metode A.

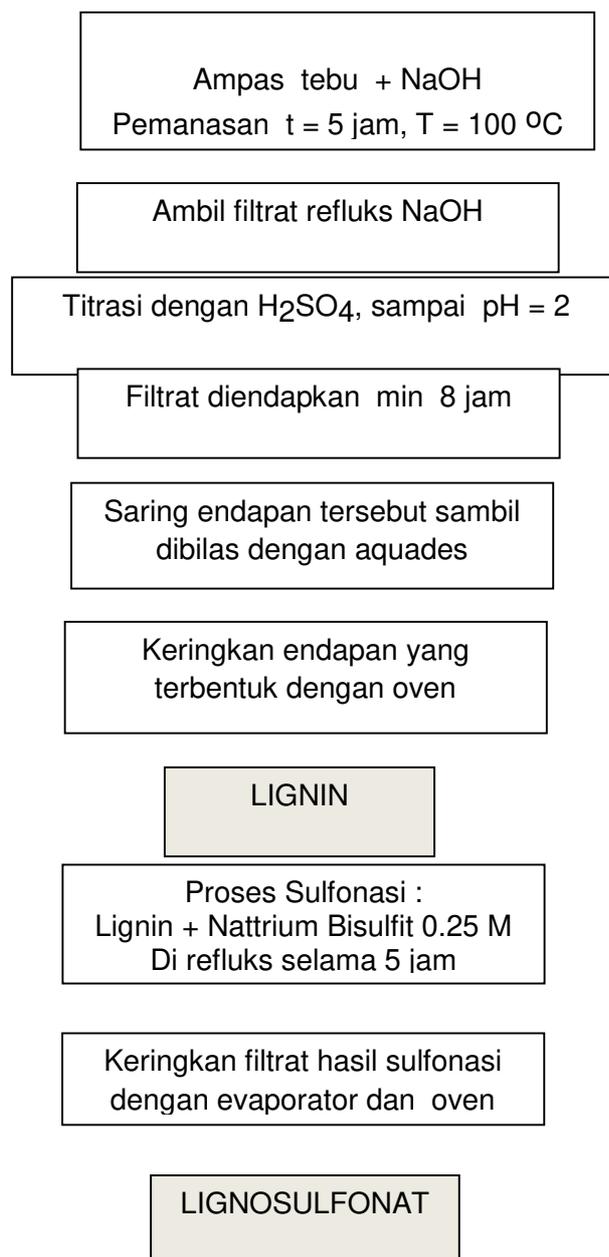
Ampas tebu yang telah diayak dengan *sieve shaker* dimasukkan ke dalam labu leher 3 dan direfluks dengan dengan 3 jenis larutan yaitu etanol selama 8 jam, air selama 2 jam dan selanjutnya larutan natrium hidroksida selama 4 jam. Hasil refluks NaOH tersebut kemudian disaring dan diencerkan dengan aquades pada perbandingan 1 : 1 kemudian dinetralkan dengan titrasi asam sulfat pekat (H_2SO_4 98%) hingga pH=2 , didiamkan minimal 8 jam hingga muncul endapan. Endapan yang dihasilkan kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C. Endapan yang diperoleh ini adalah lignin hasil isolasi dari ampas tebu tersebut.



Gambar 5. Skema Isolasi Lignin Dan Sulfonasi (Metode A)

Metode B.

Ampas tebu yang telah diayak tersebut dimasukkan ke dalam labu leher 3 dan direfluks langsung dalam larutan natrium hidroksida pada konsentrasi 2 % selama 5 jam. Hasil refluks NaOH tersebut kemudian disaring, diencerkan dan dinetralkan dengan titrasi asam sulfat pekat (H_2SO_4 98%) hingga pH=2 dan didiamkan minimal 8 jam hingga muncul endapan, disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C. Endapan yang diperoleh ini adalah lignin hasil isolasi dari ampas tebu tersebut.



