

PEMODELAN KINETIKA REAKSI PROSES SULFONASI LIGNIN MENJADI NATRIUM LIGNOSULFONAT

Ismiyati

Jurusan Teknik Kimia, Universitas Muhammadiyah Jakarta

e-mail: ismiyati_umj@yahoo.com

Abstrak

Pemodelan kinetika reaksi untuk proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat, dilakukan berdasarkan data eksperimental yang melibatkan konversi atau mol reaktan bereaksi (x), laju reaksi atau mol reaktan bereaksi persatuan waktu (r_A) serta konsentrasi reaktan setiap waktu (C_A). Pemodelan kinetika reaksi mempunyai beberapa fungsi utama yaitu: menentukan mekanisme reaksi kimia, menetapkan kondisi operasi serta menentukan kecepatan/laju reaksi. Tujuan penelitian ini adalah menghasilkan model kinetika reaksi proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat. Metode pemodelan kinetika reaksi proses sulfonasi lignin yaitu membuat hubungan antara konversi (x_A) lignin menjadi natrium lignosulfonat yang diperoleh pada berbagai suhu (70, 90 dan 100 °C) dan waktu (2,3,4 dan 5 jam), menentukan nilai perbandingan antara konsentrasi lignin isolat dibanding dengan konsentrasi NaHSO_3 ($M=C_{B0}/C_{A0}$, mol/mol), melakukan linearisasi untuk menentukan orde reaksi melalui hubungan antara $\ln(C_B/C_A)$ terhadap waktu reaksi pada berbagai suhu. Dengan perhitungan matematika didapat nilai A (faktor frekuensi tumbukan) dan E (tenaga aktivasi). Hasil penelitian diperoleh model kinetika reaksi meliputi persamaan laju reaksi (r_A) dan konstanta laju reaksi (k) berdasarkan persamaan Arrhenius, yaitu:

$$k = 1,35703832 e^{\frac{-2558,89354}{T}}$$

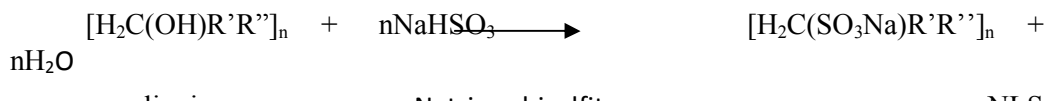
Kata kunci: lignin, proses sulfonasi, natrium lignosulfonat, model kinetika reaksi

1. Pendahuluan

Natrium lignosulfonat (NLS) merupakan hasil reaksi sulfonasi lignin dengan bahan penyulfonasi seperti asam sulfat, oleum, natrium bisulfid (NaHSO_3) maupun natrium thiosulfat. Tujuan dilakukan sulfonasi adalah memasukkan gugus sulfonat ke dalam lignin, sehingga mampu mengubah sifat hidrofilisitas lignin yang kurang polar (tidak larut air) menjadi NLS yang lebih polar (larut air). Dengan memasukkan gugus sulfonat dan garamnya (NaSO_3^-) ke dalam gugus hidroksil (OH) lignin, mampu meningkatkan sifat hidrofilitasnya yang menyebabkan NLS mudah larut dalam air. Prinsip inilah yang menggambarkan NLS berperan sebagai *surface active agent* atau surfaktan (Filder JF, 2001). Untuk meningkatkan sifat hidrofilitas NLS dan efisiensi terhadap kebutuhan bahan penyulfonasi natrium bisulfid NaHSO_3 , serta penanganan dalam pemurnian produk NLS, dilakukan dengan menambahkan katalis basa NaOH sekaligus sebagai pengatur pH sehingga tidak perlu menggunakan bahan penyulfonasi NaHSO_3 yang berlebih. Reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS menggunakan katalis NaOH , berlangsung serupa dengan sulfonasi terhadap 1,2-diguasilpropana-1,3-diol. Langkah pertama berlangsung melalui pembentukan kuinon metida dengan pemecahan gugus α -hidroksil (eliminasi air). Reaksi adisi elektrofilik terhadap kuinon metida oleh bisulfid menghasilkan natrium 1,2-diguasilpropana- α -sulfonat yang mengeliminasi air dan diikuti adisi elektrofilik yang menghasilkan natrium 1,2-diguasilpropana- α, γ -disulfonat (Fengel D. dan G. Wegener. 1995)

