



Permodelan Ekstraksi Lignin Mentah dari *Black Liquor* dengan Metode Asidifikasi pada pH Rendah

Pasca Giffari Jusuf^{*}, Suryo Purwono, dan Ahmad Tawfiequrahman

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
Jl. Grafika 2, Kampus UGM, Yogyakarta, 55281, Indonesia

*E-mail: pasca.yusuf2@gmail.com

Abstract

Black liquor is a by-product from the cooking process in the paper and pulp industry which consist of an organic polymer lignin. Lignin has abounding uses as a raw material for rife chemical product, including adhesive, surfactant, rubber filler and other products. Acidification is one of the method use to break down lignin from black liquor. In accordance with other studies, it is essential to develop a math modelling precipitation of lignin from black liquor. The objective of this study is creating mathematical modeling to depicting change of liquid level within lean crude lignin and rich crude lignin to depicting change of liquid level within lean crude lignin and rich crude lignin and to find out does lignin concentration play a role in lignin precipitation time (lignin settling velocity).

Keywords: *Crude Lignin, Acid precipitation, Black Liquor, Modelling, Mass transfer*

Pendahuluan

Lignin merupakan salah satu senyawa organik terbanyak didunia. Biasa ditemukan pada tanaman berpembuluh dan berada di sel, dinding sel dan diantara sel-sel (Biermann, 1996). Lignin banyak diperoleh dari industri kayu. Selain terdapat pada tanaman lignin juga ditemukan dari hasil limbah pengolahan industri kertas dan pulp. Pada beberapa tahun terakhir Indonesia memiliki ketersediaan limbah bubur kertas yang melimpah. Menurut Kemenperin (2017) produksi bubur kertas (*pulp*) nasional tahun 2014 sebesar 6,4 juta ton dan diprediksi akan mencapai 8,75 juta ton pada tahun 2017. Tetapi banyaknya limbah yang dihasilkan dari industri pulp dan kertas akan mengandung lignin masih kurang termanfaatkan, sedangkan lignin memiliki berbagai manfaa terhadap kebutuhan industri maupun kehidupan sehari-hari. Salah satu pengolahan yang digunakan dalam pemisahan lignin dari limbah adalah asidifikasi (Pye, 2008).

Black liquor merupakan limbah dari industri kertas. *Black liquor* terdiri dari senyawa anorganik maupun organik dengan kandungan rata-rata lignin sebanyak 37,5% (Niemelä dan Alén, 1999). Kandungan senyawa organik (lignin) memberikan nilai kalor yang tinggi pada *Black Liquor* sehingga memberikan pengaruh pada *recovery boiler* (Wallmo dkk., 2009). Sementara itu, Pye (2008) melaporkan bahwa 99% *black liquor* terbakar habis pada *recovery boiler* dan tidak termanfaatkan untuk aplikasi industri lainnya. Disisi lain, mengekstrak bahan terbarukan seperti lignin dari *black liquor* merupakan langkah maju dalam pemanfaatan biorefinery sebagai kemajuan dalam pengolahan pulp dan dengan demikian mampu menambah nilai tambah dari produk yang dihasilkan (Gavrilescu dkk., 2014). Selain itu, *black liquor* dapat menimbulkan pencemaran yang dapat menimbulkan masalah kesehatan. Oleh karena itu, pengelolaan *black liquor* dari limbah bubur kertas yang optimal akan menguntungkan perusahaan dan lingkungan sekitar baik dari sisi kesehatan lingkungan maupun ekonomis, sehingga dari konklusi tersebut perlunya dilakukan ekstraksi lignin dari *black liquor*.

Metode asidifikasi merupakan salah satu metode ekstraksi lignin dari *black liquor*. Prinsip kerja metode ini adalah pengasaman dengan penambahan ion H^+ . Proses asidifikasi dipengaruhi oleh beberapa parameter diantaranya pH, suhu dan kekuatan ionic (Zhu, 2015). Jinjin (2011) melaporkan bahwa jenis kayu *hardwoods* maupun *softwoods* menentukan jumlah lignin yang terkandung pada *black liquor*. Dibandingkan dengan metode lainnya, metode asidifikasi menghasilkan jumlah endapan lignin tertinggi diantara metode lainnya, dengan biaya yang ekonomis (Uloth dkk., 1989). Tetapi pengolahan dengan metode tersebut masih perlu optimalisasi salah satunya dengan mengetahui mekanismenya lebih lanjut. Hal ini semakin mendorong untuk dilakukan tinjauan asidifikasi yang lebih mendalam yakni model yang dapat menggambarkan kecepatan pengendapan kolom fasa *rich lignin*.

