

I.B.1a.2.c.6.

ISSN 1693-9433

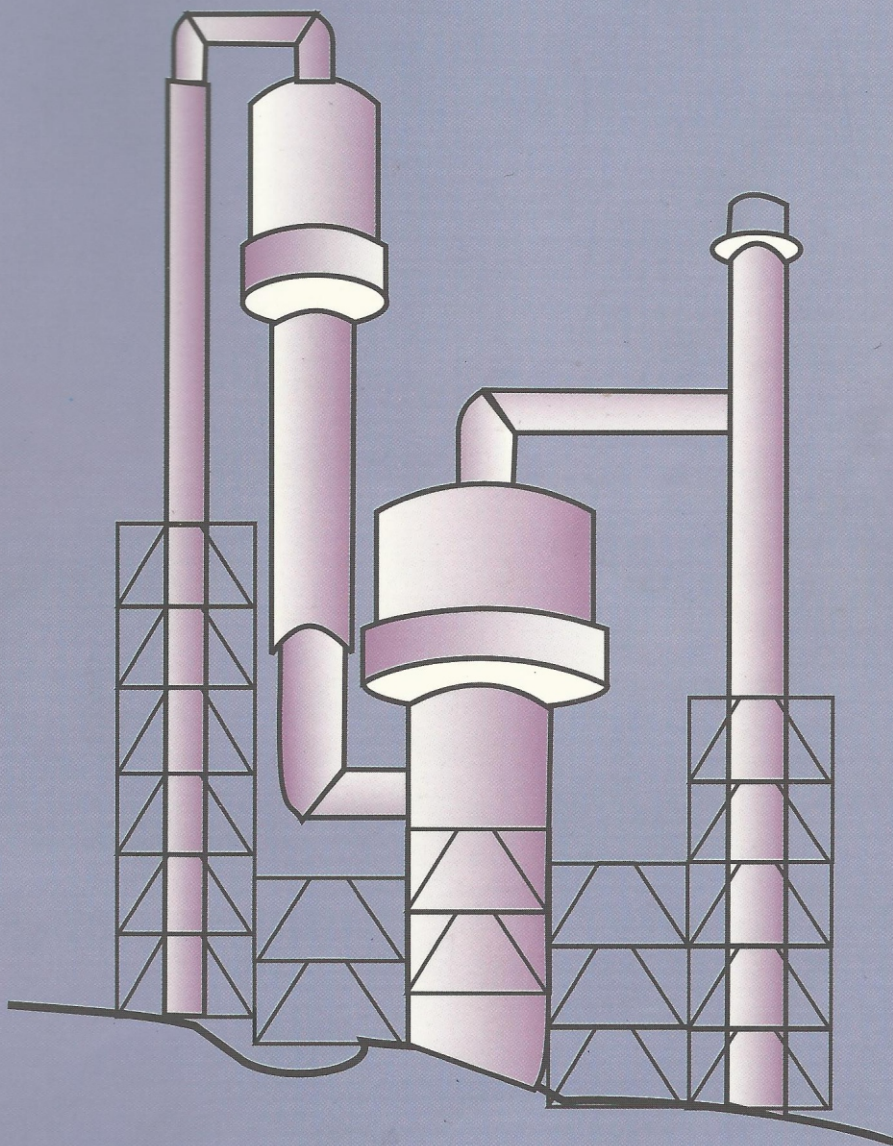
JURNAL

INDONESIAN CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL

TEKNIK KIMIA

Vol. 6 No. 3 Desember 2007

INDONESIA



ISSN 1693-9433



9 771693 943318

Jurnal Teknik Kimia Indonesia	Vol.6	No.3	Hlm. 657 - 709	Bandung Desember 2007	ISSN 1693 - 9433
-------------------------------------	-------	------	----------------	--------------------------	---------------------

JURNAL *INDONESIAN CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*
TEKNIK KIMIA
INDONESIA

Vol. 6 No.3 Desember 2007

Ketua Dewan Editor :

Yazid Bindar, Ph.D., M.Sc., Ir
Institut Teknologi Bandung

Dewan Editor :

Abdullah, Ph.D., MS., Ir
Universitas Diponegoro

Didi Dwi Anggoro, Ph.D., M.Eng., Ir
Universitas Diponegoro

HM. Hatta Dahlan, Dr., M.Eng., Ir
Universitas Sriwijaya

Hj. Susila Arita, Dr., Ir
Universitas Sriwijaya

Herri Susanto, Prof., Dr., Ir
Institut Teknologi Bandung

Mahfud, Dr., DEA., Ir
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Sanggono Adisasmito, Ph.D., M.Sc., Ir
Institut Teknologi Bandung

Sugeng Winardi, Prof., Dr., Ir
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Suryo Purwono, Ph.D., MA.Sc., Ir
Universitas Gadjah Mada

Wahyudi Budi Sediawan, Prof., Ph.D., SU., Ir
Universitas Gadjah Mada

Penerbit :

ASOSIASI PENDIDIKAN TINGGI TEKNIK KIMIA INDONESIA
(**A P T E K I N D O**)

Sekretariat Redaksi:

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10 Bandung 40132
Telp. (022) 250 0989 Ext. 355 Fax. (022) 250 1438
E-mail : redaksi_jtki@che.itb.ac.id, Web : www.che.itb.ac.id/jtki

Kata Pengantar

Kali ini Jurnal Teknik Kimia Indonesia hadir kembali menampilkan artikel-artikel untuk penerbitan edisi Vol.6 No.3 Desember 2007. Artikel-artikel tersebut telah melewati proses penilaian oleh Tim Mitra Bestari dan telah mendapatkan persetujuan untuk naik cetak.

Edisi JTKI kali ini menampilkan 7 artikel dari penulis-penulis yang berasal dari berbagai perguruan tinggi. Tema yang dihadirkan cukup beragam, dari masalah katalis dan katalisis, perpindahan panas, sampai simulasi proses.

