

Pengaruh Penambahan NaOH Terhadap Pemutusan Rantai C Selulosa Pada Sampel Eucalyptus Dalam *Medium Consistency Oxygen*

Bambang Irawan*¹, Danawati Hari Prajitno²

^{*1}Teknik Mesin, Sekolah Tinggi Teknologi Nasional (STITEKNAS), Jambi

²Teknik Kimia, Insitut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya

*Corresponding author, e-mail: birawanlb@yahoo.co.id

ABSTRACT

The chemicals of NaOH is highly related to the quality of the pulp in the medium consistency oxygen process. This research used eucalyptus pulp with KaNo 18. The condition of the medium consistency oxygen process, the temperature of 80°C, oxygen pressure of 1 bar. Reaction time was 20 to 100 minutes at intervals of 20 minutes. NaOH charges 5 to 25 kg/t at intervals of 5 kg/t. The analysis parameters used are KaNo and viscosity. The higher value of NaOH charge and the reaction time, the higher the value of chain scission number. The variation of NaOH charge in the same reaction time indicated that the higher NaOH charge value, the lower value of the polymerization degree. The variation in reaction time indicated the longer the reaction time, the lower the polymerization degree.

Keywords: medium consistency oxygen, KaNo, Viscosity, chain scission number.

ABSTRAK

Kandungan kimia NaOH sangat berkaitan dengan kualitas pulp dalam proses *medium consistency oxygen*. Penelitian ini menggunakan pulp eucalyptus dengan KaNo 18. Kondisi proses *medium consistency oxygen*, suhu 80°C, tekanan oksigen 1 bar. Waktu reaksi adalah 20 hingga 100 menit dengan interval 20 menit. NaOH charge 5 hingga 25 kg/t dengan interval 5 kg/t. Parameter analisis yang digunakan adalah KaNo dan viskositas. Semakin tinggi nilai muatan NaOH dan waktu reaksi maka semakin tinggi pula nilai pemutusan rantai karbon. Variasi NaOH charge pada waktu reaksi yang sama menunjukkan bahwa semakin tinggi nilai muatan NaOH maka nilai derajat polimerisasi semakin rendah. Variasi waktu reaksi menunjukkan semakin lama waktu reaksi maka derajat polimerisasinya semakin rendah.

Kata Kunci: *medium consistency oxygen*, KaNo, Viscosity, jumlah chain scission number

PENDAHULUAN

Proses *degradasi* dan *delignifikasi* secara dominan dapat ditemukan pada proses *pre bleaching*. Proses *pre bleaching* diantaranya adalah proses *medium consistency oxygen*. Proses ini merupakan rangkaian proses *puping alkaline* dan merupakan proses permulaan pada tahap *bleaching*. *Delignifikasi oksigen* pada tahap *pre bleaching* akan menurunkan nilai KaNo terutama pada proses

chlorinasi [1]. *Delignifikasi* oksigen menghilangkan sebagian sisa lignin pada proses *pulping* melalui reaksi dengan oksigen dan natrium hidroksida [2]. Proses *delignifikasi oksigen* ini akan mengurangi konsumsi bahan kimia pada proses *bleaching* dan mengurangi limbah yang dihasilkan [3]. *Degradasi* karbohidrat terjadi khususnya pada awal dan berlanjut menjelang akhir proses *kraft cooking*. Proses *oksigen-alkali delignifikasi* diketahui lebih

selektif dibandingkan tahap akhir *kraft cooking* [4]. Proses *medium consistency oxygen (MCO₂)* terdiri dari pompa sentrifugal, sistem injeksi uap tekanan sedang, pencampur gas dengan turbulensi tinggi, reaktor distribusi dan reaktor bertekanan [5]. Salah satu sistem MCO₂ adalah sistem reaktor tunggal. Sistem ini dapat meningkatkan selektivitas delignifikasi yang terlihat dari nilai viskositas pulp yang dihasilkan. Variabel konsistensi medium proses oksigen adalah tekanan dalam proses, suhu, pH, waktu reaksi, dan konsistensi[2].