Beberapa penelitian yang telah berkaitan ekstraksi dan pengendapan lignin dari *black liquor* (Wallmo, 2009; Nie, 2008; Jinjing, 2011; Zhu dkk., 2013; petterson, 2014). Dengan demikian perlunya dilakukan kajian model matematika yang cukup untuk mengekpresikan proses perpindahan massa selama proses tersebut berlangsung.



Metode Penelitian

Black liquor yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari limbah pabrik kertas "A". Metode ekstraksi yang digunakan pada makalah ini adalah presipitasi dengan asam. Asam yang digunakan adalah H_2SO_4 . Larutan *black liquor* sebanyak 20 ml diendapkan dengan larutan asam hingga pH 2. Selama proses pengasaman dilakukan pengamatan perubahan ketinggian terhadap waktu pada fasa *lean crude lignin* dan *rich crude lignin*. Kemudian pada waktu yang bersamaan dilakukan pengambilan sampel untuk pengujian dengan *UV-Vis Spectrophotometer*. Pada kondisi inisial diperoleh konsentrasi awal lignin mentah sebesar 112,5 ppm. Setelah dilakukan pengolahan data dengan pendekatan data properties yang ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data properti *black liquor*

| Tampilan (Warna) | pH | ρ (g/cm ³) | LHV (Mj/kg) |
|------------------|----|-----------------------------|-------------|
| Hitam | 13 | 1,19 | 14,4 |

Model pengendapan diperoleh dari persamaan neraca momentum, dengan acuan pengamatan adalah level penurunan level cairan yang merupakan fungsi dari kecepatan partikel padatan lignin yang mengendap. Kecepatan pengendapan merupakan fungsi dari ukuran partikel, densitas, viskositas partikel dan densitas pelarut (Coleman dkk., 1991). Persamaan kesetimbangan momentum yang menjadi model matematika dalam penelitian ini digambarkan oleh persamaan 1 – 3.

Akumulasi perubahan momentum merupakan kesetimbangan dari drag force, *buoyant force* dan *weight force*.

$$F_{acc} = (F_B - F_w) - F_D \quad (1)$$

Dalam bentuk kecepatan linear, persamaan 1 dapat dinyatakan dalam bentuk :

$$\frac{dv}{dt} = \alpha - \beta v^2 \quad (2)$$

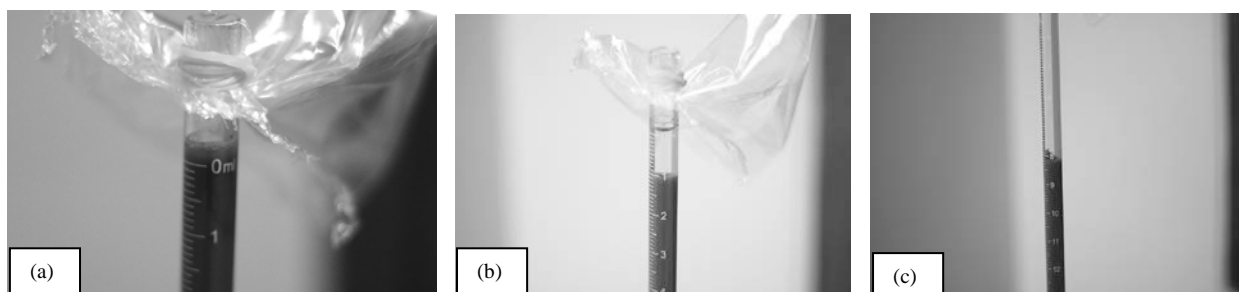
Dengan :

$$\alpha = \frac{(\rho_s - \rho_l) g}{\rho_l} ; \beta = \frac{C_D A_l}{V_l}$$

Dengan asumsi perubahan A_l terhadap V_l adalah konstan, maka β akan kami perkenalkan sebagai konstanta *drag* yang merupakan fungsi dari presipitasi lignin dalam percobaan ini. Sedangkan level ketinggian cairan dinyatakan dalam persamaan :

$$\frac{dh}{dt} = -v \quad (3)$$

Pengambilan data perhitungan dilakukan dengan mengamati level batas antara fasa *lean* dan *rich* lignin, seperti yang digambarkan pada gambar 1.