Kami atas nama Dewan Editor mengucapkan selamat kepada para penulis yang karya tulisnya telah berhasil melewati proses penilaian dan artikelnya kemudian mendapatkan persetujuan untuk naik cetak. Kami juga ingin sampaikan ucapan terimakasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada Tim Mitra Bestari atas kerjasama, penilaian yang selektif, serta saran-saran yang membangun.

Bersama ini kami sampaikan pula bahwa Jurnal Teknik Kimia Indonesia kini telah dapat diakses di [www. JurnalTKimia.org](http://www.JurnalTKimia.org). Kami juga mengundang para penulis untuk mengirimkan artikelnya untuk dipublikasikan pada JTKI.

Akhir kata, kami ucapkan selamat membaca.

Salam,

Ketua Dewan Editor

JURNAL
TEKNIK KIMIA
INDONESIAN CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL
INDONESIA
Vol. 6 No.3 Desember 2007

Daftar Isi

- Analisis Kinetika Pulp Bleaching dengan Hidrogen Peroksida** 657 – 665
Ahmad M. Fuadi, Wahyudi B. Sediawan, Rochmadi, Suryo P.
- Simulasi Produksi Hidrogen Melalui CO₂ Methane Reforming pada Reaktor Membran** 666 – 675
Azis Trianto, Ira Santrina JC, Susilo Yuwono
- Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Ozonation of Endosulfan with Activated Carbon as Catalyst** 676 – 680
Enjarlis, Setijo Bismo, Slamet, Roekmijati W. Soemantojo
- Stabilisasi Dedak Padi Melalui Pemasakan Ekstrusif** 681 – 688
I. Dewa Gede Arsa Putrawan, Tatang Hernas Soerawidjaja
- Pembuatan Monogliserida** 689 – 698
Tirto Prakoso, Maria Mahardini Sakanti
- Pembuatan dan Uji Aktivitas Katalis HTSC Berbasis Besi Oksida** 699 – 704
Fitri Rumiani, Subagjo
- Esterifikasi Asam Lemak Bebas dalam Minyak Sawit Mentah untuk Produksi Metil Ester** 705 – 709
Tirto Prakoso, Indra B. Kurniawan, R. Heru Nugroho

ANALISIS KINETIKA PULP BLEACHING DENGAN HIDROGEN PEROKSIDA

Ahmad M Fuadi ⁽¹⁾, Wahyudi, B.Sediawan ⁽²⁾, Rochmadi, Suryo P. ⁽²⁾

⁽¹⁾ Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Muhammadiyah Surakarta
Jl A. Yani Tromol Pos 1 Pabelan Kartasura- Surakarta

⁽²⁾ Jurusan Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada Yogyakarta
Jl Grafika No.2 Bulak Sumur, Yogyakarta-55284
E-mail: fuadi60@Yahoo.com

~~01/10/2008~~
2,8

Abstrak

Meningkatnya perhatian terhadap lingkungan, telah memicu pengembangan teknologi pada pemutihan pulp. Senyawa pemutih pulp yang mengandung klorin digantikan dengan senyawa yang ramah lingkungan, antara lain H_2O_2 . Tulisan ini mengusulkan mekanisme yang terjadi pada proses bleaching dengan menggunakan H_2O_2 dalam suasana basa. Mekanisme bleaching dimulai dengan transfer masa yang berlangsung sangat cepat, kemudian diikuti dengan pembentukan ion HOO . Ion ini kemudian bereaksi dengan lignin, sehingga terjadi delignifikasi. Proses bleaching dilakukan dengan H_2O_2 pada suasana basa yang didahului dengan proses chelating stage. Sebanyak 20 gram pulp kering ditambah dengan 2,5% H_2O_2 , NaOH dan aquades hingga mencapai konsistensi 10%, dicampur sampai homogen kemudian dimasukkan dalam kantong plastik lalu dipanaskan di dalam water bath pada suhu $70^\circ C$ pada berbagai waktu dan kadar NaOH. Setelah kondisi operasi dicapai, dilakukan analisa sisa H_2O_2 , derajat putih, bilangan kappa serta viskositas larutan pulp. Uji ketepatan model yang diusulkan dilakukan dengan membandingkan antara data sisa H_2O_2 dan sisa kandungan lignin yang diperoleh dari percobaan dengan perhitungan yang diperoleh dari penyelesaian model matematikanya. Hasilnya menunjukkan bahwa mekanisme yang diajukan bisa mewakili proses bleaching yang dijalankan pada suhu $70^\circ C$.

Kata kunci: Bleaching, Hidrogen Peroksida, Kinetika

Abstract

As the result of increasing environmental concern, new technologies for bleaching pulps have been developed. Chlorine containing bleaching agents has been replaced by more environmentally benign chemical, such as H_2O_2 . This paper proposes mechanism of alkaline peroxide bleaching in order to get better understanding of the process mechanism. Bleaching mechanism is started by very fast mass transfer, followed by ion HOO formation. This ion then reacts with lignin which leads to delignification. Before bleaching by H_2O_2 in alkaline condition, the pulp bleaching is preceded by chelating stage process. As much as 20 gram of dry pulp is added with 2.5% H_2O_2 , NaOH and aquadest until 10% consistency is obtained and mixed completely and then the solution is put in to plastic bag. It is then heated in water bath at $70^\circ C$ at various time and concentration of NaOH. When the process condition is reached, residual of H_2O_2 , brightness, kappa number and pulp solution viscosity are determined. The model is examined by comparison between the concentration residual of H_2O_2 and of lignin from experimental data and calculation result of mathematical model. The result shows that the proposed mechanism can well represent the bleaching process at $70^\circ C$

Keywords: Bleaching, Hydrogen Peroxide, Kinetic

1. Pendahuluan

Penggunaan kertas dunia saat ini diperkirakan sekitar 240 juta ton per tahun dan terus mengalami kenaikan sekitar 3,5% tiap tahunnya. Meningkatnya kebutuhan kertas ini menyebabkan kebutuhan bahan pemutih juga mengalami kenaikan yang tajam (Bayer dkk., 1999). Mengingat begitu besarnya pemakaian bahan pemutih, maka perlu diperhatikan efek samping yang disebabkan oleh penggunaan bahan tersebut. Klorine merupakan salah satu bahan pemutih yang dalam penggunaannya banyak menimbulkan pencemaran terhadap lingkungan.