Gas oksigen kemudian ditambahkan ke pulp sebelum pencampur oksigen, yang mengurangi ukuran gelembung gas oksigen dan menghasilkan reaksi antara pulp dan oksigen [6]. Delignifikasi oksigen kurang selektif dibandingkan proses bleaching dan selain menghilangkan lignin, karbohidrat (terutama hemiselulosa) dan ekstraktif. Pengaruh oksigen dan alkali, menghasilkan berbagai produk reaksi yang larut dalam air [7]. Derajat delignifikasi pada konsentrasi natrium hidroksida yang sama bergantung pada bilangan kappa awal. Untuk pulp dengan KaNo awal 11–22 mempunyai derajat delignifikasi adalah antara 44 dan 48% dan diperoleh KaNo akhir antara 6 dan 12 [8].

Proses delignifikasi terjadi pada tahap medium consistency oxygen (MCO₂). Delignifikasi tersebut tercermin pada berkurangnya nilai KaNo. Penurunan bilangan kappa pada sistem medium konsistensi oksigen tergantung pada klasifikasi dan jenis kayu [5]. Untuk jenis kayu lunak, penurunan KaNo bisa mencapai 75% sedangkan kayu keras penurunan Angka Kappa bisa mencapai 45% hingga 50%. Pada tahap proses Medium Consistency Oxygen (MCO₂) selain menggunakan aplikasi termal juga diterapkan injeksi bahan kimia alkali. Proses delignifikasi oksigen merupakan proses yang fleksibel dan paling baik dilakukan antara proses cooking dan proses bleaching [9]. Menggunakan delignifikasi oksigen sebelum proses bleaching untuk mengurangi kandungan senyawa organik terklorinasi dalam limbah proses bleaching [10]. Bahan kimia yang digunakan dalam proses MCO₂ salah satunya adalah soda (NaOH). Bahan kimia alkali sangat penting dalam proses degradasi selulosa. Proses degradasi selulosa pada media basa awalnya ditandai dengan pembengkakan dinding sel. Reaksi antara oksigen dan produk degradasi

dalam cairan proses mengurangi jumlah dan efektivitas oksigen yang tersedia untuk reaksi delignifikasi selama proses Delignifikasi Oksigen [11]. Untuk pulp delignifikasi oksigen, kontribusi oksidasi struktur non-lignin lainnya akan menurun [12]. Berat molekul selulosa yang dihasilkan dapat ditentukan dengan perhitungan menggunakan persamaan Mark-Houwink [13].

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

Dimana : K, α = Konstanta Mark-Houwink, $K = 9.8 \times 10^{-3}$ and $\alpha = 0.9$.

$[\eta]$ = intrinsic viscosity.

Dengan demikian, Derajat Polimerisasi (DP) dihitung dengan cara membandingkan berat molekul selulosa dengan berat molekul satu unit glukosa

$$DP = \frac{\text{Berat molekul selulosa}}{\text{Berat molekul 1 unit glukosa}} \quad (2)$$

Derajat polimerisasi mengindikasikan tingkat degradasi selulosa selama proses pemasakan. Semakin tinggi nilai derajat polimerisasi maka semakin kuat selulosa dalam menghadapi degradasi selulosa.

Aspek negatif dari delignifikasi oksigen adalah selektivitasnya yang buruk, terutama pada tingkat delignifikasi yang tinggi dan KaNo awal yang tinggi [15]. Untuk mencapai hal ini, sangat penting untuk memastikan selektivitas proses yang tinggi, yaitu meminimalkan laju relatif degradasi polisakarida pada saat terjadi delignifikasi [16]. Selektivitas umumnya dihitung sebagai rasio perubahan KaNo terhadap perubahan viskositas pulp. Koefisien selektivitas (α) didefinisikan sebagai kemiringan suatu kurva ketika $(1/DP_t - 1/DP_0)$ diplot terhadap perubahan bilangan kappa (ΔK). Nilai $(1/DP_t - 1/DP_0)$ mewakili jumlah pemotongan rantai per unit polimer selulosa. Selektivitas didefinisikan sebagai pengurangan jumlah kappa dibagi dengan jumlah pemotongan rantai selulosa $(1/DP_t - 1/DP_0)$ [17].