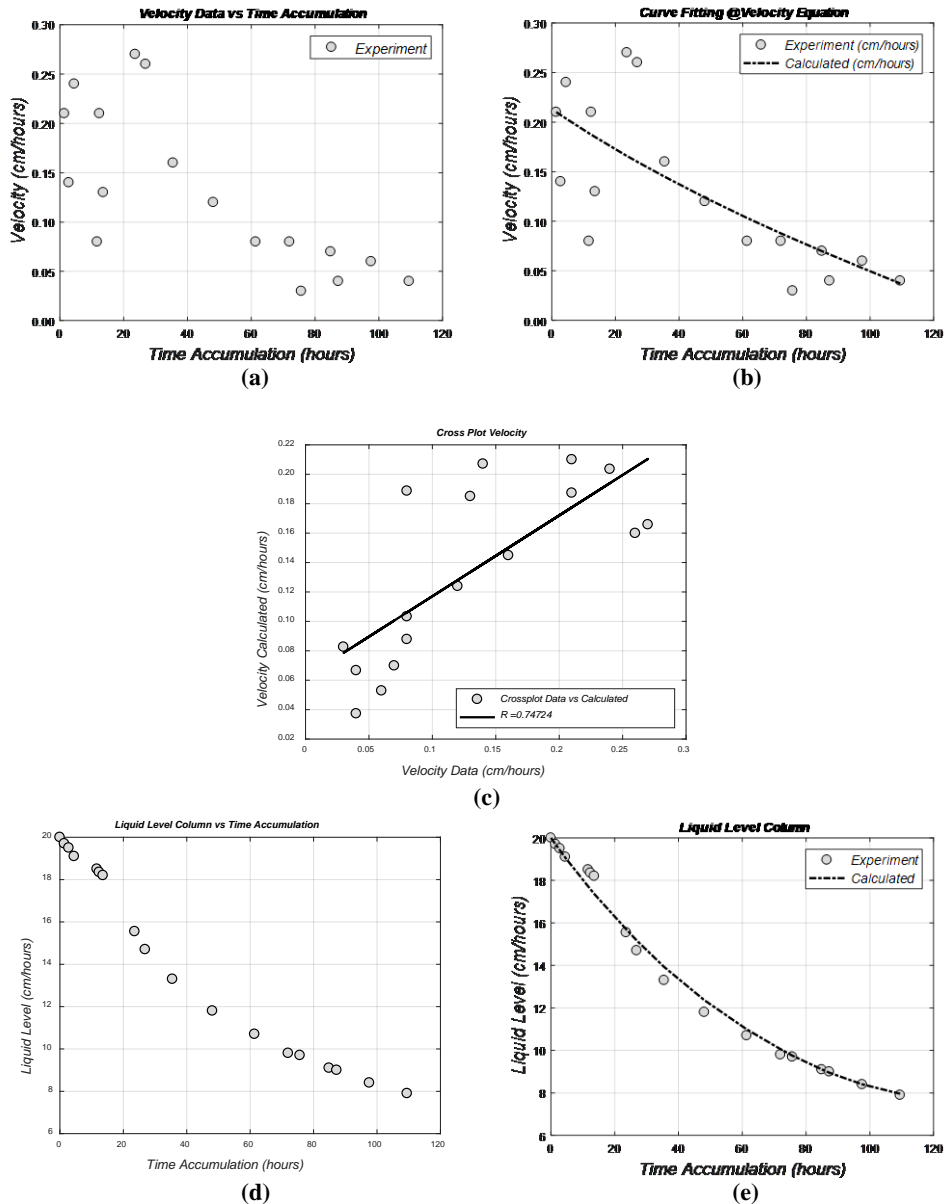
Gambar 1. Merupakan sebagian gambar perubahan ketinggian fasa *lean crude lignin* dan *rich crude lignin* pada berbagai waktu dimulai dari gambar (a),(b), dan (c).