Kinetika reaksi merupakan ilmu yang mempelajari tentang kecepatan reaksi kimia secara kuantitatif serta faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi kimia tersebut. Pada kinetika kimia selain mempelajari kecepatan reaksi juga mempelajari : 1) Mekanisme reaksi, yaitu perubahan struktur atom dalam molekul zat pereaksi selama reaksi berlangsung, untuk membentuk zat hasil reaksi (produk reaksi). 2) Menentukan konstanta kecepatan reaksi (k). 3) Pengaruh variabel-variabel pada kecepatan reaksi. Dalam kaitannya dengan perancangan proses, kinetika reaksi mempunyai beberapa fungsi utama yaitu: 1) menentukan mekanisme reaksi kimia. 2)

menetapkan kondisi operasi, 3) merancang volume/kapasitas reaktor yang sesuai. 4) cara pengontrolan dan alat-alat bantu (Walas, 1981). Kecepatan reaksi didefinisikan sebagai perubahan reaksi atau produk dalam satu satuan reaksi. Selain itu kecepatan reaksi (laju reaksi) juga sebagai laju berkurangnya konsentrasi suatu pereaksi atau laju bertambahnya suatu produk. Model kinetika sederhana yang sering dipakai yaitu: $-r_A = k(t) C_A^a C_B^b$, dimana k adalah konstanta kecepatan reaksi (fungsi dari temperatur), C_A, C_B adalah konsentrasi A dan B di dalam larutan, a : orde reaksi terhadap A, b : orde reaksi terhadap B. Pada umumnya percobaan tersebut dilakukan pada reaktor *batch* dengan kondisi operasi pada volume dan temperatur tetap, hal ini akan sangat memudahkan untuk diinterpretasikan. Proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) dengan reaksi sebagai berikut:



atau dapat ditulis dengan persamaan berikut: $a A + b B \rightarrow c C + d D$. Neraca massa lignin (A) Dalam Reaktor adalah: [Kec. massa masuk - kec. massa keluar - kec. massa reaksi = kec. massa akumulasi]

$$0 - 0 - V.k.C_A^n = \frac{d(V.C_A)}{dt}$$

Jika volume reaktor dianggap tetap maka: $-r_A = -\frac{d(C_A)}{dt} = -k.C_A^n$.

Penyelesaian untuk menghitung harga k dan orde reaksi digunakan cara integral.

Persamaan reaksi:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B \dots\dots\dots 1)$$

Jika konversi $A = x_A$, dan konsentrasi awal A dan B, berturut-turut C_{A0} dan C_{B0} , maka :

$$(-r_A) = -\frac{dC_{A0}(1-x_A)}{dt} = C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}(1-x_A)(C_{B0} - C_{A0}x_A) \dots 2)$$

Jika konsentrasi awal $C_{B0} = M C_{A0}$ atau $(C_{B0}/C_{A0}) = M$, maka :

$$(-r_A) = C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}^2 (1-x_A)(M-x_A), \text{ jika diintegrasikan menjadi,}$$

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)(M-x_A)} = C_{A0} k \int_0^t dt \dots\dots\dots 3)$$

Setelah diintegrasikan dan diubah kembali ke C_A dan C_B , diperoleh:

$$\left(\ln \frac{1-x_B}{1-x_A} \right) = \ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)} = \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{C_B}{M C_A} \dots\dots\dots 4)$$