Gambar 6. Skema Isolasi Lignin Dan Sulfonasi Surfaktan (Metode B)

Produk lignin yang dihasilkan beserta lignin komersial (dari Aldrich dan Kraft) kemudian dikarakterisasi strukturnya dengan pengukuran spektrofotometri FTIR (Fourier Transform Infra Red). Pengujian dengan spektrofotometri FTIR ini bertujuan untuk menganalisis gugus fungsi yang terkandung dalam lignin hasil hidrolisis tersebut. Berikut skema proses

pemisahan lignin dari ampas tebu. Demikian juga untuk produk lignosulfonat yang dihasilkan, juga dilakukan uji dengan spektrofotometri FTIR dan dibandingkan hasilnya dengan produk standar komersial yang telah ada.

Hasil dan Pembahasan

Lignin hasil delignifikasi ini kemudian dibandingkan dengan lignin standar dan lignin komersial yang sudah dipergunakan yaitu produk Aldrich dan Kraft. Berdasarkan analisis identifikasi puncak-puncak khas pada spektrum FTIR ternyata lignin hasil isolasi dari ampas tebu mempunyai beberapa kesamaan gugus fungsi dengan lignin komersial standar dari Aldrich dan Kraft. Beberapa puncak khas tersebut diantaranya adalah gugus ulur $-CH-$ alifatik dan aromatik dengan bilangan gelombang sekitar 2900 cm^{-1} . Spektrum IR hasil isolasi dari ampas tebu mempunyai puncak khas serapan ulur $-CH-$ alifatik dan aromatik pada bilangan gelombang $2919,7\text{ cm}^{-1}$, sedangkan serapan puncak khas yang sama lignin komersial Aldrich dan lignin komersial Kraft pada bilangan gelombang $2930,17\text{ cm}^{-1}$ dan $2926,01\text{ cm}^{-1}$. Puncak serapan IR ulur untuk gugus fungsi $-C=C-$ arena dengan bilangan gelombang antara $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$, terdapat pada spektrum IR lignin ampas tebu pada bilangan gelombang $1511,92\text{ cm}^{-1}$, dan muncul spektrum IR lignin Aldrich pada $1599,14\text{ cm}^{-1}$ dan lignin Kraft pada $1614,42\text{ cm}^{-1}$. Puncak serapan IR untuk gugus fungsi ulur O-H fenolik dengan bilangan gelombang $3200 - 3550\text{ cm}^{-1}$, ditemukan pada spektrum IR lignin ampas tebu pada bilangan gelombang $3405,67\text{ cm}^{-1}$, spektrum IR lignin Aldrich pada $3436,62\text{ cm}^{-1}$ dan lignin Kraft pada 3414 cm^{-1} . Dengan demikian berdasarkan spektrum FTIR lignin ampas tebu memiliki kesesuaian dengan lignin komersial produk Aldrich dan Kraft, terutama untuk puncak-puncak serapan khas fungsi ulur $-CH-$ alifatik dan aromatik, serapan vibrasi ulur $-C=C-$ arena dan serapan vibrasi ulur O-H fenolik.

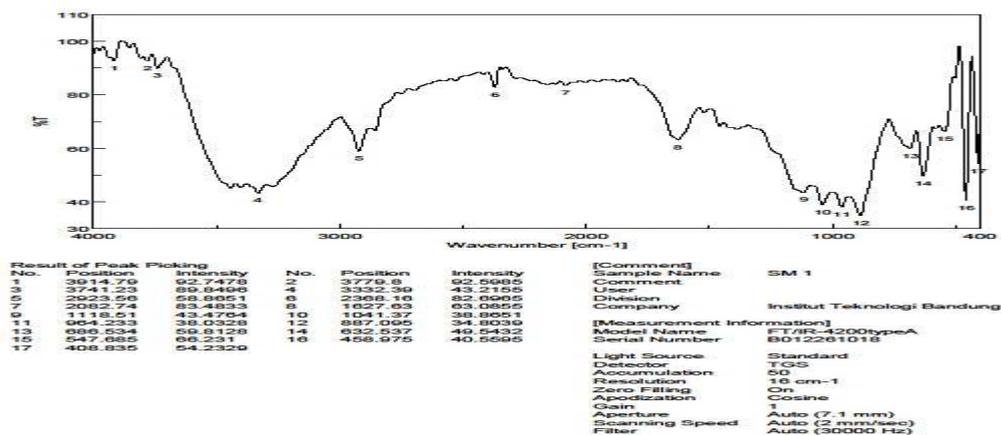
Tabel 2. Perbandingan Spektrum Panjang Gelombang Lignin Ampas Tebu Dengan Lignin Standar Aldrich dan Kraft