Cairan limbah yang ditimbulkan dari proses *bleaching* dengan menggunakan ClO_2 , diketahui memberikan pencemaran terhadap lingkungan sekitarnya (Coakley, 2001). Klorin bisa bereaksi dengan senyawa-senyawa organik yang ada membentuk senyawa organo-klorin yang bersifat racun, misalnya dioksin. Dioksin ditemukan tidak hanya dalam cairan limbah, tetapi juga dalam produk-produk kertas yang dihasilkan. Nakatama dkk (2004) melakukan proses pemutihan dengan ClO_2 . Dalam penelitiannya, air limbah dari proses ini mengandung khloroform. Hal ini dibuktikan dengan pengujian sampel air buangan dan udara di sekitar proses yang ternyata mengandung khloroform pada batas yang bisa diukur. Khloroform merupakan racun bagi organ-organ yang vital seperti jantung, ginjal maupun hati. Khloroform juga dipastikan sebagai zat *carcinogenic* serta sangat beracun.

Dengan meningkatnya keperdulian masyarakat terhadap lingkungan yang bersih dan sehat, pemakaian bahan-bahan kimia yang mengandung khlorin sebagai bahan pemutih mulai digantikan oleh bahan-bahan yang ramah lingkungan. Hidrogen peroksida salah satu bahan kimia yang ramah lingkungan mulai memegang peranan yang penting. Beberapa penelitian yang terkait dengan pemakaian hidrogen peroksida sebagai bahan pemutih *pulp* telah banyak dilakukan untuk mendapat hasil pemutihan yang maksimal. Lopez (2003) melakukan penelitian dengan menggunakan hidrogen peroksida yang dikombinasikan dengan berbagai zat pemutih, kemudian dicari kondisi optimumnya.

Penentuan kondisi optimum dikaitkan dengan derajat putih yang dicapai, dan kekuatan serat *pulp* yang dikaitkan dengan viskositas. Khan (2005) melakukan penelitian dengan menggunakan hidrogen peroksida yang dicampur dengan asam asetat, asam formiat dan air untuk memutihkan *pulp* dari jerami. Proses pemutihan dilakukan pada suhu 50 hingga 90°C selama 1 hingga 5 jam. Hasil yang diamati adalah bilangan

kappa, derajat polimerisasi dan derajat putih. Kristova (2003) melakukan penelitian dengan bahan baku *pulp* dari rami yang mempunyai derajat putih sekitar 50% ISO diputihkan dengan multi stage peroksida. Pengaruh waktu, suhu dan bahan diamati untuk mendapatkan derajat putih yang maksimum serta penurunan viskositas *pulp* yang minimum.

Pada proses *bleaching* terjadi reaksi antara zat-zat kimia sebagai *bleaching agent* dengan zat-zat pembawa warna yang ada di dalam *pulp*. Pemahaman mekanisme yang terjadi pada proses *bleaching* ini merupakan hal yang sangat penting, terutama yang terkait dengan nilai parameter-parameter kecepatan reaksi, yang diperlukan dalam perancangan reaktor *bleaching*. Pada penelitian ini akan dipelajari mekanisme yang terjadi pada proses *bleaching* dengan hidrogen peroksida, sekaligus mencari parameter-parameter kecepatan reaksinya.

2. Fundamental

Komponen-komponen yang ada di kayu dapat dibedakan menjadi beberapa kelompok antara lain zat-zat organik dengan berat molekul kecil, zat-zat organik dengan berat molekul besar serta zat-zat an organik. Zat-zat organik dengan berat molekul besar antara lain kelompok selulosa dan lignin. Selulosa di kayu berkisar 40-45% dari material kering dengan derajat polimerisasi berkisar 10.000 (Fengel, Wegner 1989). Kandungan lignin di *softwood* lebih tinggi daripada di *hardwood*.

Komponen-komponen lain dalam kayu yang larut dalam larutan organik netral atau air disebut ekstraktif. Beberapa diantaranya adalah lemak, *waxes*, alkaloid, terpen, terpenoid, steroid, komponen fenol, protein dan pati. Kandungan ekstraktif sekitar 4-10% dari kayu kering yang mengumpul pada daerah tertentu (Sjöström, 1981). Total kandungan bahan-bahan anorganik dalam tumbuh-tumbuhan umumnya sangat kecil, serta tergantung dari asal tumbuh-tumbuhan itu tumbuh (Fengel, Wegner 1989).

Proses *pulping* serpihan-serpihan kayu akan menyebabkan terjadinya pemotongan dan pelarutan lignin serta beberapa *metal ion* yang ada, fenomena ini akan menyebabkan adanya sedikit perbedaan kandungan zat-zat an-organik yang ada di kayu dan yang ada di *pulp*. Beberapa *metal ion* yang ada di dalam *pulp* ditunjukkan pada Tabel 1 (Basta, dkk., 1991)

Tabel 1. Kandungan *metal ions* pada *kraft pulp*

Jenis Kayu	Kappa	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Fe mg/kg	Cu mg/kg
<i>Soft wood</i>	27 ± 2	200-300	86-210	3-25	1-2
<i>Hard wood</i>	17 ± 1,5	180-280	115-130	8-11	<1

Metal ions yang ada di *pulp* mempunyai pengaruh yang sangat besar terhadap hasil *bleaching* dengan menggunakan hidrogen peroksida. Sifat-sifat *pulp* merupakan turunan dari sifat-sifat komponen utamanya (selulosa, hemiselulosa dan lignin). Kekuatan kertas tergantung dari kekuatan individual dari rantai-rantai selulosa dan ikatan hidrogen yang terbentuk antara molekul-molekul selulosa di dalam serat dan antar serat. Kemampuan selulosa untuk membentuk ikatan hidrogen ini menyebabkan kemampuan yang besar pula untuk menyatu dengan air. Sebenarnya selulosa merupakan senyawa yang tidak berwarna, sehingga tidak perlu *bleaching*.

