

PENGARUH NISBAH PEREAKSI (LIGNIN EUCALYPTUS – NATRIUM BISULFIT) DAN pH AWAL REAKSI SULFONASI TERHADAP KARAKTERISTIK NATRIUM LIGNOSULFONAT

THE INFLUENCE OF REACTANT RATIO (EUCALYPTUS LIGNIN – SODIUM BISULFITE) AND INITIAL pH TOWARDS CHARACTERISTICS OF SODIUM LIGNOSULFONATE

Gustini Syahbirin<sup>1</sup>, Abdul Aziz Darwis<sup>2</sup>, Ani Suryani<sup>2</sup>, Wasrin Syafii<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Mahasiswa S3 Program Studi Teknologi Industri Pertanian, SPs – Institut Pertanian Bogor  
E-mail : [gsvahbirin@yahoo.com](mailto:gsvahbirin@yahoo.com)

<sup>2</sup>Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian – Institut Pertanian Bogor

<sup>3</sup>Departemen Hasil Hutan, Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor

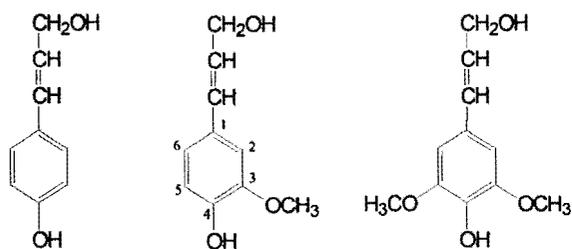
ABSTRACT

*Eucalyptus lignin was isolated from kraft black liquor through by acidification using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sulfonation of eucalyptus lignin produced sodium lignosulfonate (SLS) which can be used as dispersants, and emulsifier. In this research, sulfonation was carried out towards lignin with mass ratio of eucalyptus lignin-NaHSO<sub>3</sub> (b/b) of 1:0.4, 1:0.5, and 1:0.6, and initial pH of 5, 6, 7, 8. Studies on the effect of various ratio of eucalyptus lignin versus NaHSO<sub>3</sub> (1 based on w/w) and initial pH of 5,6, and 7 for the sulfonation reaction showed an increasing yield and improved purity of SLS obtained. However, no significant result was observed on the application of initial pH 7 and 8 toward increasing of SLS yield and purity. The highest SLS yield of 83.8% with purity of 82.9% was obtained under condition of initial pH at 7 and the mass ratio of eucalyptus lignin over NaHSO<sub>3</sub> was 1:0.5. The resulted SLS was light brown, water soluble, with pH level between 6.3 and 7.24, and released sulfur-like odor.*

*Keywords: lignin, kraft black liquor, sodium lignosulfonate.*

PENDAHULUAN

Lignin adalah senyawa organik polimer yang banyak dan penting dalam dunia tumbuhan selain selulosa. Struktur lignin sangat beraneka ragam tergantung dari jenis tanamannya. Lignin merupakan komponen terbesar yang terdapat dalam larutan lindi hitam. Secara umum polimer lignin disusun oleh unit-unit fenil propana yaitu *p*-kumaril alkohol, koniferil alkohol, dan sinapil alkohol (Gambar 1) yang merupakan senyawa induk (prazat) dari lignin (Davin dan Lewis, 2005).



Gambar 1. Struktur (1) *p*-kumaril alkohol (unit *p*-hidroksifenil), (2) koniferil alkohol (unit guaiasil), (3) sinapil alkohol (unit siringil) (Davin dan Lewis, 2005)

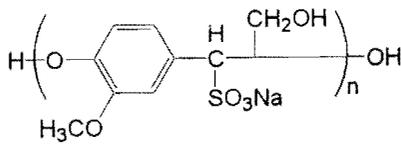
Berdasarkan komposisi unit strukturalnya, lignin diklasifikasikan kedalam beberapa tipe. Lignin pada *softwood* (kayu daun jarum) atau disebut lignin guaiasil atau G lignin sebagian besar disusun oleh unit guaiasil (sekitar 90%) dan *p*-kumaril alkohol (sekitar 10%). Lignin pada *hardwood* (kayu daun lebar) atau disebut lignin guaiasil siringil atau G-S lignin disusun oleh unit guaiasil dan siringil dengan perbandingan tertentu, tergantung dari jenis kayu, umur kayu, tempat tumbuh dan iklim (Davin dan Lewis, 2005).