No.	Indikator komponen lignin	Panjang gelombang cm^{-1}				
		Standar	Lignin Ampas Tebu Metoda A	Lignin Ampas Tebu Metoda B	Aldrich	Kraft
1..	Gugus fungsi Fenolik O-H	3200- 3550	3405,67	3400	3436,62	3414
2.	Gugus Ulur Alifatik $-CH-$ dan aromatic	2900	2919,7	2910	2930,17	2926,01
3.	Keton $C=O$	1400-1450	-	1450	1444,68	1460.89
4.	Gugus fungsi Arena $-C=C-$	150 - 1600	1511,92	-	1599,14	1614,42
4.	Amine $C-N$	1000-1250	-	1100	-	-
5.	Alkyl $C-H$	600 - 700	-	650	-	-

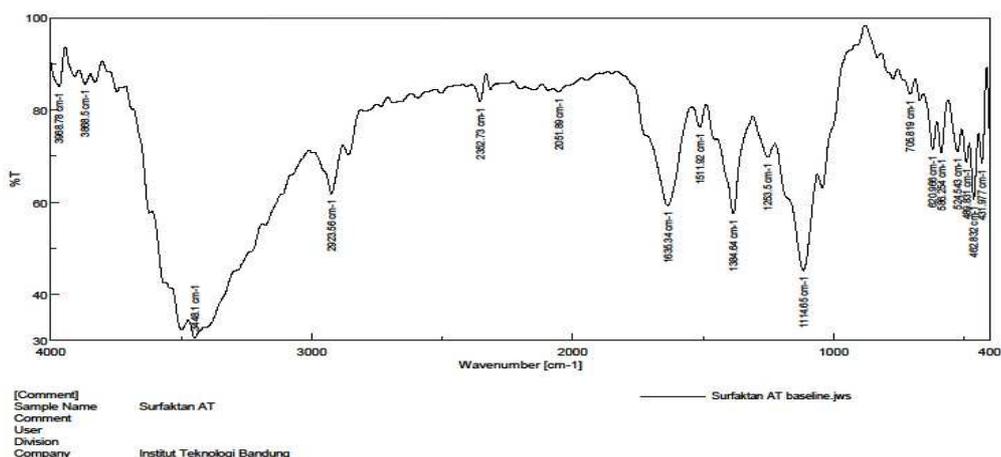
Untuk hasil uji spektrofotometri yang dilakukan terhadap surfaktan metoda A dan Metoda B dapat dilihat pada tabel berikut. Secara keseluruhan terlihat puncak serapan yang muncul adalah untuk beberapa komponen seperti pada tabel berikut.

Tabel 3. Hasil FTIR Surfaktan Ampas Tebu

No.	Komponen	Panjang Gelombang (Cm ⁻¹)			
		Standar (Patricia)	Standar(Aldrich)	Surf. NaLS AT (Metoda A)	Surf.NaLS AT (Metoda B)
1.	Alkena C=C	1630 - 1680	1608.34	-	1635.34
2.	Sulfate S=O	1350	1365	-	1384.64
3.	Carbolylic Acids C=O	1000 – 1300	1187.94	1141.55	1114.65
4.	Ester S-OR	500 -540	499.831	-	462.832

