

LIGNOSELULOSA, EKSTRAKTIF DAN LINDI HITAM

by Sri Hidayati

Submission date: 22-Nov-2020 10:13PM (UTC+0700)

Submission ID: 1453883697

File name: 3._lignoselulosa,_sri_hidayati_1.pdf (1.58M)

Word count: 17878

Character count: 110260

LIGNOSELULOSA, EKSTRAKTIF DAN LINDI HITAM



127

SRI HIDAYATI

**JURUSAN TEKNOLOGI HASIL PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2019**

UCAPAN TERIMA KASIH

104 Puji syukur ke hadirat Allah SWT yang telah memberikan kesehatan dan kemudahan selama proses penyusunan buku. Terimakasih kepada kedua orang tua atas doa dan dukungannya, juga ucapan terimakasih sedalam-dalamnya kepada suami tercinta Dr. Muh Sarkowi, S.Si, M.Si atas semua dukungan material dan non material serta anak-anakku tercinta Widya Khairunnisa Sarkowi dan Syifa Nazwa Amanda Sarkowi. Tak lupa ucapan terimakasih kepada teman-teman pengajar di jurusan Teknologi Hasil Pertanian khususnya kepada ibu Ketua Jurusan dan bapak Sekretaris Jurusan yang memberikan dukungan maupun masukan dalam masa penyusunan buku ini. Ucapan terimakasih kepada ibu Dr. Herti Utami dan Dr. Lilis Hermida atas reviuwnya pada tulisan sebelumnya. Ucapan terimakasih juga kepada mahasiswa yang sudah membantu jalannya penelitian hingga selesainya laporan penelitian sampai terwujudnya buku dan publikasi semoga buku ini bisa bermanfaat untuk perkembangan ilmu khususnya pada penelitian mengenai Lignoselulosa. Tidak lupa penulis ucapkan terimakasih kepada bapak Dekan Fakultas 95 Pertanian dan Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada masyarakat Universitas Lampung yang telah memberi fasilitas selama 126 penulisan buku ini.

Semoga buku ini dapat bermanfaat

Bandar lampung, Maret 2019

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT karena karuniaNya lah penulisan buku **LIGNOSELULOSA, EKSTRAKTIF DAN LINDI HITAM** dapat terselesaikan. Buku ini merupakan kumpulan dari beberapa hasil penelitian dan beberapa jurnal dan tulisan seperti yang tercantum dalam daftar pustaka. Buku ini diharapkan dapat membantu mahasiswa yang melakukan penelitian pada bidang pemanfaatan lignoselulosa. Buku ini juga memberikan informasi mengenai sifat lignoselulosa, cara isolasi dan pemanfaatannya. Beberapa hasil penelitian yang sudah dilakukan juga diharapkan dapat membantu sebagai referensi dan bahan bacaan guna memperkaya khazanah keilmuan.

Penulis menyadari bahwa tulisan ini masih jauh dari sempurna sehingga penulis membuka diri untuk kritik dan saran guna perbaikan buku ini. Akhirnya penulis berharap semoga tulisan ini dapat bermanfaat bagi pembaca, khususnya mahasiswa dan peminat imu terkait.