Proses *bleaching* dijalankan untuk menghilangkan warna-warna komponen lain. Namun demikian, degradasi selulosa bisa terjadi selama proses *bleaching* berlangsung. Untuk menentukan tingkat degradasi selulosa, maka perlu diukur panjang rata-rata dari molekul selulosa. Untuk melakukan ini, *pulp* dilarutkan dalam pelarut selulosa kemudian diukur viskositasnya. Viskositas *pulp* digunakan sebagai indikator terjadinya degradasi selama *bleaching* dan untuk menunjukkan kekuatan lembaran-lembaran *pulp*. Meski demikian hubungan antara viskositas dan kekuatan lembaran kertas tidak linier. Penurunan viskositas tidak mesti diikuti dengan penurunan kekuatan, penurunan kekuatan akan terjadi jika nilai kritis dari viskositas terlampaui.

Tingkat derajat putih (*brightness*) dari *pulp* sangat dipengaruhi oleh banyak sedikitnya lignin yang terkandung di dalamnya. Lignin pada kayu alam mempunyai warna yang tipis, sedang sisa lignin setelah proses *pulping* dengan berbagai bahan kimia warnanya akan menjadi gelap. Disamping itu, warna ini akan semakin menjadi gelap dengan berjalannya waktu. Kandungan lignin selalu diukur setelah proses *pulping* maupun *bleaching*. Pengukuran lignin secara langsung cukup rumit, sehingga biasa dilakukan dengan cara yang tidak langsung yaitu dengan mengukur reaksi standard antara kalium permanganat dengan *pulp*.

Bahan-bahan kimia yang biasa digunakan untuk *bleaching pulp* bisa diklasifikasikan sebagai oksidator (klorin, klorin dioksida, oksigen, ozon dan hidrogen peroksida), sebagai reduktor yaitu sodium hidro sulfid. Bahan-bahan kimia ini dicampur dengan *pulp* dan dijaga pada kondisi, pH, suhu, konsentrasi dan waktu tertentu. Pada *bleaching* dengan hidrogen peroksida, perlu dilakukan treatment awal untuk menyingkirkan sebanyak-banyaknya kandungan *metal ions* yang ada di dalam *pulp*, sehingga pengaruh yang merugikan akibat dari keberadaan *metal ions* di dalam *pulp* bisa dihindari.

Pengaruh negatif yang disebabkan oleh adanya beberapa *metal ions* di dalam *pulp* adalah terjadinya dekomposisi hidrogen peroksida menjadi oksigen dan air yang tidak efektif dalam meningkatkan derajat putih *pulp*. Sebaliknya disosiasi hidrogen peroksida menjadi HOO[·] dan H₂O merupakan reaksi yang diharapkan. Anion HOO[·] merupakan zat aktif dalam proses *bleaching* dengan hidrogen peroksida. Hidrogen peroksida sangat stabil pada kondisi asam, tetapi pada kondisi basa lebih mudah untuk terdekomposisi. Dekomposisi hidrogen peroksida juga dipercepat dengan naiknya suhu. Anion HOO[·] ini, dalam *pulp* akan bereaksi dengan lignin, sehingga terjadi delignifikasi. Kemungkinan peruraian hidrogen peroksida dalam proses *bleaching* pada kondisi basa ditunjukkan pada persamaan reaksi (1) dan (2).



Beberapa *metal ions* bertindak sebagai katalisator terhadap terjadinya reaksi dekomposisi hidrogen peroksida, sebagaimana persamaan reaksi (2), seperti Mn, Fe dan Cu. Sementara ion logam yang lain, seperti Mg bertindak sebagai *inhibitor* terhadap terjadinya dekomposisi hidrogen peroksida. Sayangnya secara keseluruhan cenderung memperlambat dekomposisi hidrogen peroksida. Oleh karena itu, untuk mendapatkan kondisi yang optimal pada proses *bleaching* dengan menggunakan hidrogen peroksida, penanganan *metal ions* ini merupakan langkah yang sangat menentukan.

Fuadi dan Harald (2006) melakukan penelitian untuk membandingkan perbedaan hasil *bleaching* dengan hidrogen peroksida yang didahului dengan *chelating stage* dan yang tidak didahului dengan *chelating stage*. Hasilnya menunjukkan perbedaan yang sangat signifikan. Derajat putih yang bisa dicapai oleh *bleaching*

yang didahului dengan *chelating stage* bisa mencapai 89% ISO, sementara tanpa *chelating stage* hanya bisa mencapai 72% ISO, padahal pemakaian hidrogen peroksida yang digunakan jauh lebih banyak daripada hidrogen peroksida yang digunakan pada *bleaching* yang didahului dengan *chelating stage*. Disamping itu, degradasi selulosa dari *bleaching* yang tidak didahului dengan *chelating stage* jauh lebih besar daripada yang didahului dengan *chelating stage*. Hal ini ditunjukkan dengan penurunan viskositas yang tajam

Reaksi yang terjadi pada proses *bleaching* sangat kompleks karena beragamnya lignin. Proses reaksi pada *bleaching* diamati dengan mengukur kandungan lignin, derajat putih *pulp* dan sisa bahan kimia (Dence dan Reeve, 1996). Penelitian ini mempelajari mekanisme reaksi yang terjadi pada proses *bleaching*, melalui pemodelan matematika untuk mengevaluasi nilai parameter-parameter reaksinya. Beberapa asumsi dalam menyusun model ditampilkan pada Tabel 2 berikut.