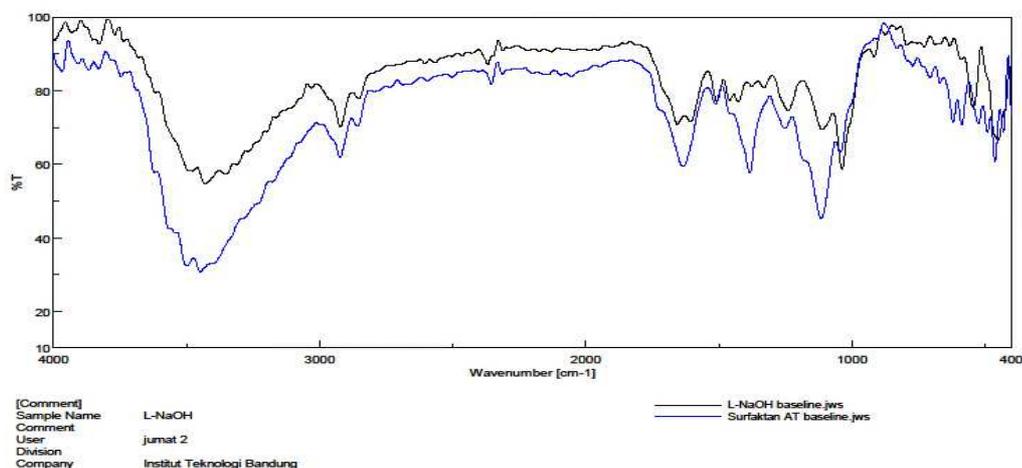


Gambar 7. Surfaktan NaLS Ampas Tebu (Metode A)



Gambar 8. Surfaktan NaLS Ampas Tebu (Metode B)

Dari hasil infra red, spectrum panjang gelombang yang terbaca beberapa pergeseran puncak serapan yaitu terutama adalah munculnya puncak serapan Sulfat pada panjang gelombang 1384.64 dimana sulfat mempunyai range serapan panjang gelombang 1350 – 1450. Munculnya puncak serapan ini menandakan bahwa hasil sulfonasi lignin benar telah membentuk komponen sulfonat, sehingga dapat disebut hasilnya sebagai Surfaktan LignoSulfonat. Pada gambar berikut, tampak jelas adanya peredaan antara hasil FTIR lignin dan surfaktannya, dimana pada garis kurva yang berwarna biru, sebagai kurva FTIR Surfaktan, terjadi pergeseran puncak serapan yang terjadi yaitu terutama pada panjang gelombang 1635.34 cm^{-1} , sebagai fungsi gugus Alkena, panjang gelombang 1384.64 cm^{-1} sebagai fungsi gugus Sulfat, panjang gelombang 1114.65 cm^{-1} sebagai fungsi gugus Carbocyclic Acids dan panjang gelombang 462.832 cm^{-1} sebagai gugus fungsi Ester.



Gambar 9. Overlay Lignin – Surfaktan AT (Metode B)

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan percobaan yang telah dilakukan, hasil uji FTIR dapat digunakan dalam mengevaluasi hasil produk proses isolasi lignin dan proses sulfonasi surfaktan dengan beberapa hal yang dapat diambil sebagai kesimpulan yaitu :

1. Komponen pembentuk surfaktan lignosulfonat dapat diketahui dari uji FTIR terhadap sampel surfaktan met. A dan met. B dan dapat menentukan hasil terbaik dari beberapa alternatif langkah percobaan yang telah dilakukan dengan mengevaluasi komponen yang terbentuk .
2. Pembilasan endapan lignin dengan aquades perlu dilakukan bersamaan dengan penyaringan endapan tersebut, karena aquades akan melarutkan sisa glukosa yang masih tertinggal pada lignin .
3. Lignin yang lebih murni, terbebas dari glukosa dan selulosa akan menghasilkan produk sulfonat yang lebih baik pada proses sulfonasi.
4. Metoda B lebih sederhana dan lebih cepat dilakukan karena tahapannya hanya dengan refluks menggunakan NaOH saja, tidak lagi menggunakan ethanol maupun aquades dalam proses refluks nya.

Ucapan Terima kasih

Penelitian ini difasilitasi oleh Ogrindo ITB, Universitas Trisakti dan Dana Riset Desentralisasi ITB 2014 dan Dana Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi 2015 Dikti. Terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini. Terima kasih juga kepada Panitia Seminar Nasional Cendekiawan Ke 2 Usakti atas kerjasamanya sehingga makalah ini dapat disajikan .

