

ISOLASI LIGNIN DARI LINDI HITAM PULP TANDAN KOSONG SAWIT

Eka Nuryanto, Enny Ratnaningsih¹, dan Herri Susanto²

ABSTRAK

Pada tahun 2000, Tandan Kosong Sawit (TKS) yang dihasilkan industri perkebunan kelapa sawit Indonesia mencapai 7,1 juta ton berat basah, yang bila tidak dikelola dengan tepat akan dapat menjadi sumber pencemar lingkungan. TKS sebenarnya merupakan limbah yang banyak mengandung selulosa, sehingga masih dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku bagi produk-produk yang berbasis selulosa seperti pulp dan kertas. Pada proses pembuatan pulp dari TKS akan diperoleh limbah cair yang disebut dengan lindi hitam. Di dalam lindi hitam pulp TKS ini mengandung lignin, suatu senyawa organik yang dapat digunakan sebagai binder, surfaktan dan sumber bahan kimia lainnya terutama turunan bensen, seperti asam vanilat. Penelitian ini mencoba untuk mengisolasi lignin dari lindi hitam pulp TKS. Hasil percobaan menunjukkan bahwa kondisi optimum untuk mendapatkan lignin dari lindi hitam pulp TKS adalah pada pH = 2 dengan perbandingan volume lindi hitam : air = 6 : 1. Lignin yang dapat diisolasi mencapai 39,49 % berat dari padatan total yang terdapat di dalam lindi hitam, dan kemurnian yang dicapai adalah 90,22 %. Spektrum ultra violet dan infra merah lignin hasil isolasi menunjukkan kemiripan yang tinggi dengan lignin standar. Hasil analisis Gel Permeation Chromatography memperlihatkan bahwa lignin hasil isolasi tidak banyak yang terdegradasi selama pembuatan pulp dengan organosolv maupun selama isolasi. Massa molekul relatif terbesar yang teramati adalah 380.387 dengan jumlah yang paling banyak, sedangkan yang terkecil adalah 1.222.

Kata kunci : Tandan kosong sawit, lindi hitam, lignin

PENDAHULUAN

Jumlah TKS yang dihasilkan oleh industri perkebunan kelapa sawit Indonesia tahun 1993 mencapai 1,47 juta ton berat kering atau setara dengan 3,68 juta ton berat basah. Pada tahun 2000, jumlah TKS yang dihasilkan akan meningkat menjadi sekitar 2,85 juta ton berat kering atau setara dengan 7,1 juta ton berat basah (4). Jika tidak dikelola dengan baik, maka jumlah TKS yang berlimpah ini akan menjadi sumber pencemar lingkungan.

Apabila dilihat dari sifat fisik, morfologi dan komposisi kimia TKS, sebenar-

nya TKS merupakan bahan baku alternatif yang potensial untuk produk-produk yang berbasis serat, seperti pulp dan kertas (1). Penggunaan TKS untuk bahan baku pulp dan kertas ini akan memberikan beberapa keuntungan, antara lain memberikan tambahan keuntungan finansial pada pabrik kelapa sawit dengan menjual TKS, karena TKS ini merupakan limbah yang memerlukan biaya untuk pengelolaannya. Menurunkan biaya produksi pulp, karena harga TKS akan jauh lebih murah dari kayu. Mengurangi pemakaian kayu sebagai bahan baku pulp, karena TKS dapat digunakan sebagai pengganti kayu. TKS sudah terkumpul di pabrik sehingga penanganan transportasinya relatif lebih mudah.

¹⁾ Staf Pengajar Jurusan Kimia, FMIPA, ITB

²⁾ Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia, FTI, ITB

Penelitian yang telah dilakukan di Pusat Penelitian Kelapa Sawit (PPKS) Medan adalah memanfaatkan TKS sebagai sumber bahan baku pulp dan kertas. Proses pembuatan pulp yang digunakan adalah proses kimia, yaitu dengan proses soda dan proses sulfat (3). Sementara itu, peneliti di tempat lain menggunakan proses *organosolv*, dalam hal ini digunakan pelarut etanol atau asam asetat (5). Dalam ke dua proses tersebut selalu dihasilkan lindi hitam sebagai limbah cair.