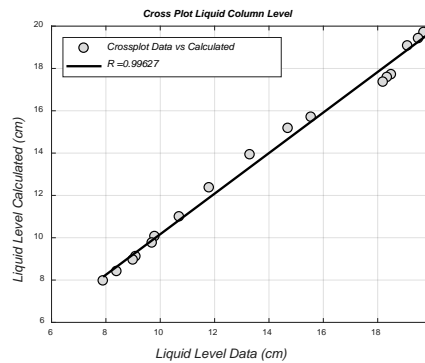
Hasil dan Pembahasan

Proses asidifikasi lignin mentah dari *black liquor* dengan menggunakan asam sulfat pada kondisi pH rendah mendorong terjadinya proses presipitasi membuat molekul lignin mentah saling berikatan. Pada penelitian ini dilakukan observasi mengenai pengaruh *lean phase velocity* lignin mentah pada berbagai waktu. Tahap awal dimulai dari data *velocity* (gambar 2a) kemudian dilakukan *fitting* dengan simulasi perhitungan *velocity* (gambar 2b). Dari Gambar 2c terlihat perbandingan bahwa keadaan data *velocity* hasil percobaan berbeda dengan *velocity* hasil simulasi perhitungan hal ini disebabkan oleh faktor eksternal seperti guncangan yang tidak disengaja maupun akibat perubahan suhu sekitar yang fluktuatif.

Gambar 2d yang merupakan data observasi ketinggian menunjukkan penurunan pada berbagai waktu. Selain itu, penurunan hitung menunjukkan pola yang sama terlihat pada Gambar 2e. Hal ini akibat terjadinya pengasaman, terlihat bahwa ketinggian *lean phase* mengalami penurunan. hal ini disebabkan oleh ion positif hidrogen berinteraksi dengan muatan negatif lignin dan menetralkan pada permukaan muatan molekul. Dengan demikian permodelan matematis menggunakan konsep neraca momentum masih dapat dipergunakan dalam penelitian ini.

Dari hasil *cross plot* antara data hasil perhitungan dan data eksperimen yang disajikan pada Gambar c dan Gambar f didapat nilai R sebesar 0,74 dan 0,99 untuk masing-masing gambar, hasil tersebut dapat menegaskan bahwa konstanta α dan β dalam persamaan 2 dapat menggambarkan proses penurunan level cairan pada percobaan presipitasi lignin dari *black liquor* pada ph rendah. Ketiadaan fungsi konsentrasi lignin pada persamaan 2 yang mampu memberikan nilai R cukup baik ($>0,75$) pada proses *curve fitting* dapat menegaskan bahwa proses perubahan *velocity* pada percobaan ini tidak dipengaruhi oleh perubahan konsentrasi lignin selama berjalannya presipitasi.





(f)

Gambar 2. Plotting data *velocity* dan *level* cairan (a) *Velocity* pengamatan vs waktu (b) Hasil *fitting velocity* hasil pengamatan dengan *velocity* hasil perhitungan (c) *Cross plot velocity* hasil pengamatan vs *velocity* hasil perhitungan (d) Pengamatan *level* cairan vs waktu (e) Hasil *fitting level* cairan hasil pengamatan dengan *level* cairan hasil perhitungan (f) *Cross plot level* cairan hasil pengamatan vs *level* cairan hasil perhitungan. Note: ● = Data, - = hasil perhitungan

Kesimpulan

1. Permodelan matematis dengan konsep neraca momentum dapat menggambarkan tren perubahan ketinggian *lean phase* pada berbagai waktu sesuai data aktual.
2. Perubahan konsentrasi lignin tidak berpengaruh terhadap *settling velocity* lignin.

