

PEMBUATAN PREKURSOR SERAT KARBON DARI LIGNIN LIMBAH BLACK LIQUOR

MANUFACTURING OF CARBON FIBER PRECURSOR FROM LIGNIN OF BLACK LIQUOR WASTE

Silvia Mar'atus Shoimah¹, Mardiyati^{2*}, Steven³, Arif Basuki⁴

^{1,2,3,4}Kelompok Keahlian Ilmu dan Teknik Material, Fakultas Teknik Mesin dan Dirgantara,
Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesha No. 10, Bandung, Indonesia

Diterima: 12 Agustus 2019

Direvisi: 3 September 2019

Disetujui: 30 September 2019

ABSTRAK

Prekursor serat karbon merupakan bahan baku yang digunakan dalam pembuatan serat karbon dan menghabiskan sekitar 51% dari total biaya produksi serat karbon. Lignin merupakan polimer hayati paling melimpah kedua di bumi dan sangat potensial untuk dimanfaatkan menjadi prekursor serat karbon karena memiliki kandungan karbon yang tinggi mencapai 68%. Pada penelitian ini, dilakukan pembuatan prekursor serat karbon yang berbahan dasar lignin hasil pengolahan limbah *black liquor*. Lignin diekstraksi dari limbah *black liquor* dengan menggunakan metode asidifikasi. Lignin yang telah diekstraksi selanjutnya dicampur dengan polivinil alkohol (PVA) dengan variasi konsentrasi sebesar 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% (w/w) menggunakan metode *wet spinning*. Pengujian tarik serat lignin/PVA dilakukan dengan mengacu pada standar ASTM D-3882. Karakterisasi SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi serat yang dihasilkan. Karakterisasi TGA dilakukan untuk mengetahui sifat termal dan *carbon yield* dari serat lignin/PVA. Berdasarkan hasil pengujian yang dilakukan, kekuatan serat lignin tertinggi yang dihasilkan adalah sebesar 633,29 MPa yang diperoleh oleh serat lignin/PVA dengan konsentrasi lignin sebesar 50%. Makin tinggi kandungan lignin akan menghasilkan serat lignin dengan kekuatan tarik dan ketahanan termal yang makin tinggi pula. Berdasarkan hasil pengujian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa serat lignin/PVA yang dihasilkan sangat berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai prekursor serat karbon.

Kata kunci: *black liquor*, ekstraksi, lignin, prekursor serat karbon, serat lignin

ABSTRACT

Carbon fiber precursor is a raw material required to produce carbon fiber and it spends around 51% of the manufacturing total cost of carbon fiber. Lignin is the second most abundant natural polymer in the world and has the potential to be utilized as a precursor of carbon fiber due to its high amount of carbon content, which reaches 68%. In this research, lignin which was extracted from black liquor waste was then utilized for the preparation of carbon fiber precursor. Extracted lignin was blended with polyvinyl alcohol (PVA) with varied concentration of 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% (wt%) and prepared as fiber using wet spinning method. Tensile strength of lignin fiber was determined based on ASTM D-3882 standard. SEM characterization was conducted to evaluate the morphology of lignin fiber. Moreover, TGA characterization was conducted to evaluate the thermal properties and carbon yield of lignin/PVA fiber, respectively. The result showed that the highest tensile strength of 633.29 MPa was achieved at 50% of lignin/PVA concentration. The thermal resistance of lignin fiber tended to improve with the increase of lignin concentration. This result showed that the lignin/PVA fiber has a great potential to be used as a carbon fiber precursor.

Keyword: *black liquor*, extraction, lignin, carbon fiber precursor, lignin fiber

*Corresponding author:

Email: mardiyati@material.itb.ac.id

DOI: <http://dx.doi.org/10.37209/jtbtt.v9i2.133>

PENDAHULUAN

Serat karbon merupakan salah satu jenis serat yang memiliki performa tinggi untuk diaplikasikan pada bidang dirgantara, perkapalan, otomotif, konstruksi, dan pembangkit energi karena memiliki sifat mekanik spesifik yang sangat tinggi [1-5]. Berdasarkan data yang dikeluarkan oleh Statista (badan statistik Jerman yang menyediakan data terkait permintaan pasar), permintaan serat karbon dunia pada tahun 2018 mencapai 78.500 ton dan diprediksi akan terus meningkat hingga 120.500 ton pada tahun 2022 [6]. Hingga saat ini, hanya terdapat beberapa negara yang mampu memproduksi serat karbon, seperti Amerika Serikat, Jepang, Cina, dan Meksiko sehingga negara-negara lain yang tidak mampu memproduksi serat karbon secara mandiri harus mengimpor serat karbon tersebut, termasuk Indonesia. Kondisi tersebut membuat harga serat karbon menjadi mahal dan waktu pengiriman menjadi lama sehingga dapat mengganggu proses produksi industri pengguna serat karbon. Selain itu, harga serat karbon yang mahal juga sangat dipengaruhi oleh biaya produksinya [7]. Dari seluruh total biaya produksi dalam proses pembuatan serat karbon, biaya terbesar adalah untuk memproduksi atau membeli prekursor serat karbon. Prekursor serat karbon merupakan bahan baku yang digunakan dalam proses pembuatan serat karbon. Hingga saat ini, material yang umum digunakan dalam proses pembuatan prekursor serat karbon adalah *Polyacrylonitrile* (PAN) [8]. Penggunaan PAN sebagai prekursor menghabiskan sekitar 51% dari total biaya produksi serat karbon [9]. Alasan utama penggunaan PAN sebagai prekursor serat karbon karena PAN memiliki kandungan karbon yang tinggi yaitu sebesar 68% [10]. PAN bersifat *non-renewable*, tidak ramah lingkungan, mahal, dan belum mampu diproduksi di Indonesia. Oleh karena itu, untuk menurunkan harga prekursor serat karbon dan dampak lingkungan yang ditimbulkan oleh PAN, dibutuhkan suatu material alternatif yang tidak hanya dapat direkayasa menjadi prekursor serat karbon tetapi juga bersifat ramah lingkungan, murah dan dapat diproduksi di Indonesia. Salah satu jenis material alternatif yang sangat berpotensi untuk memenuhi persyaratan tersebut adalah lignin.

Lignin merupakan polimer hayati paling melimpah kedua di dunia, dengan tingkat pertumbuhan mencapai $3,6 \times 10^9$ ton/tahun [11, 12]. Lignin merupakan salah satu polimer yang

sangat potensial untuk dimanfaatkan menjadi prekursor serat karbon karena lignin memiliki kandungan karbon sebesar 68%, dengan total *carbon yield* mencapai 50-60% [13]. Adapun syarat suatu polimer dapat dijadikan prekursor serat karbon adalah memiliki *molecular weight* tinggi (sekitar 100.000 g/mol), PDI (Polydispersity Index) rendah, serta *carbon yield* diatas 50% [4]. Penggantian prekursor serat karbon berbasis PAN menjadi lignin diperkirakan dapat menurunkan biaya pembuatan prekursor serat karbon hingga 10 kali lipat [14]. Secara umum, lignin dapat diperoleh melalui proses alkalisasi dari bagian tumbuhan atau proses ekstraksi lignin dari limbah *black liquor*. Limbah *black liquor* merupakan limbah yang dihasilkan industri kertas dan mengandung senyawa berbahaya dan beracun yang dapat mengganggu kesehatan serta mencemari lingkungan. Setiap tahunnya, total limbah *black liquor* yang dihasilkan Indonesia mencapai 13 juta ton yang mana saat ini hanya 2% dari limbah tersebut yang dapat dikelola dengan baik [15].

Oleh karena itu, pada penelitian ini, lignin yang diekstraksi dari limbah *black liquor* direkayasa menjadi prekursor serat karbon. Namun, struktur lignin yang acak dan kompleks menyebabkan lignin sulit diproses menjadi serat atau memiliki *spinnability* yang rendah. Untuk meningkatkan *spinnability* dari lignin, maka pada penelitian ini lignin dicampur dengan polivinil alkohol yang memiliki sifat *spinnability* yang baik.

Tujuan dari penelitian ini adalah melakukan pembuatan precursor serat karbon berbasis lignin yang diperoleh dari limbah *black liquor*, serta karakterisasinya.