Komponen utama dalam limbah lindi hitam adalah air, senyawa organik yang berasal dari bahan kimia yang digunakan dalam proses, dan senyawa-senyawa kimia hasil reaksi selama proses pembuatan pulp atau disebut juga proses delignifikasi. Di samping itu senyawa organik yang terdapat dalam lindi hitam juga berasal dari serpihan kayu yang tidak bereaksi. Jumlah lignin mencapai 50 % dari berat senyawa organik total yang terdapat dalam lindi hitam (2). Untuk mengisolasi lignin dari lindi hitam dapat dilakukan dengan pengasaman menggunakan asam sulfat.

Lignin merupakan senyawa polimer tidak beracun dengan sebaran massa molekul relatif yang bervariasi, orde ribuan sampai ratusan ribu, bergantung pada sumber dan proses isolasinya. Lignin dapat dimanfaatkan sebagai binder, dispersan, surfaktan dan sumber bahan kimia turunan bensin.

BAHAN DAN METODE

Larutan lindi hitam yang digunakan adalah limbah dari proses *organosolv-pulping* TKS dengan menggunakan campuran etanol-air 50 % berat, natrium hidroksida 6 % terhadap TKS dan pada suhu reaksi 170 °C selama 2,5 jam. Larutan

lindi hitam ini diperoleh dari Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung.

Untuk mengisolasi lignin dari lindi hitam, maka sejumlah tertentu lindi hitam diasamkan oleh asam sulfat 20 % b/b sampai mencapai pH 1. Endapan lignin yang terbentuk dicuci oleh aqua DM sampai bebas asam dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 60 °C. Kemudian endapan yang sudah kering ditimbang dan ditentukan % lignin yang diperoleh terhadap berat padatan total yang terdapat di dalam lindi hitam. Pengendapan lignin dalam lindi hitam diduga dipengaruhi oleh pH dan adanya air. Untuk melihat pengaruh dari kedua faktor tersebut, maka pekerjaan di atas diulangi kembali untuk variasi pH 2 dan 3 serta variasi penambahan aqua DM 6,25; 8,33; 12,5 dan 25 mL.

Lignin yang diperoleh pada kondisi optimum ditentukan kemurniannya dengan metode Klasson dan sebaran massa molekul relatifnya ditentukan dengan alat *Gel Permeation Chromatography* (GPC) yang menggunakan ultra stiragel sebagai pengisi kolomnya dan detektor *refractory index*. Di samping itu terhadap lignin ini dilakukan analisis spektroskopi infra merah dan ultra violet.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Larutan lindi hitam yang digunakan dalam penelitian ini merupakan limbah cair dari proses pembuatan pulp TKS menggunakan proses *organosolv*. Lindi hitam ini mempunyai pH 8 dengan kandungan padatan total 1,0266 g tiap 50 ml lindi hitam atau setara dengan 2,4 % b/v. Kelarutan lignin dalam lindi hitam bergantung pada pH larutan lindi hitam tersebut. Pada pH tinggi, lignin akan larut, karena gugus hidroksil fenolat yang

terdapat dalam lignin akan terionisasi, dalam bentuk garamnya. Pada pH rendah, lignin akan mengendap, karena dalam suasana asam, gugus hidroksil fenolat berada dalam keadaan tak terionisasi.

1. Isolasi lignin

Tabel 1 menyajikan data hasil percobaan yang memperlihatkan pengaruh pH dan penambahan air terhadap pengendapan lignin dari lindi hitam pulp TKS. Tampak bahwa lignin yang diperoleh mempunyai pola yang sama untuk setiap kondisi pH yang diuji. Adanya penambahan air akan memperbesar perolehan lignin, sampai perbandingan lindi hitam : air = 6 : 1. Penambahan air berikutnya akan memperkecil perolehan lignin, hal ini diduga adanya penambahan air mengakibatkan terjadinya larutan koloid dari lignin. Sehingga pada saat dilakukan penyaringan, masih ada lignin yang lolos dari kertas saring. Lignin paling banyak diperoleh pada pH 2, suhu kamar, dengan perbandingan volume lindi hitam : air = 6 : 1. Lignin yang diperoleh pada kondisi ini mencapai 39,49 % berat terhadap berat padatan total yang terdapat di dalam lindi hitam.