Jika $M \neq 1$, substitusi persamaan 3 dan 4, maka

$$n \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = C_{A_0} (M - 1) k t = (C_{B_0} - C_{A_0}) k t \dots\dots\dots 5)$$

$$\ln \frac{C_B}{C_A M} = (C_{B_0} - C_{A_0}) k t \dots\dots\dots 6)$$

$$\ln \frac{C_B}{C_A} = (C_{B_0} - C_{A_0}) k t + \ln M \dots\dots\dots 7)$$

Dengan mengetahui konsentrasi lignin awal (C_{A_0}) dan konsentrasi natrium bisulfit awal (C_{B_0}) serta mengetahui konsentrasi masing-masing setiap fungsi waktu (C_A dan C_B) atau konversi lignin NLS setiap fungsi waktu, diperoleh harga konstanta laju reaksi (k), faktor frekuensi tumbukan (A) dan energi aktivasi reaksi (E), dan selanjutnya dapat ditentukan model kinetika reaksi yaitu laju reaksi (r_A)

Tetapan Arrhenius :

$$k = A e^{-E/RT} \dots\dots\dots 8)$$

2. Metode Penelitian

Penelitian meliputi proses sulfonasi, dan permodelan kinetika.

2.1. Proses sulfonasi

Proses sulfonasi lignin dengan bahan penyulfonasi natrium bisulfit ($NaHSO_3$) menghasilkan natrium lignosulfonat (NLS). Lignin isolat dengan bobot tertentu (5 gram) disuspensikan dengan 150 ml air atau perbandingan lignin : air (1 : 30 b/v), dalam labu bulat leher 3 ukuran 500 ml dan diaduk menggunakan *magnetic-stirrer*. Suspensi ini ditambahkan natrium bisulfit ($NaHSO_3$). pereaksi ($NaHSO_3$ terhadap lignin) divariasikan yaitu 40, 50, 60, dan 70 % b/b, pH divariasikan yaitu 4, 5, 6, dan 7 dengan menambahkan $NaOH$ konsentrasi 20 % sebagai katalis yang ditunjukkan dalam skala indikator pH universal. Campuran tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* agar campuran bereaksi sempurna. Suhu reaksi divariasikan yaitu 70, 80, 90 dan 100 °C, dengan pemanas *water bath* selama 4 jam, yang dimonitor dengan termometer. Hasil reaksi berupa produk NLS, sisa reaksi (lignin dan natrium bisulfit) serta air. Proses pemisahan dan pemurnian produk NLS dilakukan melalui beberapa tahap yaitu: hasil reaksi dievaporasi guna mengurangi volume air pada suhu 100 °C, larutan yang telah pekat disaring dengan corong *buchner* untuk memisahkan sisa lignin yang tidak bereaksi. Filtrat berupa larutan NLS yang masih mengandung sisa natrium bisulfit yang tidak bereaksi. Filtrat kemudian ditambahkan metanol sebanyak kurang lebih 30 ml sambil dikocok kuat sehingga natrium bisulfit sisa terikat oleh metanol, kemudian dipisahkan menggunakan corong *buchner* untuk memisahkan sisa natrium bisulfit tersebut. Larutan NLS diuapkan pada suhu 60 °C untuk mengurangi metanol dan mendapatkan NLS pekat, kemudian dikeringkan dalam oven vakum maksimum suhu 50°C, ditimbang sampai diperoleh NLS dengan bobot konstan. NLS yang dihasilkan berupa serbuk/bubuk dan memiliki kemurnian yang tinggi. Hasil penelitian terdahulu diperoleh kondisi proses optimum adalah pada pH 6,03, suhu reaksi pada 90 °C, dengan konversi 70,20 % (Ismiyati dan Suryani A., 2008)

2.2 Pemodelan kinetika Reaksi.

Pemodelan dilakukan melalui pendekatan sistematis empiris (pemodelan) dengan tahapan sebagai berikut: 1) Membuat hubungan antara konversi (x_A) lignin menjadi NLS yang diperoleh pada berbagai suhu (70, 90 dan 100 °C) dan waktu (2,3,4 dan 5 jam). 2) Menentukan nilai perbandingan antara konsentrasi lignin isolat dibanding dengan konsentrasi $NaHSO_3$ ($M = C_{B_0}/C_{A_0}$, mol/mol). 3) Melakukan linierisasi (penentuan orde reaksi), dengan membuat hubungan