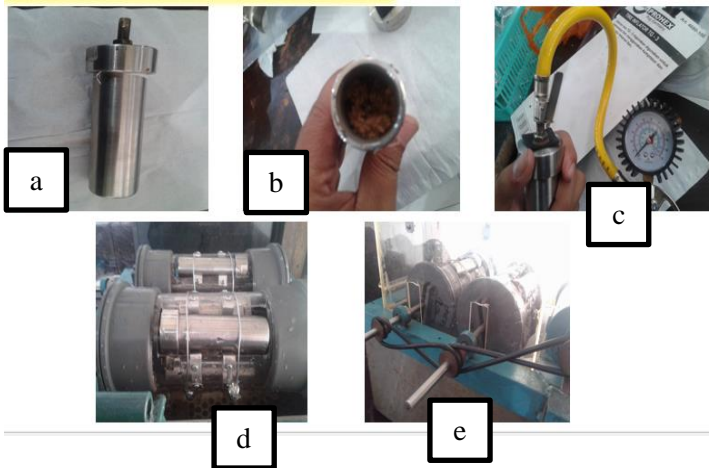
METODE

Material / Bahan

Dalam penelitian ini digunakan sampel pulp eucalyptus dengan KaNo standar 17-18. Pada setiap uji coba digunakan sampel dengan berat 4 gram OD (oven dry). Bahan kimia yang digunakan adalah NaOH (lab grade), gas oksigen (kemurnian 99,5%)

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain, water bath dengan seting temperatur maksimum 80°C, tabung reaktor dengan kapasitas 270 cm³ dengan penyalur oksigen ke dalam tabung reaktor.



Gambar 1a. Tabung reaksi proses Medium consistency Oxygen dengan kapasitas 270 cm³, 1.b. Posisi sample pulp dalam tabung reaktor, 1.c. Injeksi oksigen dalam tabung reaktor, 1.d. Posisi tabung reaktor dalam rotary chamber, 1.e. sistem rotasi pada reaktor dalam water bath

Prosedur

Pulp unbleached *eucalyptus* dengan KaNo 17-18 digunakan dalam perlakuan proses MCO₂ (*medium consistency oxygen*). Tabung reaktor yang dipergunakan sebanyak 6 buah dengan kapasitas masing masing sebesar 270 cm³. Sampel pulp yang digunakan sebanyak masing masing 4 gram OD. Variasi konsumsi NaOH yang dipergunakan adalah 5 kg/t, 10 kg/t, 15 kg/t, 20 kg/t and 25 kg /t berdasar berat sampel. Variasi waktu reaksi 20, 40, 60, 80 and 100

menit. Temperatur reaksi sebesar 80°C dengan tekanan oksigen 1 bar. Konsistensi sebesar 10%. Aduk campuran sampel dan NaOH hingga merata. Setelah tercampur sempurna tutup tabung reaktor dan masukkan oksigen ke dalam tabung reaksi hingga tekanan mencapai 1 bar. Pasangkan masing masing tabung reaktor ke dalam rotator yang ada dalam waterbath dengan suhu pemanasan 80°C. Hidupkan motor rotasi dan kontrol perputarannya hingga lama waktu reaksi terpenuhi.

Setelah proses perlakuan selesai, angkat tabung reaktor dari pemanas. Buka tabung reaktor dan pindahkan sampel pulp ke dalam air dengan volume 2000 ml dan saring dengan filter paper Whatman No.41 dengan menggunakan vakum. Selanjutnya sampel dianalisa KaNo and viscosity. Analisa parameter KaNo menggunakan metode TAPPI T 236 CM-94 [18] sedangkan parameter viscosity menggunakan metode TAPPI T 230 [19].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses *medium consistency oxygen* dilakukan dengan berbagai parameter proses antara lain penggunaan NaOH, waktu reaksi, suhu reaksi dan tekanan O₂. Bahan kimia NaOH yang digunakan adalah 5, 10, 15, 20 dan 25 kg/t. Waktu reaksi yang digunakan adalah 20, 40, 60, 80 dan 100 menit. Suhu reaksi yang digunakan adalah 80°C. Tekanan oksigen yang digunakan adalah 1 bar. Kualitas pulp yang dihasilkan dipengaruhi oleh jenis pulp, kandungan NaOH, waktu reaksi dan suhu reaksi pada proses *medium consistency oxygen*.

Parameter analisis kualitas pulp yang dihasilkan dari proses *medium consistency oxygen* adalah bilangan Kappa dan viskositas. Nilai viskositas menunjukkan nilai degradasi selulosa atau derajat polimerisasi. Semakin rendah nilai viskositas maka degradasi selulosa semakin tinggi.