2. Karakterisasi lignin hasil isolasi

Lignin yang diperoleh dari lindi hitam pulp TKS pada kondisi optimum ditentukan kemurniannya, dianalisis dengan spektroskopi infra merah dan spektroskopi UV serta ditentukan sebaran massa molekul relatifnya.

Kemurnian lignin

Kemurnian lignin hasil isolasi ditentukan dengan metode Klasson. Prinsip metode ini adalah melarutkan komponen

bukan lignin dalam asam sulfat 72 % b/b. Pada kondisi ini lignin tidak larut. Hasil percobaan menunjukkan kemurnian lignin hasil isolasi adalah 90,22 %. Hal ini menunjukkan bahwa lignin yang diperoleh mempunyai kemurnian yang relatif tinggi.

Tabel 1. Pengaruh pH dan penambahan air terhadap pengendapan lignin dalam 50 mL lindi hitam

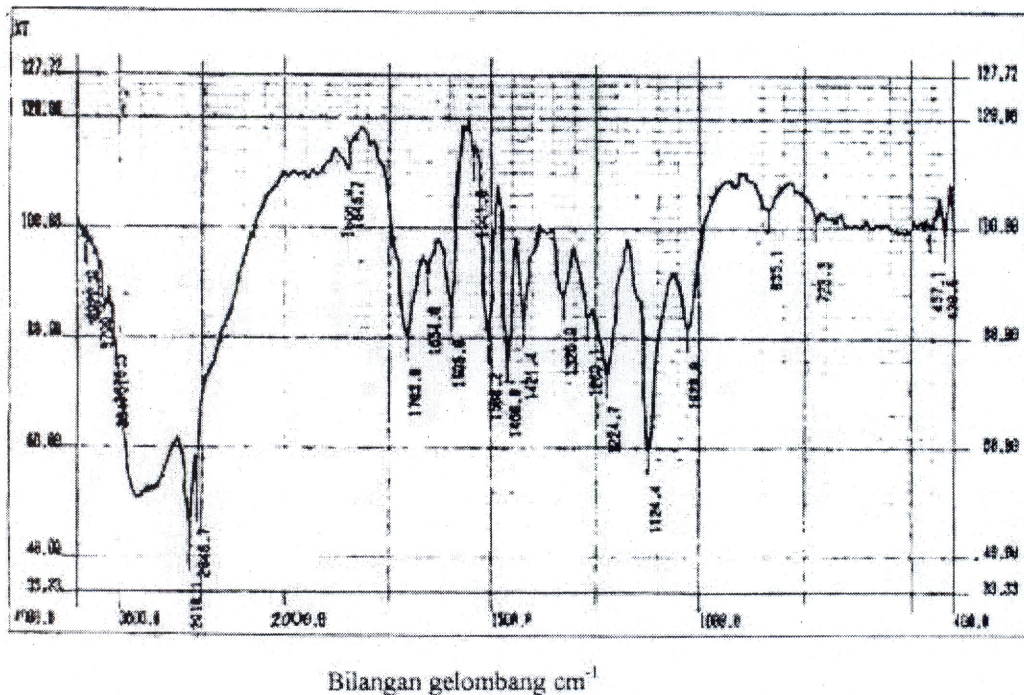
pH	Air (ml)	Berat lignin (g)	Kadar lignin (%)
1	0,00	0,1988	19,36
	6,25	0,3027	29,49
	8,33	0,3961	38,58
	12,50	0,3318	32,32
	25,00	0,3146	30,64
2	0,00	0,2778	27,06
	6,25	0,3273	31,88
	8,33	0,4054	39,49
	12,50	0,3881	37,80
	25,00	0,3198	31,15
3	0,00	0,2283	22,24
	6,25	0,2829	27,56
	8,33	0,3834	37,35
	12,50	0,3078	29,98
	25,00	0,2680	26,11

Kadar lignin dihitung dengan membandingkan berat lignin yang diperoleh terhadap berat padatan total dalam lindi hitam.

Analisis spektroskopi infra merah

Analisis spektroskopi infra merah bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam lignin hasil isolasi. Spektrum infra merah lignin hasil isolasi disajikan pada Gambar 1.