Lindi hitam (*black liquor*) merupakan larutan sisa pemasak yang berasal dari pabrik pulp dengan proses kimia. Larutan ini sebagian besar mengandung lignin, dan sisanya terdiri atas asam asetat, asam format, asam-asam lemak serta sebagian kecil senyawa ekstraktif. Kandungan lignin pada lindi hitam dapat mencapai 12–46% (Brongers & Mierzwa, 2005; Sjöström, 1995).

Sebagai bahan mentah, penggunaan lignin di Indonesia masih sangat terbatas, padahal potensi yang didapat dari lindi hitam pada pabrik pulp cukup besar. Menurut Asosiasi Pulp dan Kertas Indonesia (APKI), produksi pulp di Indonesia tahun 2008 diperkirakan mencapai 7,9 juta ton per tahun ([www.kabarindonesia.com](http://www.kabarindonesia.com)). Diperkirakan dari produksi pulp tersebut, akan diperoleh lignin dari lindi hitam sekitar 3,16 juta ton per tahun. Pada umumnya pengolahan lindi hitam di dalam industri pulp berorientasi pada upaya pemanfaatan kembali bahan kimia pemasak yang terkandung di dalamnya, sedangkan seluruh senyawa organik dalam lindi hitam dimanfaatkan sebagai bahan bakar untuk menghasilkan uap air (*steam*) pada keperluan proses pabrik dan pembangkit listrik (Rudatin, 1989).

Salah satu pemanfaatan lignin ialah dapat dimodifikasi menjadi lignosulfonat. Lignosulfonat dapat berupa natrium lignosulfonat, amonium lignosulfonat, kalsium lignosulfonat, dan zink lignosulfonat. Penggunaan lignosulfonat sangat beragam, diantaranya sebagai bahan pendispersi pada berbagai sistem dispersi partikel (misalnya pasta gipsum dan pasta semen), sebagai bahan emusifiter dan pendispersi pada proses *recovery* dalam industri pengeboran minyak, sebagai bahan perekat dalam industri keramik, sebagai bahan pendispersi zart warna dalam industri tekstil (Gargulak & Lebo, 2000).

Natrium lignosulfonat (NLS) dapat disintesis dari lignin dengan reaksi sulfonasi. Reaksi sulfonasi merupakan reaksi yang melibatkan pemasukan gugus sulfonat ke dalam lignin. Proses sulfonasi pada lignin bertujuan untuk mengubah sifat hidrofilitas dari lignin yang tidak larut dalam air dengan memasukkan gugus sulfonat yang lebih polar dari gugus hidroksil, sehingga akan meningkatkan sifat hidrofilitasnya dan menjadikan lignosulfonat. NLS (Gambar 2) termasuk surfaktan anionik, karena memiliki gugus sulfonat dan garamnya ( $-\text{NaSO}_3$ ) yang merupakan anion (kepala) dan gugus hidrokarbon merupakan ekor. Struktur NLS inilah yang menyebabkan meningkatnya sifat hidrofilitas natrium lignosulfonat (NLS) sehingga mudah larut dalam air, dengan demikian penggunaan NLS menjadi luas (Collepari, 2005).



Gambar 2. Struktur natrium lignosulfonat (Collepari, 2005)

Pemilihan proses sulfonasi tergantung pada banyak faktor, diantaranya yaitu nisbah lignin dan agen sulfonasi, suhu reaksi, waktu atau lama reaksi, pH (Foster 1997, Kamoun dan Châabouni 2000). Beberapa penelitian mengenai proses pembuatan natrium lignosulfonat dari lignin sudah dilakukan oleh Dilling *et al.* (1990), Syahmani (2001) dan Kamoun *et al.* (2003), akan tetapi lignin yang digunakan sebagai bahan baku berasal dari jenis kayu dan non kayu, agen sulfonasi dan kondisi sulfonasi yang berbeda. Diketahui bahwa struktur lignin berbeda tergantung dari jenis tanamannya. Dilling *et al.* (1990) melakukan sulfonasi lignin dari kayu pinus (*Gymnosperm*) dengan senyawa natrium sulfit dan natrium bisulfit. Nisbah pereaksi sulfit yang digunakan yaitu sekitar 2,5 – 3,5 mol per 1000 g lignin. Proses sulfonasi lignin dilakukan dengan variasi pada pH awal reaksi 6 – 7, suhu berkisar dari 80 °C – 100 °C, selama waktu 4 – 8 jam. Produk yang dihasilkan digunakan sebagai pendispersi dalam komposisi warna dan karbon hitam. Syahmani (2001) melakukan sulfonasi lignin yang diisolasi dari tandan kosong kelapa sawit. Sulfonasi dilakukan terhadap 1 gram lignin dengan 37% natrium bisulfit, pada pH 5, suhu 100 °C selama 4 jam. Pada tahun 2003, Kamoun *et al.* melakukan sulfonasi lignin yang berasal dari lindi hitam industri pulp berbahan baku *esparto* (sejenis rerumputan). Sulfonasi lignin melalui campuran natrium sulfit dan formaldehida dengan nisbah mol (0,6 : 0,8), pH awal reaksi berkisar dari 7 – 9, pada suhu sulfonasi 130 – 160 °C selama 6 jam. Konsentrasi sulfit yang digunakan berkisar antara 20 – 50% dari bobot lignin. Berdasarkan penjelasan di atas maka perlu dilakukan penelitian pengaruh proses sulfonasi lignin eucalyptus pabrik pulp terhadap rendemen dan kemurnian natrium lignosulfonat.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh nisbah pereaksi (lignin eucalyptus - natrium bisulfit) dan pH awal reaksi sulfonasi terhadap rendemen dan kemurnian natrium lignosulfonat