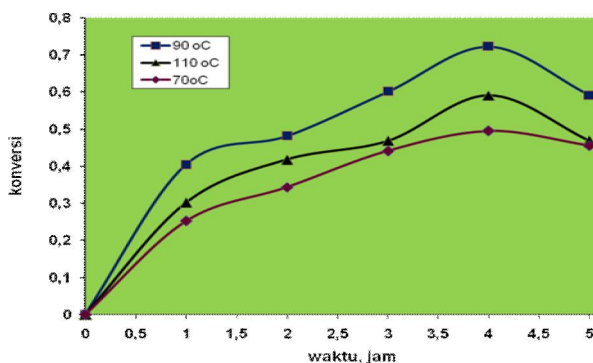
antara $\ln(C_B/C_A)$ terhadap waktu reaksi pada berbagai suhu, akan diperoleh persamaan linier dan diperoleh nilai slope, kemudian nilai k (konstanta laju reaksi) diketahui. Dengan perhitungan matematik didapat nilai A (faktor frekuensi tumbukan) dan E (tenaga aktivasi), sehingga diperoleh model kinetika reaksi yaitu persamaan laju reaksi (r_A) dan konstanta laju reaksi (k). 4) Melakukan perhitungan kembali atau validasi model kinetika yang dihasilkan.

3. Hasil dan Pembahasan.

3.1. Penentuan orde reaksi

Setiap reaksi kimia memiliki fenomena persamaan reaksi yang berbeda satu sama lain, yaitu memiliki model kinetika reaksi tertentu. Model kinetika reaksi sulfonasi lignin dapat ditentukan dengan perolehan nilai konversi NLS yang dihasilkan pada setiap waktu tertentu, pada kondisi operasi yaitu nisbah pereaksi, pH optimum. Hubungan konversi terhadap waktu reaksi, pada berbagai suhu disajikan pada Gambar 1.

Pada Gambar 1, terlihat bahwa konversi pembentukan natrium lignosulfonat (NLS) sampai dengan waktu tertentu terjadi kenaikan, hal ini disebabkan karena dengan bertambahnya waktu reaksi, maka kesempatan molekul-molekul zat pereaksi untuk saling bertumbukan semakin sempurna. Selanjutnya mengalami penurunan disebabkan semakin lama terjadi degradasi yang kuat sehingga membentuk reaksi samping yang mengakibatkan penurunan konversi. Reaksi sulfonasi yang terjadi diindikasikan sebagai reaksi orde dua, disebabkan nisbah reaktan antara lignin dan natrium bisulfite sebagai bahan penyulfonasi sangat berpengaruh terhadap perolehan konversi (Levenspiel O. 1972)



Gambar 1. Hubungan konversi lignin menjadi NLS terhadap waktu reaksi pada berbagai suhu reaksi.

Persamaan reaksi orde dua berlaku sebagai berikut:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B \dots\dots\dots 9)$$

Jika konversi lignin = x_A , dan konsentrasi awal lignin dan konsentrasi awal natrium bisulfite, berturut-turut C_{A0} dan C_{B0} , dan M adalah C_{B0}/C_{A0} , maka :

$$(-r_A) = -\frac{dC_{A_0}(1-x_A)}{dt} = C_{A_0} \frac{dx_A}{dt} = kC_{A_0}(1-x_A)(C_{B_0} - C_{A_0}x_A) \dots\dots 10)$$

$$(-r_A) = C_{A_0} \frac{dx_A}{dt} = kC_{A_0}^2(1-x_A)(M-x_A) \dots\dots\dots 11)$$