Tabel. 1. Hasil analisa kualitas pulp pada proses *medium consistency oxygen*

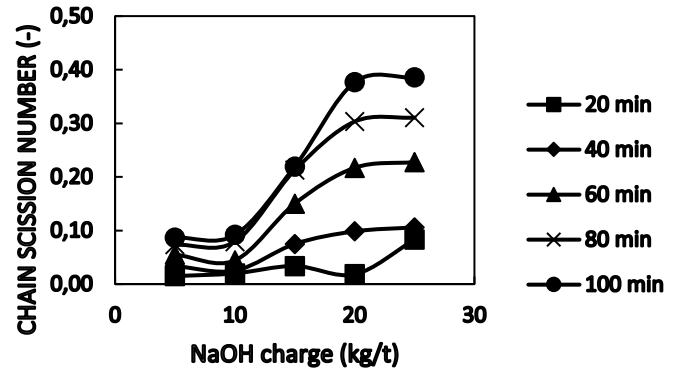
No	Waktu (menit)	NaOH (kg/t)	Viscosity (Cm ³ /g)
1	Blanko	-	679
2	60 min	5	647
3		10	653
4		15	599
5		20	569
6		25	565
7	80 min	5	637
8		10	634
9		15	571
10		20	535
11		25	532
12	100 min	5	630
13		10	627
14		15	568
15		20	509
16		25	506

Berdasarkan nilai KaNo dan Viskositas dapat dihitung parameter derajat delignifikasi dan polimerisasi. Nilai selektivitas reaksi dihitung berdasarkan selisih bilangan Kappa (dK) dan selisih nilai derajat polimerisasi (1/DPt – 1/DPO) pada setiap perlakuan [20]. Nilai selektivitas pada perlakuan menunjukkan efektivitas proses *medium consistency oxygen*

Pengaruh muatan NaOH terhadap perubahan jumlah pemotongan rantai

Degradasi selulosa selalu berhubungan dengan terputusnya sejumlah rantai C pada struktur selulosa. Bilangan pemotongan rantai pada degradasi dapat dirumuskan dengan. bilangan guntingan rantai = (1/DPt - 1/DPO) x DPO [20].

Jumlah rantai C yang terputus selama proses *medium consistency oxygen* pada sampel eucalyptus dapat dilihat pada gambar 2



Gambar 2. Pengaruh NaOH charge pada nilai pemutusan rantai C pada sampel *eucalyptus* dalam proses *medium consistency oxygen* dengan variasi waktu reaksi

Gambar 2, menunjukkan bahwa semakin tinggi muatan NaOH dan waktu reaksi maka semakin tinggi jumlah pemutusan rantai C pada sampel eucalyptus. Setiap kenaikan waktu reaksi 20 menit menunjukkan semakin lama waktu reaksi maka semakin tinggi jumlah pemutusan rantai C sesuai dengan kenaikan muatan NaOH yang digunakan. Artinya degradasi selulosa pada proses konsistensi medium oksigen dipengaruhi oleh muatan NaOH dan waktu reaksi.

Pada sampel eucalyptus, nilai pemutusan rantai C tertinggi sebesar 0,0869 hingga 0,3857 dicapai pada suhu proses 80°C, waktu reaksi 100 menit, tekanan oksigen 1 bar dan muatan NaOH 5, 10, 15, 20 dan 25 kg/t. Sedangkan waktu reaksi 20 menit menghasilkan nilai pemutusan rantai C terendah yaitu 0,0149 hingga 0,0830. Setiap kenaikan muatan NaOH sebesar 5 kg/t pada waktu reaksi 20, 40, 60, 80 dan 100 menit mempengaruhi peningkatan nilai pemutusan rantai C masing-masing sebesar 0,0170, 0,0180, 0,0431, 0,0593 dan 0,0747.

KESIMPULAN

Dalam medium consistency oxygen parameter analisis yang paling penting adalah KaNo dan viskositas. Nilai KaNo mewakili nilai derajat delignifikasi sedangkan nilai viskositas menunjukkan derajat polimerisasi dan nilai pemutusan rantai C. Pada sampel eucalyptus, waktu reaksi 100 menit menghasilkan nilai angka pemutusan rantai atom C tertinggi sebesar 0,0869 hingga 0,3857, sedangkan waktu reaksi 20 menit menghasilkan nilai angka pemotongan rantai