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan Alat

Bahan lindi hitam yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dari pabrik pulp (PT Toba Pulp Lestari, Sumatera Utara - Indonesia) proses kraft dengan bahan baku kayu Eucalyptus. Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH,  $\text{NaHSO}_3$ , akuades, metanol teknis, kertas pH, HCl, kertas saring, dan bahan-bahan kimia untuk analisis, natrium lignosulfonat (NLS) standar berasal dari Aldrich. NLS komersial diperoleh dari PT FOSROC Indonesia.

Peralatan yang digunakan adalah alat-alat kaca laboratorium, cawan porselen, neraca analitik, mortar, pengaduk, oven, penangas air, pendingin tegak, alat sentrifugasi merk International Equipment Company, seperangkat alat sulfonasi, alat pemanas, seperangkat alat distilasi, corong Büchner, desikator, piknometer, pH-meter. Spektrofotometer UV-Vis Shimadzu PHarmaspec 1700.

### Penyiapan Bahan Lignin

*Isolasi Lignin Eucalyptus dari Lindi Hitam Pabrik Pulp* (Kim *et al.*, 1987)

Proses isolasi lignin Eucalyptus dari lindi hitam dilakukan dengan metode isolasi yang dikembangkan oleh Kim *et al.* (1987). Lindi hitam terlebih dahulu disaring, kemudian sebanyak 200 ml filtrat dimasukkan ke dalam Erlenmeyer dan diendapkan dengan menambahkan secara perlahan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20% sampai pH 2. Endapan lignin dipisahkan dari lindi hitam yang telah diasamkan dengan sentrifus. Tingkat kemurnian lignin ditingkatkan dengan cara melarutkannya kembali dengan menambahkan NaOH 1 N, kemudian endapan yang tertinggal disaring dengan kertas saring. Filtrat merupakan larutan lignin dengan tingkat kemurnian yang lebih tinggi. Larutan lignin ini kemudian diendapkan kembali dengan cara penambahan secara perlahan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20% sampai pH 2 (seperti pada proses pengendapan pertama). Lignin dicuci dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 N kemudian dengan akuades. Setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C berulang kali, ditimbang sampai diperoleh isolat lignin dengan berat konstan.

### Kajian Pengaruh Nisbah Pereaksi (Lignin Eucalyptus – Natrium bisulfit) dan pH Awal Reaksi Sulfonasi Terhadap Karakteristik Natrium Lignosulfonat

#### Rancangan Percobaan Sulfonasi Lignin

Model rancangan percobaan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Rancangan Acak Lengkap Faktorial yang melibatkan dua faktor dengan dua kali ulangan. Faktor pertama adalah

nisbah lignin eucalyptus : NaHSO<sub>3</sub> (b/b) (3 taraf) yaitu 1:0.4; 1:0.5, dan 1:0.6, serta empat taraf pH awal reaksi yaitu pH: 5, 6, 7 dan 8 dengan dua kali ulangan.