Setelah diintegrasikan dan diubah kembali ke C_A dan C_B , diperoleh:

$$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = \ln \frac{C_B C_{A_0}}{C_{B_0} C_A} = \ln \frac{C_B}{M C_A} \dots\dots\dots 12)$$

Substitusi persamaan 11) dan 12) diperoleh:

$$\ln \frac{C_B}{C_A} = (C_{B_0} - C_{A_0}) k t + \ln M \dots\dots\dots 13)$$

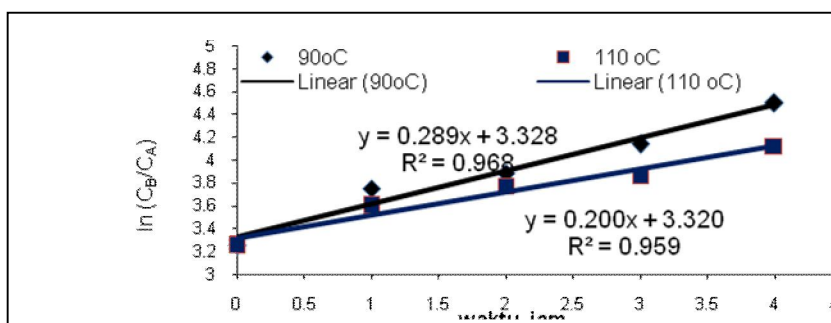
konsentrasi natrium bisulfit mula-mula (C_{B_0}) yaitu $19,2308 \times 10^{-5}$ mol/liter dan konsentrasi lignin mula-mula (C_{A_0}) yaitu $7,45045 \times 10^{-6}$ mol/liter, sehingga

$$M = \left(\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \right) = 25,8115385 \quad \text{atau} \quad \ln M = 3,25082161 \quad 9$$

Dari persamaaan 13) dapat dibuat hubungan antara $\ln C_B/C_A$ terhadap waktu reaksi pada berbagai suhu seperti disajikan pada Tabel 1 , Selanjutnya dibuat grafik hubungan antara $\ln C_B/C_A$ terhadap waktu reaksi (t), seperti disajikan pada Gambar 2

Tabel 1. Hubungan $\ln (C_B/C_A)$ terhadap waktu (t) reaksi pada berbagai suhu

waktu, jam	$\ln (C_B/C_A)$	
	90 °C	110 °C
0	3,2508	3,2508
1	3,7515	3,5987
2	3,8876	3,7753
3	4,1443	3,8645
4	4,5026	4,1210



Gambar 2 . Hubungan $\ln (C_B/C_A)$ terhadap lama reaksi, pada berbagai suhu.

Dari grafik hubungan antara $\ln C_B/C_A$ terhadap waktu reaksi, diperoleh persamaan linier yang menunjukkan reaksi sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) yang merupakan orde 2.

3.2 Penentuan nilai A dan E

Nilai slope dicari dengan pengolahan data statistik dimana nilai slope adalah $(C_{B_0} - C_{A_0}) k$ dan intersep dalah $\ln M$, selanjutnya dapat dihitung nilai k dan R-sq. Harga k untuk masing-masing suhu disajikan pada Tabel 2`

Tabel 3.2 Nilai slope , nilai k, dan R-sq

Suhu, °C	Slope (C _{B0} -C _{A0}) k	K (mol ⁻¹ jam ⁻¹)	K (mol ⁻¹ s ⁻¹)	R-sq, %
90	0,289	1563,36 85	0,434	0,968
110	0,200	1081,91 59	0,301	0,959

Sedangkan nilai k, dapat didefinisikan sebagai konstanta *Arrhenius*, yaitu:

$\ln k = \ln A - \frac{E/R}{T}$. Data diatas dapat digunakan untuk menghitung harga A dan E, dapat dilakukan dengan cara eliminasi, untuk setiap nilai k pada suhu 90 °C dan 110 °C sebagai berikut:

$$\ln k_{90} = \ln A - E/R (1/T_{90})$$

$$\ln k_{110} = \ln A - E/R (1/T_{110}) \quad (-)$$

$$\ln k_{90} - \ln k_{110} = -E/R (1/T_{90} - 1/T_{110})$$

$$0,368109322 = -(E/R) \times (0,000143855)$$

sehingga nilai (-E/R) adalah 2558,89354

dan nilai A yang didapat adalah :1,35703832

Sehingga konstanta kecepatan reaksi (k) adalah: $k = 1,35703832 e^{\frac{-2558,89354}{T}}$

3.3 Validasi Model Kinetika Reaksi.

Model kinetika reaksi yaitu konstanta laju reaksi (k) yang dihasilkan digunakan untuk menghitung kapasitas reaktor untuk penggandaan skala (*scale up*) tanpa harus melalui penelitian pada pada tingkat scale up tersebut. Dari persamaan 4 diatas yaitu

$$\ln C_B/C_A = (C_{B0} - C_{A0}) k t + \ln M, \text{ atau } C_A = C_B/M \cdot e^{(C_{A0} - C_{B0}) k t}$$

Validasi dapat dilakukan dengan membandingkan antara nilai lignin bereaksi (C_A) pada berbagai suhu menggunakan rumus 5, dengan nilai lignin bereaksi (C_A) pada berbagai suhu yang dihasilkan pada skala laboratorium. Dengan memasukkan harga C_{A0} = 7,45045x10⁻⁶ mol/ml, C_{B0} = 19,2308x10⁻⁵ mol/ml, pada suhu (t) optimum (90 °C) dimana C_{B(90)} = 18,6928x10⁻⁵ mol/ml, harga M = 25,8115385, serta harga k₍₉₀₎, pada waktu t. Hasil validasi C_A sebagai berikut:

Tabel 3. Hasil validasi perhitungan C_A

C _A , mol/liter (data lab.)	C _B /M	e(C _{A0} -C _{B0}) k t	Validasi C _A , mol/liter
2,978x10 ⁻⁶	7,277x10-6 (waktu: 3 j)	0,420210	3,058x10 ⁻⁶
2,071x10 ⁻⁶	7,242x10-6 (waktu: 4 j)	0,300934	2,179x10 ⁻⁶

Dengan demikian model kinetika reaksi, yaitu konstanta laju reaksi (k) dapat diterima. Model kinetika laju reaksi(k) dapat digunakan untuk menghitung massa lignin bereaksi (C_A) pada

berbagai kapasitas produksi NLS dalam penggandaan kapasitas, selama waktu tertentu. Simulasi pada berbagai kapasitas produksi NLS digunakan untuk menentukan kapasitas NLS optimum.

4. Kesimpulan

Pemodelan kinetika proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) yang dilakukan melalui pendekatan sistematis empiris (pemodelan), dapat disimpulkan sebagai berikut:

- 1) Reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS merupakan reaksi orde 2, dengan konstanta laju reaksi (k)
 $= 1,35703832 e^{-2558,89354/T} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- 2) Hasil validasi menunjukkan bahwa data laboratorium dan hasil perhitungan model kinetika reaksi terdapat kesamaan, sehingga model kinetika yaitu nilai konstanta laju reaksi (k) tersebut dapat diterima.

Daftar Pustaka

- Filder FJ. 2001. Commercial Consideration and Markets for Naturally Derived Biodegradable Surfactant. *Inform* 12 (12) : 1161 – 1164
- Fengel D. dan G. Wegener. 1995. Kayu: Kimia, ultra struktur, reaksi-reaksi. Terjemahan. Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Ismiyati, Suryani A., 2008“ Pembuatan Natrium Lignosulfinat Berbahan Dasar Lignin Isolat Tandan Kosong Kelapa Sawit: Identifikasi, dan Uji Kinerja Sebagai Bahan Pendispersi”, *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, Vol. 19 (1), 25-29
- Levenspiel O. 1972. *Chemical Reaction Engineering*. 2nd ed. John Willey & Sons, Inc. New York