terendah sebesar 0,0149 hingga 0,0830. Nilai muatan NaOH dan waktu reaksi berpengaruh terhadap derajat polimerisasi. Semakin tinggi nilai muatan NaOH maka semakin rendah nilai derajat polimerisasinya. Semakin lama waktu reaksi maka nilai derajat polimerisasinya semakin rendah.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Prof. Dr. Ir. Danawati Hari. P. MPd. selaku pembimbing, kepala Balai Besar Pulp dan Kertas (BBPK), Bandung.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] P. Bajpai, "Oxygen Delignification," in *Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching*, 2012, pp. 19–57.
- [2] E. A. B. Júnior and F. Gomes, "The effects of temperature, alkali charge and additives in the oxygen delignification in high kappa number eucalyptus pulp kraft," *Sci.For., Piracicaba*, vol. 46, no. 118, pp. 217–227, 2018.
- [3] D. Danielewies and Barbara Surma Slusarska, "Extended oxygen delignification of high-yield kraft pulp," *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 14, no. 58, pp. 95–101, 2006.
- [4] V. Jafari, S. R. Labafzadeh, A. King, I. Kilpeläinen, H. Sixta, and A. Van Heiningen, "Oxygen delignification of conventional and high alkali cooked softwood Kraft pulps, and study of the residual lignin structure," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 34, pp. 17469–17477, 2014.
- [5] B. P. W. Hart and A. W. Rudie, *The Bleaching of Pulp*, 5th Edition. 2012.
- [6] A. Nasser, "The Effect of Oxidized and Unoxidized Filtrate on Oxygen Delignification," 2015.
- [7] M. Salmela, R. Alén, and M. T. H. Vu, "Description of kraft cooking and oxygen-alkali delignification of bamboo by pulp and dissolving material analysis," *Ind. Crops Prod.*, vol. 28, no. 1, pp. 47–55, 2008.
- [8] T. H. M. Vu, H. Pakkanen, and R. Alén, "Delignification of bamboo (*Bambusa procera acher*) Part 1. Kraft pulping and the subsequent oxygen delignification to pulp with a low kappa number," *Ind. Crops Prod.*, vol. 19, no. 1, pp. 49–57, 2004.
- [9] H. Rahmati, P. Ebrahimi, and M. Sedghi, "Effect of cooking conditions and oxygen-delignification on *Bambusa tulda* kraft pulping," *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 74–77, 2010.
- [10] M. Jablonsky, V. Majova, A. Skulcova, and A. Haz, "Delignification of pulp using deep eutectic solvents," *J. Hyg. Eng. Des.*, pp. 76–81, 2018.
- [11] H. Zhao, J. Li, and X. Zhang, "Fundamental understanding of distracted oxygen delignification efficiency by dissolved lignin during biorefinery process of eucalyptus," *Bioresour. Technol.*, vol. 258, no. January, pp. 1–4, 2018.
- [12] M. Lawoko, R. Berggren, F. Berthold, G. Henriksson, and G. Gellerstedt, "Changes in the lignin-carbohydrate complex in softwood kraft pulp during kraft and oxygen delignification," *Holzforschung*, vol. 58, no. 6, pp. 603–610, 2004.
- [13] M. R. Kasaai, "Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data," *Carbohydr. Polym.*, vol. 68, no. 3, pp. 477–488, 2007.
- [14] C. Yamane, K. Abe, M. Satho, and H. Miyamoto, "Dissolution of cellulose nanofibers in aqueous sodium hydroxide solution," *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 30, no. 1, pp. 92–98, 2015.
- [15] V. Jafari, H. Sixta, and A. Van Heiningen, "Multistage oxygen delignification of high-kappa pine kraft pulp with peroxymonosulfuric acid (Px)," *Holzforschung*, vol. 68, no. 5, pp. 497–504, 2014.
- [16] M. J. M. C. Barroca, P. J. T. S. Marques, I. M. Seco, and J. A. A. M. Castro, "Selectivity studies of oxygen and chlorine dioxide in the pre-delignification stages of a hardwood pulp bleaching plant," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 5680–5685, 2001.
- [17] Y. Ji, *Kinetics and Mechanism of Oxygen*

Delignification. 2007.

- [18] TAPPI, “Kappa number of pulp T 236 om-99,” in *TAPPI Test Method*, 2006, pp. 7–11.
- [19] TAPPI, “Viscosity of Pulp (Capillary viscometer method) TAPPI T230 om-99,” in *TAPPI Test Method*, 1999, pp. 1–9.
- [20] S. M. Violette, “Oxygen Delignification Kinetics and Selectivity Improvement,” *Chem. Eng.*, 2003.
- [21] N. J. Wistara, A. Carolina, W. S. Pulungan, N. Emil, S. H. Lee, and N. H. Kim, “Effect of tree age and active alkali on kraft pulping of White Jabon,” *J. Korean Wood Sci. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 566–577, 2015.