Melalui penelitian ini diharapkan limbah *black liquor* industri *pulp* yang semula memberikan dampak negatif pada lingkungan dapat ditingkatkan nilai gunanya menjadi prekursor serat karbon. Selain itu, hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi bagi Indonesia di bidang ilmu pengetahuan dan lingkungan sehingga untuk masa yang akan datang Indonesia dapat memenuhi kebutuhan akan serat karbon secara mandiri.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Black liquor yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari PT. Riau Andalan *Pulp and Paper*, Indonesia. Asam sulfat analitik

dengan kemurnian 97% yang digunakan diperoleh dari SMART LAB. Air Deionisasi (DI) yang digunakan untuk pemurnian lignin diperoleh dari Program Studi Kimia ITB. Natrium Hidroksida teknis yang digunakan diperoleh dari PT. Central Kimia, Bandung. Polivinil Alkohol (PVA) dengan derajat hidrolisis sebesar 98% diperoleh dari Merck KGaA, Jerman. Aseton diperoleh dari PT. Justus Kimia Raya, Bandung.

Metode

Proses Ekstraksi Lignin dari Limbah Black Liquor

Lignin dari limbah *black liquor* diekstraksi melalui proses presipitasi asam dengan menggunakan larutan asam sulfat (H_2SO_4) 6M hingga pH larutan *black liquor* menjadi pH 2. Setelah dilakukan proses presipitasi, larutan disaring dengan menggunakan kertas saring dan residu lignin yang diperoleh dicuci dengan menggunakan air DI hingga pH netral. Selanjutnya, residu lignin dikeringkan dan ditimbang secara berkala hingga massa residu lignin konstan.

Proses Pemurnian Lignin

Lignin kering selanjutnya direfluks dengan menggunakan air DI sebanyak 300 kali dari massa lignin pada temperatur $100^\circ C$ selama 2,5 jam. Lignin kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring dan dikeringkan hingga berat konstan.

Proses Pembuatan Prekursor Serat Karbon Berbahan Dasar Lignin

Lignin sebanyak 0,5 gram dilarutkan ke dalam 4,5 gram larutan NaOH 5% dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Selanjutnya, terhadap larutan lignin dilakukan proses dialisis hingga pH larutan lignin menjadi netral. Larutan PVA dengan konsentrasi 15% ditambahkan ke dalam larutan lignin hingga konsentrasi lignin terhadap PVA menjadi 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, dan 50% (w/w). Selanjutnya, larutan lignin/PVA diaduk hingga diperoleh campuran yang homogen. Larutan lignin/PVA yang telah homogen lalu diinjeksikan ke dalam *bath* aseton dengan menggunakan injeksi *spinneret* berdiameter 0,85 mm. Koagulan serat lignin/PVA yang terbentuk diangkat dan dikeringkan hingga berat serat yang diperoleh konstan.

Pengukuran dan Pengujian Pengujian Tarik Serat

Pengujian tarik serat dilakukan di Sekolah Tinggi Teknologi Tekstil (STTT), Bandung dengan mengacu pada ASTM D-3882.

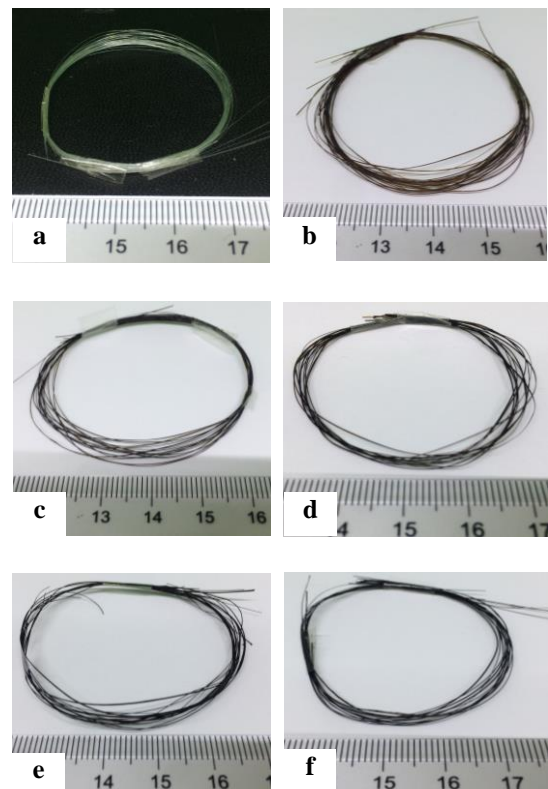
Karakterisasi

Scanning Electron Microscopy (SEM) dan *Thermogravimetry Analysis* (TGA) dilakukan di Pusat Penelitian Nanosains dan Nanoteknologi (PPNN) ITB. Karakterisasi TGA dilakukan pada rentang temperatur 30 hingga $600^\circ C$ dengan kecepatan pemanasan $10^\circ C$ /menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Visual Serat Lignin/PVA