Tabel 2. Asumsi dalam Pemodelan

No	Asumsi	Pertimbangan
1	Transfer massa berjalan sangat cepat, sehingga konsentrasi campuran di dalam sistem selalu homogen	Selulosa mempunyai sifat sangat mudah bersatu dengan air
2	Hanya ada satu macam peruraian H ₂ O ₂ sebagaimana persamaan reaksi (1)	Reaksi <i>bleaching</i> dijalankan pada suhu yang relatif rendah (70°C), serta sebelumnya dikenakan treatment di <i>chelating stage</i> , sehingga pengaruh <i>metal ions</i> bisa diabaikan
3	Konsentrasi OH tidak berubah selama proses <i>bleaching</i>	Data pengukuran pH pada akhir proses hampir konstan. Hal ini mungkin disebabkan terbentuknya kembali OH pada saat anion HOO bereaksi dengan lignin, persamaan reaksi (5)

3. Metodologi

Bahan baku yang diteliti adalah *pulp* dengan bilangan kappa 10,13 *brightness* 59,47% ISO dan *viscosity* 1175,7 dm³/kg. Sebelum proses *bleaching* dijalankan, terlebih dahulu *pulp* ditreatment di *chelating stage*, yaitu dengan cara menimbang *pulp* basah yang ekuivalen dengan 20 gram *pulp* kering. Kemudian asam sulfat 5 g/l sebanyak 10 ml, EDTA 2 kg/(ton *pulp*) serta aquades ditambahkan sehingga diperoleh konsistensi 10% dan kemudian dicampur sampai benar-benar homogen. Campuran dimasukkan dalam kantong plastik, kemudian dipanaskan dalam *water bath* pada suhu 70°C selama 1 jam.

Setelah kondisi dicapai, *pulp* dihampakan dan dicuci dengan hati-hati. Selanjutnya *pulp* di*bleaching* dengan menggunakan hidrogen peroksida 2,5%, NaOH 1,25%, 1,5% dan 1,75% dan aquades sehingga konsistensinya 10%. Campuran dimasukkan dalam kantong plastik dan ditempatkan dalam *water bath* pada suhu 70°C pada berbagai waktu. Setelah kondisi *bleaching* dicapai, *pulp* dipisahkan dari air filtratnya, dan dicuci secara hati-hati. Filtrat yang diperoleh dari pemisahan pertama disimpan untuk dianalisa sisa hidrogen peroksidanya serta pH filtrat. *Pulp* yang diperoleh diukur *brightness*, bilangan kappa serta viskositasnya.

Penentuan sisa H₂O₂ dilakukan dengan cara iyodometri. Konsentrasi hidrogen peroksida dalam sampel dapat dihitung dengan:

$$H_2O_2 \text{ g/l} = \left[S_2O_3^{2-} \right] * \frac{b * 34}{a * 2} \quad (3)$$

$$\left[S_2O_3^{2-} \right] = 0,1M$$

Pada penentuan *brightness*, dimulai dengan pembuatan lembaran kertas yaitu: 5 gram *pulp* yang akan diukur *brightness*nya dimasukkan dalam 1 liter aquades dicampur dengan menggunakan blender. Campuran dituang untuk dibuat lembaran kertas berdiameter 11 cm. Lembaran kertas ini kemudian diukur derajat putihnya dengan alat Elrepho 2000.

Pengukuran bilangan kappa dilakukan dengan cara menimbang *pulp* sekitar 0,5 sampai 3 gram kemudian diletakkan dalam gelas beaker bersama-sama dengan 230 ml aquades. Setelah itu dicampur untuk memisah-misahkan *pulp*. Kemudian dimasukkan 25 ml KMnO₄ (0,1 N) dan 25 ml H₂SO₄ (2M) agar terjadi reaksi pada suhu 25°C, setelah 10 menit reaksi dihentikan dengan menambahkan 6 ml KI 1 M. Iodine yang terbentuk dititrasikan dengan menggunakan Na₂S₂O₃. Bilangan kappa dihitung dengan:

$$Kappa = \frac{(x - y) * d}{m} \quad (4)$$

Pengukuran viskositas *pulp* dilakukan dengan cara menimbang *pulp* sekitar 130 sampai 180 mg, dimasukkan dalam botol plastik 50 ml, ditambahkan 25 ml aquades dan 2 batang tembaga kemudian digojok. Setelah *pulp*nya terurai, ditambahkan 25 ml larutan cupriethylenediamine (CED) 1 M. Selanjutnya, larutan *pulp* ini diukur viskositas intrinsiknya. Selama melakukan percobaan, pada akhir proses diukur pH dari filtrat.

Berdasarkan beberapa asumsi sebagaimana Tabel 2, maka mekanisme yang terjadi pada proses *bleaching* dengan hidrogen peroksida dimulai dengan transfer masa larutan H₂O₂ ke dalam *pulp* yang berlangsung sangat cepat, sehingga bisa dianggap konsentrasi dalam sistem setiap saat selalu homogen, kemudian diikuti dengan pembentukan ion HOO⁻, sebagaimana persamaan reaksi (1). Anion ini kemudian bereaksi dengan lignin, sebagaimana persamaan reaksi (5), sehingga terjadi proses pemutihan. Selama proses pemutihan ada kemungkinan terjadi degradasi selulosa.



Dengan adanya reaksi ini (5), maka konsentrasi OH dalam sistem selalu konstan. Berdasarkan reaksi-reaksi yang terjadi ini, bisa disusun persamaan untuk menghitung perubahan konsentrasi H₂O₂ dan kandungan lignin yang ada. Pada tulisan ini diusulkan persamaan kecepatan reaksi masing-masing mempunyai order satu terhadap pereaksinya sebagaimana persamaan 7, 8, dan 9. Kandungan lignin yang ada di dalam *pulp* dihitung secara tidak langsung dari bilangan kappa, yaitu:

$$\text{kadar lignin (\%)} = \text{bilangan kappa} \times 0,14\% \quad (6)$$

Perubahan kadar H₂O₂:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2][OH^-] - k_2[HOO^-] \quad (7)$$

Transfer massa ke padatan berlangsung sangat cepat, sehingga konsentrasi zat-zat yang ada di dalam *pulp* selalu seragam setiap saat. Anion HOO⁻ yang terbentuk dari reaksi (1) akan bereaksi dengan lignin sebagaimana reaksi (5). Konsentrasi HOO⁻ akan berubah setiap saat:

$$\frac{d[HOO^-]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3[HOO^-][\text{lignin}] \quad (8)$$