#### Proses Sulfonasi Lignin Eucalyptus

Proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) dilakukan dengan memodifikasi metode Dilling *et al.* (1990), dan Kamoun *et al.* (2003). Sebanyak 5 g isolat lignin dicampurkan dengan NaHSO<sub>3</sub> dengan nisbah lignin : NaHSO<sub>3</sub> (b/b) yaitu (1:0,4; 1:0,5; dan 1:0,6), lalu disuspensikan dalam 150 ml air. Lignin disuspensikan dalam labu bulat leher tiga ukuran 500 ml menggunakan *magnetic stirrer*. Kemudian campuran lignin dan NaHSO<sub>3</sub> ditetapkan pada pH awal 5, 6, 7 dan 8 sesuai perlakuan, dengan cara menambahkan NaOH 20%. Campuran selanjutnya direfluks selama 4 jam, pada suhu 95 °C sambil dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirrer* agar campuran reaksi sempurna. Hasil refluks didestilasi pada suhu 100 °C untuk mengurangi volume air. Larutan yang telah pekat disaring dengan corong Büchner untuk memisahkan sisa lignin yang tidak bereaksi. Filtrat yang mengandung NLS dan NaHSO<sub>3</sub> (sisa reaksi) ditambahkan metanol sambil dikocok kuat, sehingga natrium bisulfit terendapkan, kemudian disaring dengan corong Büchner untuk memisahkan NaHSO<sub>3</sub>. Metanol yang terdapat dalam filtrat diuapkan dengan *rotary evaporator*. NLS pekat yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C berulang kali, kemudian ditimbang sampai diperoleh NLS dengan bobot konstan. Pencirian NLS yang dilakukan adalah warna, bau, kelarutan dalam air pH, rendemen dan tingkat kemurnian NLS.

#### Karakterisasi Natrium Lignosulfonat

**Pencirian Warna dan bau.** Pencirian warna dan bau dari NLS dilakukan secara visual.

**Uji Kelarutan dalam Air.** Sebanyak 0,5 g NLS dimasukkan ke dalam gelas piala 100 mL. Kemudian ditambahkan air suling mulai dari 10 mL sampai 50 mL. Diamati apakah NLS larut dalam air.

**pH NLS.** Sebanyak 1 g NLS dilarutkan dengan air suling hingga 10 mL dalam gelas piala 25 mL, kemudian ditentukan pH nya alat pH-meter.

**Rendemen NLS.** Bobot molekul monomer lignin diasumsikan dari nisbah S/G yang telah diperoleh yaitu 1,5 atau 3/2, dan ditentukan sebagai berikut:

$$\text{BM dari unit Siringil} = 243 \times 3 = 729$$

$$\text{BM dari unit Guaiasil} = 213 \times 2 = 426$$

$$\frac{\text{BM monomer lignin}}{\text{BM monomer lignin}} = \frac{115}{231 \text{ g/mol}}$$

Asumsi yang sama untuk monomer NLS, maka diperoleh BM monomer NLS = 318,05 g/mol.

$$\begin{aligned} \text{Mol monomer lignin}_{(\text{teoritis})} &= \frac{\text{bobot lignin (g)}}{\text{BM monomer (g/mol)}} \\ &= \frac{5,0006 \text{ g}}{231 \text{ g/mol}} = 0,0216 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{mol NLS}_{(\text{teoritis})} = \text{mol monomer lignin}_{(\text{teoritis})}$$

$$\begin{aligned} \text{Bobot NLS}_{(\text{teoritis})} &= \text{mol NLS}_{(\text{teoritis})} \times \text{BM NLS} \\ &= 0,0216 \text{ mol} \times 318,05 \text{ g/mol} \\ &= 6,8699 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rendemen NLS (\%)} &= \frac{\text{bobot NLS}_{(\text{percobaan})} \text{ (g)}}{\text{bobot NLS}_{(\text{teoritis})} \text{ (g)}} \times 100\% \\ &= \frac{6,1094 \text{ g}}{6,8699 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 88,93\% \end{aligned}$$

**Kemurnian Natrium Lignosulfonat (Wesco Technology, 1995).** Sebanyak 0,1 g NLS dilarutkan dalam 100 ml akuades, kemudian dipipet 5 ml larutan tersebut ke dalam gelas kimia berukuran 250 ml, dan diencerkan sampai 200 ml. pH larutan diatur menjadi 4 dengan penambahan NaOH 0,125 N atau HCl 0,2 N. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu volumetrik 250 ml, dan ditepatkan volumenya dengan akuades. Absorbans larutan diukur relatif terhadap air deionisasi dalam kuvet 1 cm pada 232 nm. Tingkat kemurnian lignosulfonat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\% \text{ Tingkat kemurnian NLS} = \frac{A_{232} \times FP}{\text{faktor} \times g \times 10}$$

Keterangan:

$A_{232}$  = absorbansi yang terukur pada  $\lambda$  232 nm

FP = faktor pengenceran

faktor = faktor NLS (= 35)

g = bobot sampel

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolat lignin merupakan lignin yang diperoleh dari isolasi lindi hitam. Berdasarkan perbedaan kelarutannya, lignin dapat diisolasi dari lindi hitam dengan cara mengendapkannya pada pH 2 menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% (v/v). Pada suasana asam, lignin cenderung melakukan kondensasi sehingga unit-unit penyusun lignin (*p*-kumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol) yang semula larut akan terpolimerisasi membentuk molekul yang lebih besar sehingga bobot molekulnya meningkat, akibatnya lignin akan mengendap (Kim *et al.*, 1987). Lignin hasil isolasi berwarna cokelat tua, tidak berbau, dan tidak larut dalam air. Kandungan lignin berdasarkan padatan total adalah 45,7 (%b/b). Hasil ini tidak jauh berbeda dengan penelitian yang dilakukan Santoso (1995) yaitu sekitar 39,4 – 47,4 (%b/b). Dilain pihak, Sjöström (1995) mengemukakan bahwa kandungan lignin pada lindi hitam dapat mencapai 46% dari total padatan lignin.

### Pengaruh Nisbah Pereaksi (Lignin Eucalyptus – Natrium bisulfit (b/b)) dan pH Awal Reaksi Sulfonasi Terhadap Karakteristik Natrium Lignosulfonat

Lindi hitam dari limbah pabrik pulp kraft tidak mengandung lignosulfonat melainkan mengandung lignin. Oleh karena itu, lignin disulfonasi untuk menghasilkan lignosulfonat. Pada Tabel 1 disajikan ciri NLS hasil sintesis dan NLS Aldrich sebagai pembandingan.

Tabel 1. Karakteristik NLS sintesis dan NLS Aldrich

Pencirian	NLS	NLS*
Warna	Cokelat muda	Cokelat muda
Bau	Sedikit berbau belerang	Sedikit berbau belerang
Uji kelarutan dalam air	Larut sempurna	Larut sempurna
pH (10% larutan)	6,3 – 7,24	7-7,5
Rendemen NLS (%)	51,5 – 83,8	-
Tingkat kemurnian NLS (%)	53,4 - 82,9	80,00

Keterangan: NLS\* = NLS Aldrich

#### Warna dan Bau

Warna dan bau NLS yang diamati adalah hasil sintesis NLS yang mempunyai rendemen dan kemurnian yang paling tinggi, serta dibandingkan dengan NLS Aldrich sebagai pembandingan. NLS yang dihasilkan pada penelitian ini berbentuk serbuk berwarna cokelat yang lebih muda bila dibandingkan lignin dengan warna cokelat tua. Perubahan warna tersebut menunjukkan adanya tambahan gugus sulfonat pada struktur NLS berupa ikatan rangkap, dan juga diperkuat dengan bau belerang dari produk NLS.

#### Kelarutan NLS Dalam Air

NLS yang dihasilkan dapat larut dalam air. Hal ini disebabkan karena senyawa NLS yang terbentuk bersifat polar karena mengandung gugus sulfonat ( $-\text{SO}_3$ ). Ini juga menunjukkan bahwa proses sulfonasi terhadap lignin menjadi senyawa NLS telah berhasil.

#### Derajat Keasaman (pH) NLS

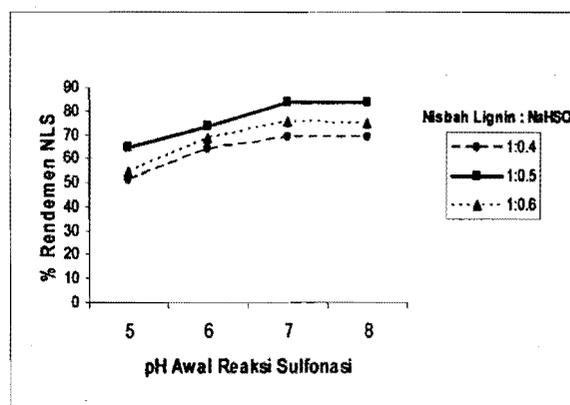
Pengukuran pH bertujuan untuk mengetahui derajat keasaman NLS yang dihasilkan. pH NLS merupakan ukuran jumlah ion hidrogen dalam natrium lignosulfonat yang dihasilkan dari reaksi sulfonasi lignin. Pengaruh nisbah pereaksi lignin :  $\text{NaHSO}_3$  (b/b) (1 : 0,4; 1 : 0,5 dan 1 : 0,6) dan pH awal reaksi (5; 6; 7, dan 8) memberikan pH NLS yaitu berkisar 6,3 – 7,24. Hasil analisis keragaman dengan selang kepercayaan 95% ( $\alpha = 0,05$ ) menunjukkan bahwa pH awal dan nisbah pereaksi lignin- $\text{NaHSO}_3$  tidak berpengaruh terhadap pH NLS.