Pada spektrum tersebut terlihat adanya serapan pada 3.450-3.400 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur OH, 2.918 dan 2.848 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur C-



Gambar 1. Spektrum infra merah lignin hasil isolasi

H, 1.703 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur C=O serta serapan pada 1.655 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur C=C. Puncak serapan infra merah yang karakteristik untuk lignin muncul pada 1.595 , 1.508 dan 1.421 cm^{-1} , yang menunjukkan vibrasi cincin aromatik serta 1.460 dan 1.369 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk C-H asimetri dan simetri. Sementara itu puncak pada 1.028 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk dari C-H dan C-O. Dalam spektrum ini muncul pula serapan yang khas pada 1.327 cm^{-1} dan 1.269 cm^{-1} merupakan vibrasi cincin siringil dan guasil. Apabila puncak-puncak serapan yang muncul pada spektrum infra merah ini dibandingkan dengan spektrum infra merah lignin standar, maka terlihat kemiripan yang sangat tinggi. Tabel 2 menyajikan perbandingan puncak serapan

infra merah lignin standar dan lignin hasil isolasi.

Tabel 2. Pita serapan infra merah lignin standar dan lignin hasil isolasi

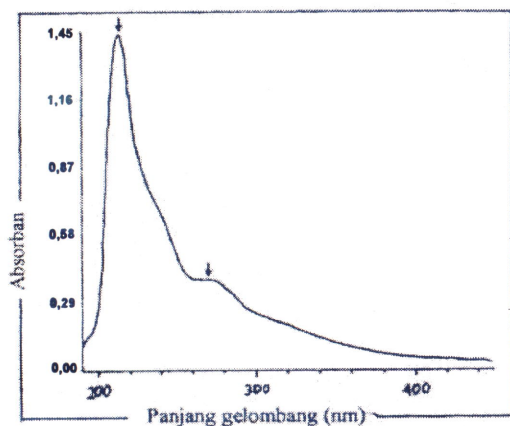
Serapan lignin standar (cm^{-1})	Serapan lignin hasil isolasi (cm^{-1})	Asal serapan
3.450-3.400	3.450-3.400	Vibrasi ulur OH
2.940-2.820	2.918-2.848	Vibrasi ulur C-H
1.715-1.710	1.703	vibrasi ulur C=O
1.675-1.660	1.654	vibrasi ulur C=C
1.605-1.600	1.595	Vibrasi cincin aromatik
1.515-1.505	1.508	Vibrasi cincin aromatik
1.470-1.460	1.460	Vibrasi tekuk C-H asimetri
1.430-1.425	1.421	Vibrasi cincin aromatik
1.370-1.365	1.369	Vibrasi tekuk C-H simetri
1.330-1.325	1.326	Vibrasi cincin siringil
1.275-1.270	1.269	Vibrasi cincin guasil
1.085-1.030	1.028	Vibrasi tekuk C-H dan C-O

Hasil analisis spektroskopi infra merah ini menunjukkan bahwa, dalam struktur lignin hasil isolasi terdapat gugus hidroksil (OH), karbonil (C=O), ikatan rangkap dua karbon-karbon (C=C) dan cincin bensen yang merupakan cincin siringil dan guasil.

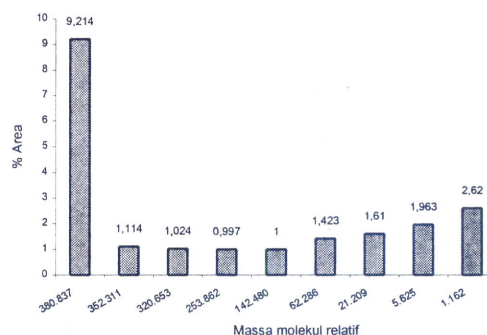
Analisis spektroskopi UV

Spektrum UV lignin hasil isolasi memberikan puncak pada panjang gelombang maksimum 214 dan 272 nm dengan nilai ekstingsi molar puncak pertama jauh lebih besar dari pada puncak ke dua seperti disajikan pada Gambar 2.

Adanya puncak pada panjang gelombang 214 dan 272 nm ini menunjukkan terjadinya pergeseran puncak K dan B yang biasa muncul pada 203 dan 254 nm dari cincin bensen akibat adanya substituen pada cincin bensen tersebut. Di samping itu, puncak pada panjang gelombang 272 nm menunjukkan bahwa lignin TKS mirip dengan lignin dari kayu keras yang memberikan serapan pada panjang gelombang 275-277 nm. Sedangkan kayu lunak mempunyai serapan pada panjang gelombang 280 nm.