Jumlah lignin yang ada di dalam akan terus berkurang sebagaimana persamaan (9):

$$\frac{d[\text{lignin}]}{dt} = -k_3[HOO^-][\text{lignin}] \quad (9)$$

Penyelesaian persamaan (7, 8, dan 9) dimulai dengan mengambil nilai k₁, k₂, dan k₃ sebagai nilai awal. Harga awal H₂O₂, HOO⁻ dan lignin pada saat t = 0, adalah:

$$\begin{aligned} [H_2O_2] &= [H_2O_2]_0 \\ [HOO^-] &= 0 \\ [\text{lignin}] &= [\text{lignin}]_0 \end{aligned}$$

Persamaan 7, 8, dan 9 diselesaikan dengan cara runge-kutta, nilai-nilai konstanta reaksi dioptimasi dengan menggunakan metode Hooke-Jeeve, sampai diperoleh nilai-nilai sisa pereaksi H₂O₂ dan kandungan lignin antara data percobaan dengan hasil perhitungan model dengan perbedaan yang paling kecil, ditandai dengan nilai SSE yang minimum. Jika perbedaan antara hasil yang diperoleh dari perhitungan dengan data percobaan cukup kecil serta ada kecenderungan yang sama antara model yang diusulkan dengan data percobaan, maka mekanisme serta kinetika

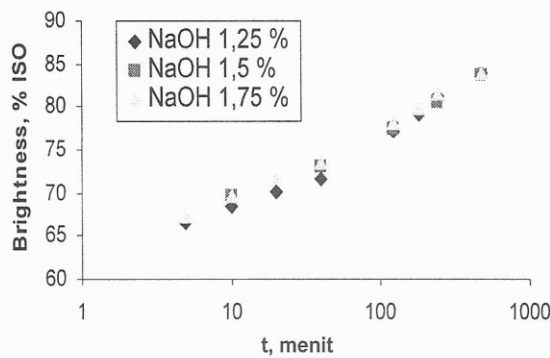
Tabel 3. Hasil *bleaching* dengan 2,5% H₂O₂ dan 1,25% NaOH

Waktu, menit	Brightness, % ISO	Sisa H ₂ O ₂ , g/L	pH akhir	Viskositas, dm ³ /kg	Kappa
0	59,47	2,778		1175,7	10,13
5	66,43	2,567	10,889	1163,65	9,95
10	68,35	2,533	10,832	1154,63	9,83
20	70,17	2,516	10,784	1156,25	9,62
40	71,67	2,413	10,77	1159,45	9,58
120	77,14	2,295	10,703	1143,1	8,78
180	79,03	2,108	10,573	1130,4	8,52
240	81,24	2,074	10,660	1121,1	8,24
480	83,92	2,006	10,592	1096,5	7,94

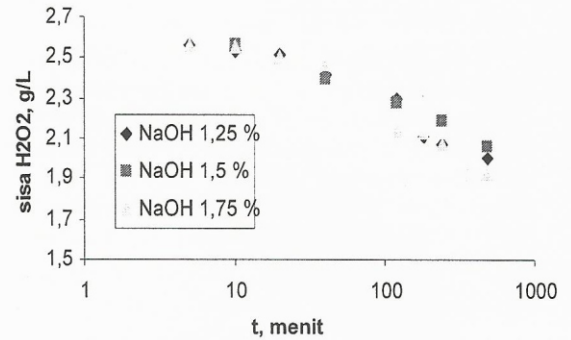
yang diusulkan bisa mewakili proses yang terjadi selama proses *bleaching*

4. Hasil Penelitian

Data hasil percobaan *bleaching* disajikan pada Tabel 3 sampai dengan 5. Pada ketiga tabel tersebut disajikan nilai *brightness*, Sisa H_2O_2 , pH akhir, Viskositas, dan bilangan kappa yang diperoleh pada berbagai waktu *bleaching*. Sementara itu grafik yang menunjukkan hasil *bleaching* pada berbagai penambahan NaOH, disajikan pada Gambar 1 dan 2 berikut.



Gambar 1. Hubungan waktu *bleaching* dengan *brightness*



Gambar 2. Hubungan waktu *bleaching* dengan sisa H_2O_2

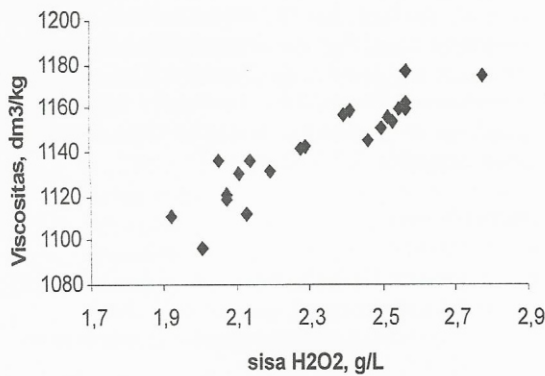
Gambar 1 dan 2 menunjukkan adanya pengaruh pH terhadap hasil derajat putih yang dicapai. Pada penambahan NaOH 1,75% bisa mencapai derajat putih yang paling tinggi. Hal ini disebabkan karena dengan naiknya kadar NaOH, maka konsentrasi OH^- juga meningkat, sehingga anion HOO^- yang dihasilkan juga bertambah dan pemakaian H_2O_2 nya pun juga bertambah, sebagaimana persamaan (7).