Penampakan visual prekursor serat karbon berbahan dasar lignin/PVA yang dihasilkan pada penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 1. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa lignin memberikan warna hitam pada serat. Serat PVA yang awalnya berwarna putih berubah menjadi hitam seiring dengan penambahan kandungan lignin.



Gambar 1. Penampakan Visual Serat Lignin/PVA Berbagai Variasi Konsentrasi Lignin (a) Lignin/PVA 0%, (b) Lignin/PVA 10%, (c) Lignin/PVA 20%, (d) Lignin/PVA 30%, (e) Lignin/PVA 40%, (f) Lignin/PVA 50% (wt%)

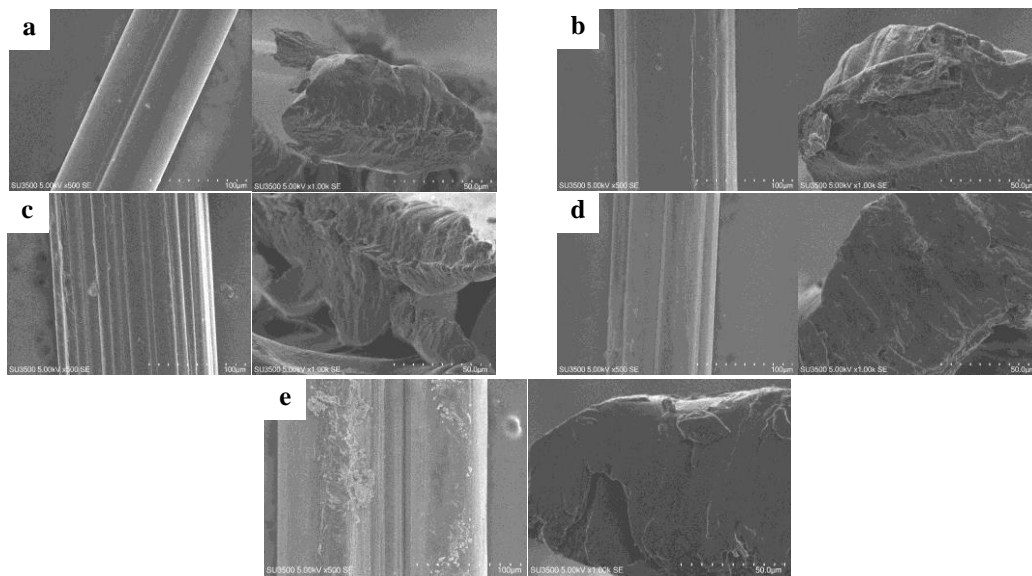
Diameter rata-rata dari serat lignin/PVA yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Diameter Serat Lignin/PVA yang Dihasilkan

Konsentrasi Lignin/PVA (wt%)	Diameter serat rata-rata (μm)
0%	$98 \pm 2,5$
10%	$107 \pm 2,7$
20%	$114 \pm 2,9$
30%	$117 \pm 3,0$
40%	$120 \pm 3,2$
50%	$130 \pm 3,3$

Berdasarkan hasil pengukuran yang ditunjukkan pada Tabel 1 dapat disimpulkan bahwa diameter serat yang dihasilkan semakin besar seiring dengan peningkatan konsentrasi lignin di dalam serat. Terjadinya peningkatan diameter serat seiring dengan peningkatan konsentrasi lignin karena adanya penurunan tingkat penyusutan yang terjadi pada serat akibat penambahan lignin.

Morfologi serat yang dihasilkan dapat dilihat dari hasil karakterisasi SEM yang ditunjukkan pada Gambar 2.