#### Rendemen Natrium Lignosulfonat (NLS).

Rendemen NLS merupakan salah satu parameter untuk mengetahui jumlah NLS yang

dihasilkan dari reaksi sulfonasi lignin dengan  $\text{NaHSO}_3$ . Hasil rendemen NLS (%) yang diperoleh pada penelitian ini berkisar 51,5 – 83,8% (Tabel 1).

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa ada pengaruh positif antara nisbah lignin -  $\text{NaHSO}_3$  dan pH awal reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS serta interaksinya terhadap rendemen NLS. Hasil uji Duncan setelah analisis keragaman menunjukkan bahwa nisbah lignin :  $\text{NaHSO}_3$  (b/b) (1 : 0,4; 1 : 0,5 dan 1 : 0,6) memberikan hasil yang berbeda nyata terhadap rendemen NLS untuk setiap taraf faktor yang dicobakan. Uji Duncan untuk pengaruh pH awal reaksi sulfonasi yakni pH 5, 6, dan 7 juga memberikan hasil yang berbeda nyata terhadap rendemen NLS, sementara pH 7 dan 8 tidak memberikan hasil yang berbeda nyata terhadap rendemen. Selain itu interaksi antara faktor nisbah pereaksi (lignin :  $\text{NaHSO}_3$ ) dan pH awal reaksi untuk pH awal 5 – 7 memberi pengaruh yang berbeda nyata antar perlakuan yang dicobakan. Hasil ini berbeda nyata dengan interaksi perlakuan lainnya sebagaimana ditunjukkan oleh hasil uji lanjut Duncan. Grafik hubungan antara nisbah lignin- $\text{NaHSO}_3$  dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin terhadap % rendemen NLS dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik hubungan antara nisbah lignin –  $\text{NaHSO}_3$  (b/b) dan pH awal reaksi sulfonasi terhadap persen rendemen NLS

Pada nisbah pereaksi lignin –  $\text{NaHSO}_3$  (1 : 0,4), nilai rendemen NLS yang diperoleh masih rendah yaitu 51,5%, diikuti dengan kenaikan nilai rendemen NLS pada nisbah pereaksi yang lebih tinggi. Nilai rendemen NLS tertinggi yaitu 83,8% terjadi pada nisbah pereaksi 1 : 0,5 yang kemudian diikuti oleh nisbah pereaksi 1 : 0,6 pada posisi kedua, dan terendah diperoleh pada nisbah pereaksi 1 : 0,4. Hal tersebut disebabkan karena dengan meningkatnya nisbah pereaksi, frekuensi terjadinya tumbukan atau interaksi antar lignin dan  $\text{NaHSO}_3$  semakin meningkat, sehingga menyebabkan masuknya gugus sulfonat ( $-\text{SO}_3$ ) dari garamnya mensubstitusi gugus hidroksil ( $-\text{OH}$ ) pada karbon benzenik dari lignin juga semakin sempurna. Menurut Sykes (1989) kecepatan reaksi kimia berkaitan erat dengan frekuensi tumbukan yang terjadi di antara

molekul-molekul dari zat yang bereaksi untuk membentuk produk.

Pada nisbah pereaksi yang tinggi sampai batas nilai tertentu (1 : 0,6) tidak akan mempengaruhi peningkatan rendemen NLS. Hal ini disebabkan karena telah terjadi kejenuhan atau kemampuan masuknya gugus sulfonat menggantikan gugus hidroksil (-OH) pada lignin telah mencapai maksimum.

Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa peningkatan pH awal reaksi sulfonasi lignin melalui penambahan larutan NaOH 20% (dari pH 5 – 7) menyebabkan makin meningkatnya % rendemen NLS, namun pada pH awal sulfonasi 8 tidak terjadi kenaikan % rendemen NLS secara signifikan. Hal ini berlaku untuk semua taraf pH awal yang dicobakan. Semakin tinggi pH reaksi dengan penambahan NaOH akan meningkatkan kelarutan lignin. Lignin bersifat larut dalam larutan alkali, hal ini dikarenakan gugus fenol pada lignin terionisasi menjadi gugus fenolik sehingga lignin lebih sempurna larut (Gratzl dan Chen, 2000, Sjöström, 1995). Kelarutan lignin yang bertambah akan memperbesar luas permukaan lignin yang bereaksi dengan NaHSO<sub>3</sub> dan selanjutnya akan memperbesar peluang terjadinya tumbukan antar molekul, sehingga rendemen NLS bertambah. Sementara perlakuan pH awal 8 pada proses sulfonasi tidak meningkatkan % rendemen NLS secara signifikan, hal ini diduga telah terjadi kondisi optimum dari kelarutan lignin pada pH 7 dalam campuran tersebut, akibatnya peningkatan pH tidak menambah rendemen NLS. Hasil ini sesuai dengan hasil penelitian Dilling *et al.* (1990), yang mendapatkan kondisi optimum pada pH 7 untuk proses sulfonasi lignin kayu pinus.