Tabel 4. Hasil *bleaching* dengan 2,5% H_2O_2 dan 1,5% NaOH

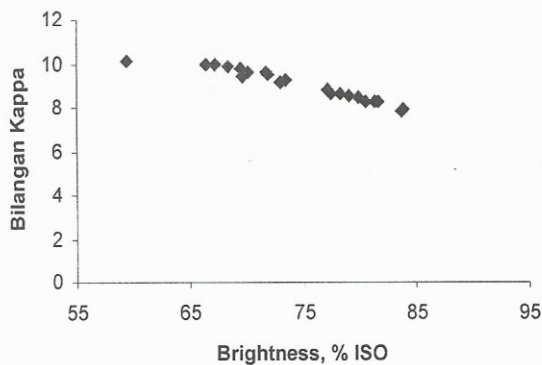
Waktu, menit	Brightness, % ISO	Sisa H_2O_2 , g/L	pH akhir	Viskositas, dm^3/kg	Kappa
0	59,47	2,778		1175,7	10,13
10	69,71	2,567	11,075	1177,8	9,38
40	73,05	2,397	10,935	1157,8	9,19
120	77,54	2,278	10,932	1141,6	8,61
240	80,53	2,193	10,855	1131	8,3
480	83,64	2,057	10,655	1136,1	7,82

Tabel 5. Hasil *bleaching* dengan 2,5% H_2O_2 dan 1,75% NaOH

Waktu, menit	Brightness, % ISO	Sisa H_2O_2 , g/L	pH akhir	Viskositas, dm^3/kg	Kappa
0	59,47	2,778		1175,7	10,13
5	67,28	2,567	11,165	1160	9,94
10	69,58	2,55	11,136	1160,6	9,81
20	71,84	2,499	11,132	1151,2	9,47
40	73,56	2,465	11,084	1145,5	9,22
120	78,26	2,142	11,121	1135,7	8,6
180	79,93	2,125	11,062	1111,8	8,44
240	81,62	2,074	11,105	1118,9	8,27
480	83,89	1,921	11,042	1111,1	7,95



Gambar 3. Hubungan antara viskositas *pulp* dengan sisa pereaksi



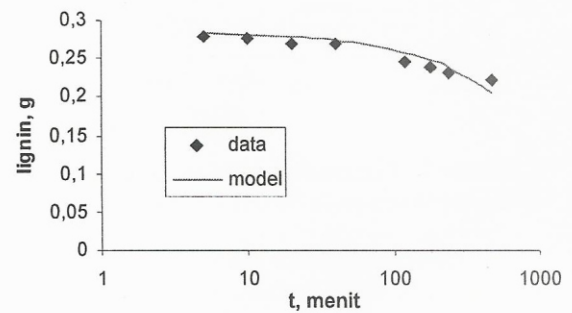
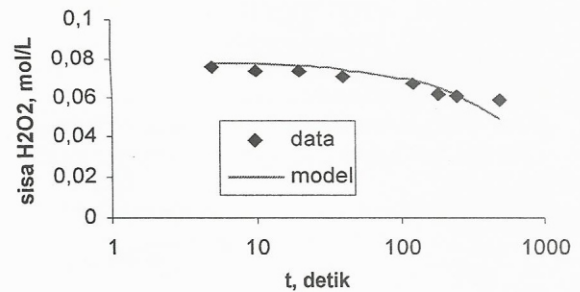
Gambar 4. Hubungan antara brightness dengan bilangan kappa

Gambar 3 menunjukkan adanya pengaruh pemakaian hidrogen peroksida terhadap degradasi selulosa yang ditunjukkan dengan menurunnya viskositas. Namun demikian penurunan viskositas yang disebabkan oleh pemakaian hidrogen peroksida tidak terlalu besar hanya berkisar 8%, dan ini belum menyebabkan penurunan kekuatan kertas yang signifikan.

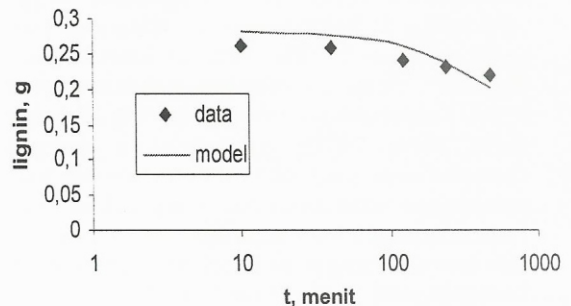
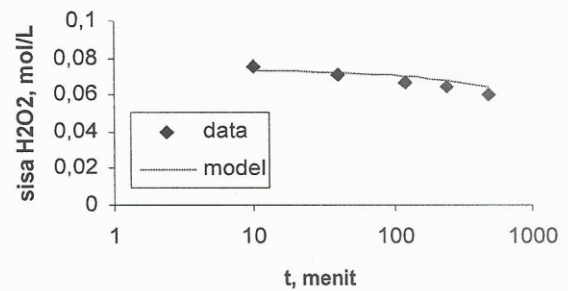
Ada hubungan yang erat antara bilangan kappa dengan derajat putih. Hal ini disebabkan karena derajat putih *pulp* dipengaruhi oleh jumlah lignin yang ada, sementara bilangan kappa ada hubungannya dengan jumlah lignin yang ada di dalam *pulp*. Hubungan keduanya ditunjukkan pada Gambar 4, yang memperlihatkan bahwa derajat putih semakin tinggi dengan berkurangnya bilangan kappa.

Untuk mengevaluasi apakah analisis kinetika yang diajukan bisa mewakili proses yang terjadi pada *bleaching*, maka dilakukan perhitungan persamaan 5, 6, dan 7. Hasil perhitungan yang diperoleh berupa konsentrasi sisa hidrogen peroksida serta jumlah lignin yang

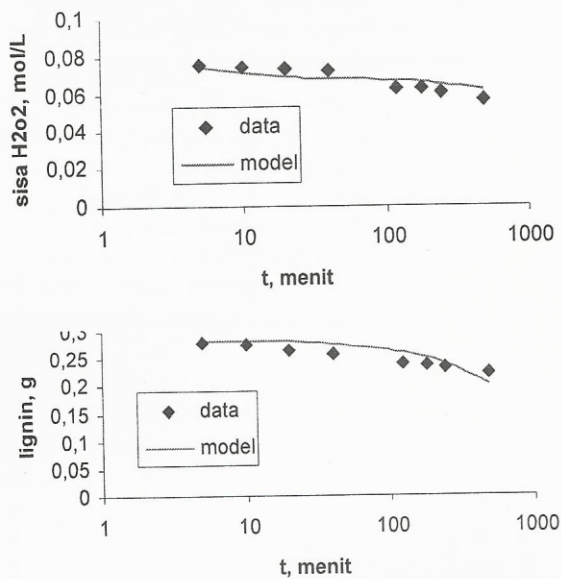
tertinggal di dalam *pulp*. Hasil perhitungan ini dibandingkan dengan data yang diperoleh dari percobaan, disajikan pada Gambar 5 sampai 7.