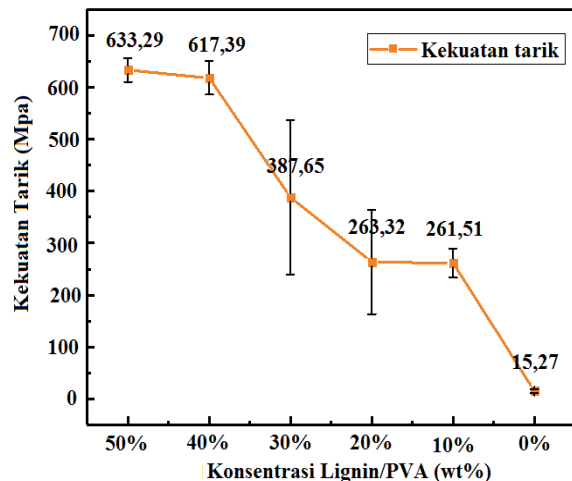


Gambar 2. Morfologi Permukaan (kiri) dan *Cross Section* (kanan) dari Serat Lignin/PVA yang Dihasilkan (a) Lignin/PVA 10%, (b) Lignin/PVA 20%, (c) Lignin/PVA 30%, (d) Lignin/PVA 40%, (e) Lignin/PVA 50%

Hasil karakterisasi SEM yang dilakukan menunjukkan bahwa permukaan serat pada konsentrasi lignin 10% hingga 40% terlihat halus. Namun pada konsentrasi 50% permukaan serat terlihat lebih kasar. Sementara untuk morfologi bagian *cross section* terlihat bahwa penampang serat untuk konsentrasi lignin/PVA 10% hingga 30% terlihat kasar. Namun dikonsentrasi 40% dan 50% penampang serat terlihat semakin halus. Hal ini menunjukkan bahwa komposisi lignin/PVA mempengaruhi kekasaran bagian permukaan dan *cross section* serat.

Hasil dan Analisis Kekuatan Tarik Serat Lignin

Hasil pengujian kekuatan tarik serat lignin/PVA pada berbagai variasi konsentrasi lignin dapat dilihat pada Gambar 3.

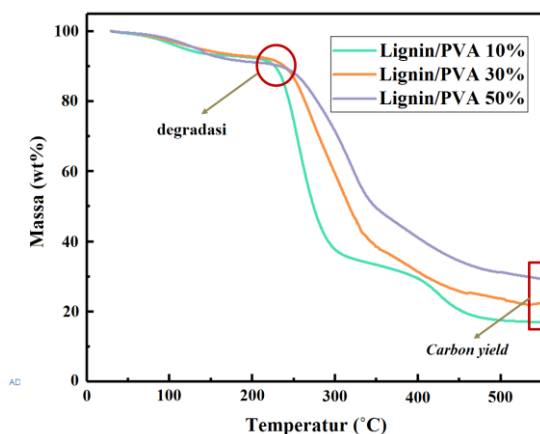


Gambar 3. Grafik Kekuatan Tarik Serat Lignin/PVA pada Berbagai Variasi Konsentrasi Lignin

Berdasarkan Gambar 3 dapat dilihat bahwa kekuatan tarik serat lignin/PVA tertinggi yang dihasilkan pada penelitian ini adalah 633,29 MPa yang diperoleh dari serat lignin/PVA dengan konsentrasi lignin sebesar 50%. Selain itu dari Gambar 3 dapat disimpulkan juga bahwa seiring dengan peningkatan konsentrasi lignin didalam serat lignin/PVA maka kekuatan tarik dari serat lignin/PVA makin tinggi. Peningkatan kekuatan tarik serat lignin/PVA seiring dengan peningkatan konsentrasi lignin karena penambahan lignin di dalam serat lignin/PVA dapat menghadang pergerakan rantai-rantai PVA untuk berdeformasi sehingga energi yang dibutuhkan untuk memutuskan serat lignin/PVA menjadi lebih tinggi. Pada serat lignin/PVA, lignin akan berada pada bagian *amorf* PVA karena pada saat proses pembentukan serat, lignin akan membentuk ikatan hidrogen dengan PVA dan menghadang pembentukan daerah kristalin PVA di sekitar area lignin. Ikatan hidrogen yang terbentuk antara lignin dan PVA membuat pergerakan rantai PVA menjadi lebih sulit. Sulitnya pergerakan rantai tersebut disebabkan oleh banyaknya gugus *bulky group* yang terdapat pada lignin. Senyawa yang tersusun atas gugus *bulky group* cenderung akan lebih sulit bergerak karena gugus *bulky group* memiliki modus gerak yang terbatas sehingga membutuhkan energi yang lebih besar untuk menggerakkan *bulky group* tersebut.