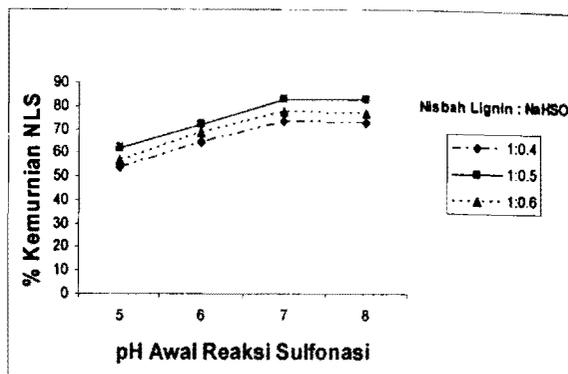
#### Tingkat Kemurnian NLS

Penentuan kemurnian ini dilakukan dengan menggunakan metode Wesco Technology (1995). Alat yang digunakan adalah spektroskopi UV dengan panjang gelombang 232 nm. Pengaruh nisbah pereaksi lignin : NaHSO<sub>3</sub> (1 : 0,4; 1 : 0,5 dan 1 : 0,6) dan pH awal reaksi (5; 6; 7, dan 8) memberikan hasil persen kemurnian NLS yaitu berkisar 53,4 – 82,9% (Tabel 1).

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa nisbah lignin - NaHSO<sub>3</sub> dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin serta interaksi antara nisbah pereaksi dengan pH awal reaksi berpengaruh nyata terhadap tingkat kemurnian NLS. Hasil uji Duncan setelah analisis keragaman menunjukkan bahwa nisbah pereaksi lignin : NaHSO<sub>3</sub> (1 : 0,4; 1 : 0,5 dan 1 : 0,6) memberikan hasil yang berbeda nyata terhadap tingkat kemurnian NLS. Uji Duncan untuk faktor pH awal reaksi sulfonasi yakni pH 5, 6, dan 7 memberikan hasil yang berbeda nyata terhadap tingkat kemurnian, sedangkan pH 8 tidak memberikan hasil yang berbeda nyata dengan pH 7.

Dapat dilihat pada Gambar 4, semakin bertambah nisbah lignin: NaHSO<sub>3</sub> (b/b), akan bertambah tingkat kemurnian produk NLS.

Demikian pula dengan pH awal reaksi, yakni pada pH awal reaksi 5 – 7, tingkat kemurnian NLS semakin tinggi, sedangkan pH awal 8 tidak memperlihatkan kenaikan tingkat kemurnian yang signifikan dengan pH awal 7.



Gambar 4. Grafik hubungan antara nisbah lignin: NaHSO<sub>3</sub> (b/b) dan pH awal reaksi sulfonasi terhadap persen kemurnian NLS

Berdasarkan hasil penelitian ini, menunjukkan bahwa tingkat kemurnian NLS yang diperoleh sejalan dengan rendemen NLS yang dihasilkan (Gambar 3 dan Gambar 4). Bertambah tinggi rendemen NLS yang dihasilkan, kemurnian NLS juga semakin meningkat, hal ini disebabkan sisa pereaksi yaitu lignin dan NaHSO<sub>3</sub> semakin sedikit dalam campuran produk, sebaliknya apabila rendemen NLS yang dihasilkan rendah, diperoleh tingkat kemurnian NLS yang juga rendah karena sisa pereaksi relatif masih banyak. Tidak bertambahnya tingkat kemurnian yang signifikan pada pH awal 8 dan pH awal 7, diperkirakan telah terjadi kondisi optimum proses sulfonasi pada pH 7, sehingga peningkatan pH tidak mempengaruhi tingkat kemurnian NLS. Hasil tersebut dapat dilihat pada Gambar 4. Tingkat kemurnian NLS yang tertinggi diperoleh dari perlakuan nisbah pereaksi 1 : 0,5 dan pH awal 7 yang memiliki nilai 82,9%, sedangkan tingkat kemurnian NLS terendah 53,4% diperoleh dari perlakuan nisbah lignin-NaHSO<sub>3</sub> 1:0,4 pada pH awal 5.