Gambar 5. Perbandingan antara model dan data percobaan pada NaOH 1,25%



Gambar 6. Perbandingan antara model dan data percobaan pada NaOH 1,5%



Gambar 7. Perbandingan antara model dan data percobaan pada NaOH 1,75%

Dari hasil perhitungan yang disajikan pada Gambar 5, 6, dan 7 menunjukkan bahwa model yang diajukan bisa mewakili mekanisme yang terjadi pada proses *bleaching* dengan menggunakan hidrogen peroksida pada suasana basa pada suhu 70°C. Hal ini ditunjukkan dengan kecenderungan yang mirip antara perhitungan sisa H₂O₂ dan kandungan lignin antara model dan hasil percobaan serta galat yang cukup kecil yaitu: 4,3 dan 4,4% pada penambahan NaOH 1,25%. Sedang pada penambahan NaOH 1,5% kesalahannya adalah: 4,6 dan 6,6%, serta pada penambahan NaOH 1,75% kesalahannya adalah 5,2 dan 5,5%.

5. Kesimpulan

Bleaching pulp dengan menggunakan hidrogen peroksida pada suasana basa bisa meningkatkan derajat putih yang cukup tinggi, yaitu sekitar 25 point dengan degradasi *pulp* yang kecil, yaitu sekitar 8%. Analisis kinetika yang diajukan bisa menggambarkan mekanisme yang terjadi pada proses *bleaching pulp* yang dilakukan pada suhu 70°C, ditunjukkan dengan kecenderungan yang sama antara data dan hasil perhitungan serta kesalahan yang cukup kecil. Pada suhu yang lebih tinggi, model ini belum tentu bisa mewakili dengan baik, hal ini disebabkan ada kemungkinan yang kuat untuk terjadinya dekomposisi hidrogen peroksida pada suhu yang tinggi. Untuk memastikan bisa tidaknya model ini mewakili proses *bleaching* pada suhu yang lebih tinggi perlu dilakukan penelitian lebih lanjut.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah mendanai penelitian ini melalui Hibah Bersaing tahun anggaran 2007-2008.

Daftar Notasi

- a = volume sampel, ml
- b = volume Na₂S₂O₃, ml
- d = faktor koreksi,
- k₁ = konstanta kecepatan reaksi pembentukan HOO[•], L/(mol detik)
- k₂ = konstanta kecepatan reaksi pembentukan H₂O₂, 1/detik
- k₃ = konstanta kecepatan reaksi pelepasan lignin, L²/(mol g detik)
- m = berat *pulp* kering (g)
- t = waktu (detik)
- x = Na₂S₂O₃ yang dipakai untuk titrasi blangko(ml)
- y = Na₂S₂O₃ yang dipakai untuk titrasi sampel (ml)
- $\varphi = \frac{\text{massa serat}}{\text{volume larutan}}$
- [] = konsentrasi
- []₀ = konsentrasi mula-mula

Daftar Pustaka

- [1] Basta, J., Holtinger, I., Hook, J., 1991, "Controlling the profil of metal in the pulp before Hydrogen peroxide treatment", *6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes*, Appita, Parkville, Victoria, Australia, page:237.
- [2] Bayer, J., Dilme, Fernandez-Zapico, J.M., 1999, "Tendenciaous on in Industria Papelera en Los Inicious del Singlo XXI", *Ingenieria Quimico* 3, 177-181.
- [3] Coakley, J., Hondson, P.V., Cross, T., 2001, "MFO Induction in Fish By Filtrate From Chlorine dioxide Bleaching of Wood Pulp", *Wat., Res.*, 35, 921-928.
- [4] Colodete, J.I., Rothenberg, S., and Dence, C.W., 1988, "Factor Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulp PartII: Hydrogen Peroxide in Presence Sodium Silicate", *Journal Pulp and Paper Science*, 15(1)J3-J10.
- [5] Dence, C.W., Reeve, D.W., 1996, "*Pulp Bleaching Principle and Practice*", Tappi Perss, Atlanta.
- [6] Fengel, D., dan Wegener, G., 1989, "*Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reaction, ed.1*",

- Gadjah Mada University Perss, Jogjakarta.
- [7] Fuadi, A.M., and Harald, B., 2006, "Benefits of *Chelating stage* Prior to Peroxide Bleaching", *Gelagar*, Vol., 17, Page:91-97.
- [8] Khan, I., Bigot, Y.L., Delmas, M., Avignon, G., 2005, "Delignification of Wheat Straw Using a Mixture of Carboxylic Acids and Peroxoacids", *Industrial Crops and Products*, 21, 9-15.
- [9] Kristova, P., Tomkinson, J., Jones, G.L., 2003, "Multistage Peroxide Bleaching of French Hamp", *Industrial Crops and Products*, 18, 101-110.
- [10] Lopez, F., Diaz, M.J., Eugenio, M.E., Ariza, J., Rodriguez, A., Jimenez, L., 2003 "Optimization of Hydrogen Peroxide in Totally Chlorine Free Residues", *Bioresource Technology*, 87, 225-261.
- [11] Nakatama, K., Motoe, Y., Ohi, H., 2004, "Evaluation of Chloroform Formed in Process of Kraft Pulp Bleaching Mill Using Chlorine Dioxide", *J. Wood Sci.*, 50, 242-247.
- [12] Sjöström, E., 1981., Pap., Puu 63, 438-442.