Daftar Notasi

A_i = surface area lignin
 V_i = volume partikel lignin
 F_b = buoyant force (gram.cm/s²)
 F_w = weight force (gram.cm/s²)
 F_D = drag force (gram.cm/s²)
 ρ_s = densitas solvent (g/cm³)
 ρ_l = densitas lignin mentah (g/cm³)

Daftar Pustaka

- Biermann CJ. Handbook of pulping and paper making. Oregon: Academic Press. 1996: 15-18.
- Gavrilescu D, Puitel, Adrian, Dutuc, Gheorghe, Craciun dan Grigore. Environmental impact of pulp and paper mills. Environmental Engineering and Management Journal. 2012; 11(1): 81-86.
- Jinjing L. Isolation of lignin from wood. Saimaa University of Applied Sciences, Imatra, Bachelor's thesis, 2011.
- Kemenperin. 2017. <http://www.kemenperin.go.id/artikel/13137/2017,-Produksi-Pulp-RI-Capai-8,75-Juta-Ton> (diakses 10 Juni 2018).
- Nie NG SU A. Characterization of recovered black liquor and isolated lignin from oil palm empty fruit bunch soda pulping for semi chemical and chemical Pulp. University Sains Malaysia, Georgetown, Master Degree thesis, 2008.
- Niemelä K. dan Alén R. Analytical methods in wood chemistry, pulp and paper making: Characterization of pulping liquor. Springer Series in Wood Science. 1999: 193-232.
- Özdenkçi K., De Blasio C., Sarwar G., Järvinen M. dan Oinas P. Feasibility study for supercritical water gasification of black liquor. Sixth international symposium on energy from biomass and waste. 2016.
- Petterson F. Separation of lignin from craft black liquor using the Sun Membrane process: An investigation on the precipitation and filtration parameters. Lund University. Sweden. 2014.
- Pye E. K. Industrial lignin production and applications. Biorefineries – industrial processes and products 2006. 2008: 165-199.
- Uloth V. C dan Wearing J. T. Kraft lignin recovery: acid precipitation versus ultrafiltration. Part 1. Laboratory test result. Pulp Pap. Can. 1989; 90: 67-71.
- Wallmo H. dan Richard. An investigation of process parameters during lignin precipitation from craft black liquors: A step towards an optimized precipitation operation. Nord Pulp Paper ResJ. 2009; 24(2): 158-164.
- Zhu W. dan Theliander H. Equilibrium of lignin precipitation. 16th international symposium on wood, fiber and pulping chemistry-proceedings. 2013; (1): 195-199.



Lembar Tanya Jawab

Moderator : Bambang Hari Prabowo (Universitas Jenderal Achmad Yani)
Notulen : Indriana Lestari (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Sri Ainun Nurfadhilah (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Apa yang menjadi dasar pemilihan digunakannya H_2SO_4 sebagai senyawa asam untuk mempresipitasi lignin dari *black liquor*?
Jawaban : Pemilihan H_2SO_4 sebagai senyawa asam yang digunakan untuk presipitasi lignin dari *black liquor* didasarkan pada jumlah ion H^+ yang dimiliki oleh asam sulfat, jika dibandingkan dengan asam klorida, asam sulfat memiliki 2 buah ion H^+ sehingga mampu menarik fenol lebih banyak, dan memberikan randemen lignin yang lebih tinggi. Disisi lain ion SO_4^{2-} merupakan basa lemah sehingga bersifat kurang mengikat.
2. Penanya : Aspiyanto (LIPI Kimia, Serpong)
Pertanyaan : Proses presipitasi lignin pada umumnya menggunakan asam kuat. Apakah pernah dicoba menggunakan oleum? Apakah penelitian ini merupakan hasil eksperimen sendiri atau studi literatur? Dan berapakah bobot molekul (BM) lignin yang dihasilkan?
Jawaban : Peneliti belum mencoba untuk menggunakan oleum sebagai zat pengisolasi lignin, namun hal ini dapat dijadikan bahan penelitian selanjutnya. Penelitian ini dilakukan sendiri oleh peneliti, namun BM *crude* lignin yang diperoleh dari hasil presipitasi belum pernah diukur. Konteks penelitian ini membahas presipitasi *crude* lignin, dan letak keterbaruan dari penelitian ini adalah menguji model matematika untuk mengekspresikan proses presipitasi.