Gambar 2. Spektrum UV lignin hasil isolasi



Gambar 3. Grafik sebaran massa molekul relatif untuk lignin hasil isolasi

Sebaran massa molekul relatif

Analisis sebaran massa molekul relatif dilakukan dengan alat *Gel Permeation Chromatography* (GPC). Gambar 3. menyajikan grafik sebaran massa molekul relatif berdasarkan % area masing-masing massa molekul relatif tersebut.

Gambar 3. menunjukkan bahwa lignin hasil isolasi mempunyai sebaran massa molekul relatif mulai orde ribuan hingga ratusan ribu. Jumlah terbanyak terdapat pada massa molekul relatif 380.837, yaitu mencapai 9,214 %. Apabila diasumsikan monomer ligninnya adalah *trans*-sinapil alkohol yang mempunyai massa molekul relatif 210, maka lignin dengan massa molekul relatif 380.837 terdiri dari 1.814 monomer *trans*-sinapil alkohol. Sedangkan massa molekul relatif terkecil yang teramati oleh alat GPC ini adalah 1.162 dengan jumlah 2,62 %. Jumlah monomer *trans*-sinapil alkohol yang terdapat di dalam lignin dengan massa molekul relatif 1.162 adalah 5 monomer. Hal ini memperlihatkan bahwa lignin hasil isolasi sebagian besar tidak terdegradasi akibat proses *organosolv-pulping* maupun proses isolasi lignin tersebut.

Di samping data mengenai sebaran massa molekul relatif, dari alat GPC ini juga diperoleh data mengenai massa molekul rata-rata berat (M_w), massa molekul rata-rata jumlah (M_n), dan indeks polidispersitas lignin hasil isolasi dengan harga berturut-turut adalah 234.953, 12.149, dan 19,34. Nilai indeks polidispersitas ini menunjukkan bahwa lignin merupakan polimer yang heterogen, artinya ikatan yang terjadi antar monomernya tidak selalu pada posisi yang sama.

KESIMPULAN

Hasil percobaan menunjukkan bahwa kondisi optimum untuk mendapatkan lignin dari lindi hitam pulp TKS adalah pada pH = 2 dengan perbandingan volume lindi hitam : air = 6 : 1. Lignin yang dapat diisolasi mencapai 39,49 % berat dari padatan total yang terdapat di dalam lindi hitam, dan kemurnian yang dicapai adalah 90,22 %. Spektrum ultra violet dan infra merah lignin hasil isolasi menunjukkan kemiripan yang tinggi dengan lignin standar. Hasil analisis *Gel Permeation Chromatography* (GPC) memperlihatkan

bahwa lignin hasil isolasi tidak banyak yang terdegradasi selama pembuatan pulp dengan *organosolv* maupun selama isolasi. Massa molekul relatif terbesar yang teramati adalah 389.000 dengan jumlah yang paling banyak, sedangkan massa molekul relatif yang terkecil adalah 1.162.

PUSTAKA

1. DARNOKO, P. GURITNO, A. SUGIHARTO, dan S. SUGESTY. 1995. Pembuatan pulp dari Tandan Kosong Sawit dengan penambahan surfaktan. *Jurnal Penelitian Kelapa Sawit*, 3 (1), 75-83.
2. FENGEL, D. dan G. WEGENER. 1995. Kayu: Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta, 155-554.
3. GURITNO, P., ERWINSYAH, dan E. SUSILAWATI. 1998. Potensi Dan Persiapan TKS Untuk Bahan baku Pulp Dan Kertas, Lokakarya : Pemanfaatan Tandan Kosong Kelapa Sawit Sebagai Bahan Baku Pulp Dan Kertas, Bandung, p. 11.
4. LUBIS, A.U., P. GURITNO, dan DARNOKO, 1994. Prospek Industri Dengan Bahan Baku Limbah Padat Kelapa Sawit Di Indonesia, *Berita PPKS*, 2(3), 203-209.
5. ULOTH, V.C. dan J. T. WEARING. 1989. Kraft Lignin recovery : Acid Precipitation Versus Ultrafiltration Part I: Laboratory Test Results, *Pulp & Paper Canada*, 90, 61-71.