Bandar Lampung, Maret 2019

Penulis

DAFTAR ISI

PRAKATA	125
91 DAFTAR ISI	i
DAFTAR TABEL	ii
DAFTAR GAMBAR	iii
BAB 1. LIGNIN	1
1.1 Pendahuluan	1
1.2 Fungsi Lignin Pada Sistem Serat	1
1.3 Struktur dan Penyusun Lignin	5
1.4 Jenis-Jenis Lignin	8
1.5 Cara-Cara Isolasi Lignin	8
1.6 Pengujian Kadar Lignin	12
1.7 Manfaat Lignin	15
Daftar Pustaka	17
BAB 2. SELULOSA	21
2.1 Pengertian Selulosa	21
2.2 Struktur Selulosa	23
2.3 Metode isolasi Selulosa	26
2.4 Pembagian Serat Selulosa	29
2.5 Sumber Alternatif Selulosa Selain Kayu	30
2.6 Aplikasi Penggunaan Selulosa	35
Daftar Pustaka	37
BAB 3. HEMISELULOSA	40
3.1. Definisi Hemiselulosa	40
3.2 Struktur Hemiselulosa	43
3.3 Jenis-jenis Hemiselulosa	44
3.4 Cara Isolasi	45
Daftar Pustaka	46
BAB 4. LIGNIN DARI LINDI HITAM	48
4.1 Pengertian Lindi Hitam	48
4.2 Kandungan Lindi Hitam	50
4.3 Isolasi Lindi Hitam	53
4.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Lindi Hitam	56
4.5 Analisis Lindi Hitam	59
BAB 5. ZAT EKSTRAKTIF	67
5.1 Pengertian Zat Ekstraktif	67

5.2 Komponen Zat Ekstraktif	69
5.3 Penyebaran Zat Ekstraktif	70
5.4 Kegunaan dan Fungsi Zat Ekstraktif	71
5.5 Cara isolasi Zat Ekstraktif	72
5.6 Pengaruh Zat Ekstraktif dalam Proses Pulping	74
Daftar Pustaka	74
HALAMAN INDEKS	76
GLOSARRY	79

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Kandungan Lignoselulosa pada Limbah Pertanian	22
Tabel 2. Komposisi Bahan Organik dalam Lindi Hitam Pulp Kraft Kayu Lunak (<i>Softwood</i>)	51

DAFTAR GAMBAR

Gambar	
Gambar 1. Keberadaan lignin di dalam kayu terimpregnasi	3
Gambar 2. Satuan penyusun lignin (Steffen, 2003)	6
Gambar 3. Struktur lignin pada pinus	7
Gambar 4. Pemanfaatan lignin	17
Gambar 5. Struktur lignoselulosa	23
Gambar 6. Susunan selulosa dalam dinding sel tumbuhan	23
Gambar 7. Struktur selulosa	24
Gambar 8. Daerah kristalin dan amorf pada lignoselulosa	25
Gambar 9. Struktur selulosa yang terdiri dari lignin, hemiselulosa, peektin dan Selulosa	25
Gambar 10. Struktur Alfa Selulosa	29
Gambar 11. Struktur Beta Selulosa	30
Gambar 12. Carboxy methyl cellulose	37
Gambar 13. Hemiselulosa di dalam sel tanaman	41
Gambar 14.. Unit dasar penyusun hemiselulosa	43
Gambar. 15. (a) Struktur xilan dan (b) glukomannan	44
Gambar 16. Lindi hitam sebagai sisa dari proses pulping/pemasakan pulp	49
Gambar 17. Bubuk lignin hasil isolasi	56
Gambar 18. Marfologi batang kayu	67
Gambar 19. Struktur dinding sel	68

BAB 1. LIGNIN

1.1 Pendahuluan

Lignin merupakan bagian dari lignoselulosa yang merupakan penyusun tanaman. Dalam proses pembuatan pulp, lignin harus dikurangi sekecil mungkin dengan tujuan untuk meningkatkan mutu pulp atau kertas yang dihasilkan. Lignin merupakan salah satu bahan baku yang banyak digunakan di industri adhesive atau perekat dan surfaktan. Sifat kimia dan teknik isolasi akan dibahas pada buku ini.