Sifat Termal dari Serat Lignin

Untuk mengetahui sifat termal dari serat lignin/PVA dilakukan karakterisasi TGA pada serat lignin/PVA yang memiliki konsentrasi lignin sebesar 10%, 30%, dan 50%. Hasil dari karakterisasi TGA dapat dilihat pada Gambar 4.



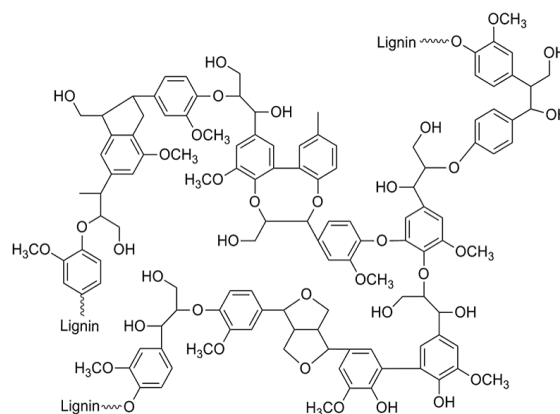
Gambar 4. Grafik TGA untuk Konsentrasi Lignin/PVA 10%, 30%, dan 50%

Berdasarkan Gambar 4 dapat disimpulkan bahwa temperatur degradasi dari serat lignin/PVA akan meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi lignin pada serat lignin/PVA. Data temperatur degradasi serat lignin/PVA pada berbagai konsentrasi lignin dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Temperatur degradasi dari serat lignin/PVA

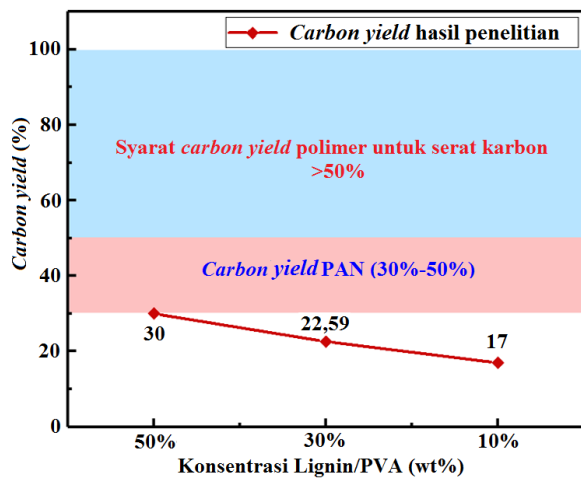
Konsentrasi Lignin/PVA (wt%)	Temperatur degradasi (°C)
10%	233
30%	247
50%	268

Peningkatan temperatur degradasi serat lignin/PVA seiring dengan peningkatan konsentrasi lignin disebabkan oleh banyaknya gugus aromatik yang terkandung didalam lignin. Gugus aromatik umumnya bersifat sangat stabil sehingga energi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan tersebut menjadi lebih besar. Hal tersebut menyebabkan serat lignin/PVA dengan konsentrasi lignin yang semakin tinggi akan memiliki temperatur degradasi yang semakin tinggi pula. Gugus aromatik yang terdapat pada lignin dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Gugus Aromatik yang Terdapat pada Lignin [11, 12]

Selain itu, berdasarkan hasil pengujian TGA yang dilakukan dapat disimpulkan juga bahwa semakin banyak jumlah lignin yang ditambahkan pada serat lignin/PVA maka jumlah *carbon yield* dari serat tersebut akan semakin tinggi. Data nilai *carbon yield* serat lignin/PVA pada berbagai konsentrasi lignin dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Carbon Yield Serat Lignin/PVA pada Berbagai Variasi Konsentrasi Lignin

Berdasarkan hasil pengukuran sifat mekanik, sifat termal dan *carbon yield* dari serat lignin/PVA dapat disimpulkan bahwa serat lignin/PVA dengan konsentrasi lignin sebesar 50% memiliki potensi yang paling besar untuk dimanfaatkan sebagai prekursor serat karbon dibandingkan serat lignin/PVA lainnya. Hal ini karena nilai *carbon yield* dari serat lignin/PVA dengan konsentrasi lignin sebesar 50% masuk dalam rentang nilai *carbon yield* PAN.