Daftar pustaka

- Amri, A., Zulfansyah, Iwan, M., Suryani, R., 2008 , *Pembuatan Sodium Lignosulfonat Dengan Metode Sulfonasi Langsung Biomasa Pelempah Sawit*, Jurusan Teknik Kimia, FT Universitas Riau, *Jurnal Sains dan Teknologi*, 8(2), 61 - 69.
- Areskog, D., 2011, *Structural Modification of Lignosulfonate*, KTH Royal Institut of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Stockholm
- Arora A, Nain L, Gupta JK,. 2005, Solid-state fermentation of wood residues by *Streptomyces griseus* B1, a soil isolate, and solubilisation of lignins. *World J Microbiol Biotechnol.*;21:303–308. doi: 10.1007/s11274-004-3827-3
- Bon, EPS, Ferrara, MA., 2007, Bioetanol Production via Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Biomass, FAO Seminar on The Role of Agricultural Biotechnologies for Production of Bioenergy in Developing Countries, Rome
- Brady, J.W., Himmel, M.E., Ding, S.H., Johnson, D.K., Adney, W.S., Nimlos, M.R., dan Foust, T.D., 2007, Biomass Recalcitrance Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production. *Science* 315: 804 – 807
- Hepi, A.P, Enggar, H.T., dan Iskandar, L., 2009 , *Studi Awal Mengenai Pembuatan Surfaktan Dari Ampas Tebu*, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang
- Heradewi, 2007, *Isolasi Lignin lindi Hitam dari Pemasakan Organosolv Serat Tandan Kosong Kelapa Sawit*, Tesis Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor
- Husin, A.A., 2007, *Pemanfaatan Limbah untuk Bahan Bangunan*, (http://www.kimpraswil.go.id/balitbang/puskim/homepage20Modul202003/modulc1/MAKALAH20C1_3.pdf, diakses tanggal 26 Maret 2013
- Ismiyati, Suryani, A., Mangunwijaya, D., Machfud dan Hambali, E., 2008, Pembuatan Natrium Lignosulfonat Berbahan Dasar Lignin Isolat Tandan Kosong Kelapa Sawit : Identifikasi Dan Uji Kenerjanya Sebagai Bahan Pendispersi, *J. Tek. Ind. Pert* Vol 19(1), 25-29.
- Lacey, 1974, Moulding of Sugar Cane Bagasse, *Annals of Applied Biology*, 76(1) pp 63 – 76.
- Rivai, M., 2008 : Analisa Kinerja Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES) Ramah Lingkungan Dari CPO, CJO dan CNO, *Pusat Penelitian Surfaktan dan Bioenergi*, IPB
- Rivai, M., Irawadi T.T., Suryani, A., Setyaningsih, D., 2011 : Penentuan Kondisi Proses Produksi Surfaktan MES Untuk Aplikasi EOR Pada Batuan Karbonat, *Agrointek*, I, 45 - 52

- Samsuri, 2007, Jurnal Pembuatan Selulosa Bagas Untuk Produksi Etanol Melalui Sakarifikasi dan Fermentasi Serentak Dengan Enzym Xylanase, *Makarta Teknologi*, 11
- Setiati, R., Wahyuningrum D., Siregar S., Marhaendrajana T., 2015 , Studi Laboratorium Pengolahan Ampas Tebu Menjadi Lignin Sebagai Bahan Baku Surfaktan, Prosiding SNITI Samosir.
- Setiati,R., Wahyuningrum,D., Siregar S., Marhaendrajana T., 2015, Optimasi Pemisahan Lignin Ampas Tebu Dengan Menggunakan Natrium Hidroksida, Seminar Nasional Penelitian dan Pengabdian Masyarakat SNaPP, Sains dan Teknologi, Unisba.
- Setiati,R., Wahyuningrum,D., Siregar S., Marhaendrajana T., 2015, Laboratory Optimization Study Of Sulfonation Reaction Towards Lignin Isolated From Bagasse , International Conference on Mathematics, Science and Educations, Universitas Mataram, Lombok
- Suryani, A & Hambali, E., 2004 ; Proses Produksi surfaktan MES dari metil ester minyak inti sawit dan aplikasinya pada deterjen. *Prosiding SNTPK VI 2004 UI*, Jakarta