1.2 Fungsi Lignin Pada Sistem Serat

Lignin merupakan polimer alami terbanyak kedua setelah selulosa dan berperan penting dalam dunia tumbuhan. Lignin meningkatkan ⁴⁹ sifat-sifat kekuatan mekanik sedemikian rupa sehingga tumbuhan yang besar seperti pohon yang tingginya lebih dari 15m tetap dapat kokoh berdiri. Lignin memiliki nama latin *lignum* yang memiliki arti kayu, jadi kayu itu sendiri mengandung jumlah lignin yang banyak. Lignin dicirikan dengan kompleks aromatik non karbohidrat yang memiliki struktur polimer organik yang banyak jumlahnya tumbuhan. Fungsi lignin sendiri dalam tanaman adalah sebagai pengangkut internal dari air, nutrisi dan zat metabolit. Memberikan kekuatan pada dinding sel dan sebagai penyambung antara sel dan sebagai penyambung antara sel kayu yang senyawanya tahan terhadap tekanan, bersifat fleksibel dan jaringannya tahan terhadap serangan mikroorganisme dan perambatan enzim penghancur dalam dinding sel. Molekul lignin adalah makro molekul yang memiliki berat molekul besar yang merupakan gabungan dari beberapa asam dan alkohol penilprofilik (kumaril, koniferil, sinafil) yang secara acak radikal memberikan bentuk polimer amorf dari struktur tiga

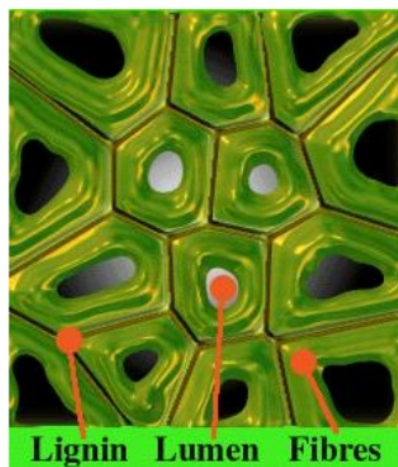
dimensi. Lignin adalah salah satu komponen penyusun tanaman yang bersama dengan selulosa dan bahan-bahan serat lainnya membentuk bagian struktural dan sel tumbuhan yang berfungsi sebagai bahan pengikat komponen penyusun lainnya, sehingga suatu pohon bisa berdiri tegak. Lignin bukan merupakan karbohidrat tetapi terbentuk dan gugus aromatik yang saling dihubungkan dengan rantai alifatik, yang terdiri dari 2-3 karbon. Pada proses pirolisa lignin, dihasilkan senyawa kimia aromatis yang berupa fenol, terutama kresol (Davin dan Lewis, 2005).

Lignin merupakan polimer yang sulit dicerna, sangat tahan terhadap degradasi kimia dan enzimatik. Lignin sering digunakan sebagai “marker” penanda didalam eksperimen studi pencernaan pada ternak ruminansia karena sifatnya yang tidak larut tersebut. Peningkatan umur tanaman menyebabkan lignin bertambah. Pakan ternak umumnya mengandung selulosa 20-30%, hemiselulosa 14-20% dan pektin kurang dari 10% serta lignin 2-12% (Young, 1986). Senyawa kompleks antara lignin dan karbohidrat seperti selulosa dan hemiselulosa dan adanya silika pada tanaman tertentu menyebabkan sulit didegradasi dan sulit ditembus oleh enzim mikroba sehingga akan menghambat pencernaan dinding sel dan selanjutnya menurunkan pencernaan isi sel termasuk bahan organik didalamnya.

Lignin merupakan komponen yang tidak dicerna, sehingga mempengaruhi pencernaan serat kasar (Van Soest, 1976), Lignin tersusun atas polimer aromatik dari phenilpropanoid, hasil sintesa conyferyl, synaphyl, p-coumayl alkohol yang memberikan kekuatan pada kayu dan rigiditas struktural pada jaringan tanaman serta melindungi kayu dari serangan mikrobial dan hidrolitik (Saparrat *et al.* 2002). Fungsi dari lignin untuk memberi kekakuan pada jaringan pengangkut tumbuhan dan melindungi struktur yang tersusun dari polisakarida (selulosa dan hemiselulosa) dari

serangan organisme lain sehingga lignin bersifat rekalsitran (Hammel, 1997) dan berfungsi sebagai perekat (Gambar 1).