KESIMPULAN

Peningkatan konsentrasi lignin pada serat lignin/PVA dapat meningkatkan kekuatan tarik, temperatur degradasi dan *carbon yield* dari serat lignin/PVA. Kekuatan tarik, temperatur degradasi, dan *carbon yield* tertinggi diperoleh dari serat lignin/PVA 50%, yaitu kekuatan tarik sebesar 633,29 MPa, temperatur degradasi sebesar 268°C, dan *carbon yield* sebesar 30%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kami haturkan kepada LPPM ITB atas dana penelitian P3MI tahun 2019 yang diberikan. Ucapan terima kasih juga kami haturkan kepada Sekolah Tinggi Teknologi Tekstil (STTT) atas bantuan dan fasilitas yang diberikan selama proses pengujian yang dilakukan dalam penelitian ini. Ucapan terima kasih juga kami haturkan kepada PT. RAPP yang telah memberikan dukungan dalam penelitian ini berupa bahan baku penelitian, yaitu limbah *black liquor*.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] B. A. Newcomb, "Composites: Part A Processing, Structure, and Properties of Carbon Fibers", *Compos. Part A*, vol. 91, pp. 262–282, 2016.
- [2] G. Editors, J. F. Stanzione, and I. I. I. Rowan, "Special Issue: Sustainable Polymers and Polymer Science Dedicated to the Life and Work of Richard P. Wool Special Issue: Sustainable Polymers and Polymer Science Dedicated to the Life and Work of Richard P. Wool", 2016.
- [3] B. A. Newcomb, "Processing, structure, and properties of carbon fibers", *Compos. Part A*, no. October, 2016.
- [4] D. D. L. Chung, *Carbon Fiber Composites*.1994.
- [5] O. Hosseinaei, D. P. Harper, J. J. Bozell, and T. G. Rials, "Improving Processing and Performance of Pure Lignin Carbon Fibers through Hardwood and Herbaceous Lignin Blends", 2017.
- [6] "Global Demand for Carbon Fiber from 2010 to 2022," 2019. [Online]. source: <https://www.statista.com/statistics/380538/projection-demand-for-carbon-fiber-globally/>, 2019.
- [7] H. Kleinhans, "Development of Lignin Carbon Fibers: Evaluation of the Carbonization Process", vol. 43965, pp. 1–7, 2016.
- [8] E. Frank, L. M. Steudle, D. Ingildeev, J. M. Spçrl, and M. R. Buchmeiser, "Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties Angewandte," pp. 2–39, 2014.
- [9] H. Mainka *et al.*, "Lignin – an Alternative Precursor for Sustainable and Cost-Effective Automotive Carbon Fiber," *Integr. Med. Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 283–296, 2015.
- [10] S. Vincent *et al.*, "Regenerated Cellulose and Willow Lignin Blends as Potential Renewable Precursors for Carbon Fibers", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, pp. 5903–5910, 2018.
- [11] W. Fang, S. Yang, X. Wang, T. Yuan, and R. Sun, "Manufacture and Application of Lignin-Based Carbon Fibers (LCFs) and Lignin-Based Carbon Nanofibers (LCNFs)", 2018.

- [12] I. Korbag, “Studies on the Formation of Intermolecular Interactions and Structural Characterization of Polyvinyl Alcohol / Lignin Film”, no. February, 2019.
- [13] A. Bengtsson and J. Bengtsson, “Carbon Fibers from Lignin-Cellulose Precursors: Effect of Stabilization Conditions”, no. April, 2019.
- [14] M. C. Chen, “All Rights Reserved. However, in Accordance with the,” 2014.
- [15] F. Ohman, “Separation of Lignin and Hemicellulose from Black Liquor”, *AFORE Work. Stock.*, 2011.