## KESIMPULAN DAN SARAN

### Kesimpulan

Hasil kajian pengaruh nisbah lignin eucalyptus – NaHSO<sub>3</sub> (b/b) (1 : 0,4; 1 : 0,5; dan 1 : 0,6) dan pH awal reaksi sulfonasi 5, 6, dan 7 memberikan pengaruh positif terhadap rendemen dan tingkat kemurnian natrium lignosulfonat (NLS) yang dihasilkan. Sedangkan pengaruh pH awal 7 dan pH awal 8 tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan terhadap rendemen dan kemurnian NLS. Rendemen NLS paling besar yakni 83,8% diperoleh pada kondisi pH awal 7 dan nisbah lignin eucalyptus – NaHSO<sub>3</sub> yaitu 1 : 0,5, dengan tingkat

kemurnian 82,9%. Karakteristik NLS yang dihasilkan, mempunyai warna cokelat muda, larut dalam air, mempunyai pH 6,3 – 7,24 dan sedikit berbau belerang.

#### Saran

Perlu dilakukan penelitian pengaruh nisbah lignin – NaHSO<sub>3</sub> dari jenis kayu lain, yang digunakan sebagai bahan baku pulp, sehingga hasilnya dapat dibandingkan dengan hasil penelitian yang ada.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Brongers M.P.H., A.J. Mierzwa. 2005. Pulp and Paper. CC Technologies Laboratories, In., Dublin, Ohio. [www.corrosioncost.com](http://www.corrosioncost.com) [14 September 2005].
- Collepari M. 2005. Chemical Admixtures Today. *Proceedings of Second International Symposium on Concrete Tecnology for Sustainable February - Development with EmpHasis on Infrastructure*; Ponzano Veneto (Italy), 27 February-3 March 2005. pp. 527-541.
- Davin L.B. dan N.G. Lewis. 2005. Lignin primary structures and dirigent sites. *Current Opinion in Biotechnology* 16:407-415.
- Dilling P., V.R. Loeffler, G. Prazak., K.U. Thomas penemu; Westvaco Corporation. 9 Jan 1990. Production of lignosulfonate additives. US patent 4,892,588.
- Foster N.C. 1997. Sulfonation and Sulfation Processes. The Chemithon Corporation, [www.chemithon.com](http://www.chemithon.com)
- Gargulak J.D. dan S.E. Lebo. 2000. Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives. Oxford University Press. Washington. pp. 304-320.
- Gratzl J.S., dan C.L. Chen. 2000. Chemistry of pulping; lignin reactions. Lignin: Historical, Biological; and Materials Perspectives. American Chemical Society. Wahington. pp. 392-421.
- KabarIndonesia. 2008. Kertasku dari Hutanku. [terhubung berkala] <http://www.kabarindonesia.com>. [30 Okt 2008].
- Kamoun A. dan M. Châabouni. 2000. "Chemometrics" applied to the optimization of the preparation of hydrotropes for detergents starting from BTX fraction of natural gas. *Chemometrics*, 616-625.
- Kamoun A., A. Jelidi, M. Chaabouni. 2003. Evaluation of the performance of sulfonated esparto grass lignin as a plasticizer-water reducer for cement. *Cement and Concrete Research* 33: 995-1003.
- Kim H., M.K. Hill, A.L. Friche. 1987. Preparation of kraft lignin from black liquor. *Tappi Journal* 70 (12): 112-116.
- Mullick A.K. 1997. Waste Materials Used in Concrete. Noyes publications. New Jersey. pp. 352-429.
- Rudatin S. 1989. Potensi dan prospek pemanfaatan lignin dari limbah industri pulp dan kertas di Indonesia. *Berita Selulosa* (25) 1 : 14-17.
- Santoso A. 1995. Pencirian isolatLignin dan upaya menjadikannya sebagai bahan perekat kayu lapis. [Tesis]. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Syahmani 2001. Isolasi, sulfonasi dan asetilasi lignin dari tandan kosong sawit dan studi pengaruhnya terhadap proses pelarutan urea. [Tesis]. Institut Teknologi Bandung. Bandung.
- Sykes P. 1989. A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry.
- Syöström E. 1995. Kimia Kayu, Dasar-dasar Penggunaan. Edisi 2, Sastrohamidjojo, penerjemah; Prawirohatmodjo, penyunting. Gajah Mada University Press. Yogyakarta. Terjemahan dari: *Wood Chemistry*.
- [WTL] Wesco Technologies, Ltd. 1995. Typical Properties of Weschem Ammonium Lignosulfonat, Calcium Lignosulfonate, Sodium Lignosulfonate, Zinc Lignosulfonate, San Clemente, CA. 92674-3880, USA. [terhubung berkala] <http://www.wtl.com/aprops.htm> [12 september 2005].