Proses pulping pada industri pulp dan kertas menghendaki pemisahan lignin dari selulosa. Lignin harus dikurangi karena memberikan pengaruh yang kurang baik terhadap pulp, yaitu warna maupun sifat fisik pulp, lamanya waktu penggilingan pulp berbanding terbalik dengan jumlah lignin yang dikandung oleh pulp. Apabila pulp mengandung kadar lignin tinggi akan sukar digiling dan menghasilkan lembaran dengan kekuatan rendah (Rahmawati, 1999). Pada saat pembuatan pulp, perlakuan kayu dengan ion HSO_3^- akan menyebabkan degradasi parsial pada ikatan eternya, menghasilkan grup asam sulfonik. Dengan proses tersebut, lignin yang semula bersifat hidrofobik dan ¹²⁴tidak larut dalam air, menjadi larut dalam air.



Gambar 1. Keberadaan lignin di dalam kayu terimpregnasi (sumber: <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php>)

Dinding serat kayu terdiri atas polisakarida, lignin dan ekstraktif dengan variasi proporsi hanya sedikit antar jenis kayu. Molekul lignin memiliki derajat polimerisasi tinggi. Karena ukuran dan strukturnya yang tiga dimensi bisa memungkinkan lignin

berfungsi sebagai semen atau lem bagi kayu yang dapat mengikat serat dan memberikan kekerasan struktur serat. Bagian tengah lamella pada sel kayu, sebagian besar terdiri dari lignin, berikatan dengan sel-sel lain dan menambah kekuatan struktur kayu. Dinding sel juga mengandung lignin. ³⁰ Pada dinding sel, lignin bersama-sama dengan hemiselulosa membentuk matriks (semen) yang mengikat serat-serat halus selulosa. Polisakarida utama pada serat yaitu selulosa terdapat sekitar 45% dari berat kering serat. Komposisi polisakarida adalah sekitar 65-75%, lignin 20-30% dan ekstraktif 0-10%. Kandungan gugus hidroksil (OH) yang besar pada polisakarida sangat polar. Lignin agak kurang polar dibandingkan dengan polisakarida. Senyawa ekstraktif mempengaruhi dalam menurunkan higroskopisitas dan permeabilitas serta meningkatkan keawetan kayu. Senyawa ekstraktif mempengaruhi proses perekatan kayu, yaitu mempengaruhi pH, kontaminasi dan penetrasi. Ekstraktif berupa deposit, memiliki ikatan yang tidak kuat dan relatif bebas untuk berpindah. Ekstraktif berpindah secara difusi, salah satunya sebagai suatu material volatil (mudah menguap) atau sebagai material terlarut. Panas dan gradien air mempercepat perpindahan ekstraktif ini. Ekstraktif juga berpindah dengan gaya kapiler dan gaya tegangan permukaan (Ruhendi, 2007). Perbandingan dan komposisi kimia selulosa, lignin dan polisakarida berbeda pada kayu daun jarum dan kayu daun lebar (Fengel dan Wegener, 1995). Serat kayu daun jarum mengandung $28 \pm 3\%$ lignin, selulosa $42 \pm 2\%$, hemiselulosa $27 \pm 2\%$ dan zat ekstraktif $3 \pm 2\%$, sedangkan kayu daun lebar mengandung lignin $20 \pm 4\%$, selulosa $45 \pm 2\%$, hemiselulosa $30 \pm 5\%$ dan zat ekstraktif $5 \pm 3\%$. Pada iklim temperate, senyawa polimer tinggi yang menyusun dinding sel mencapai 97-99% dari zat kayu sedangkan pada kayu tropika rerata 90%. Fengel dan Wegener (1995) menyatakan bahwa selulosa yang merupakan komponen kayu terbesar yang dalam kayu daun jarum dan kayu daun lebar jumlahnya mencapai hampir

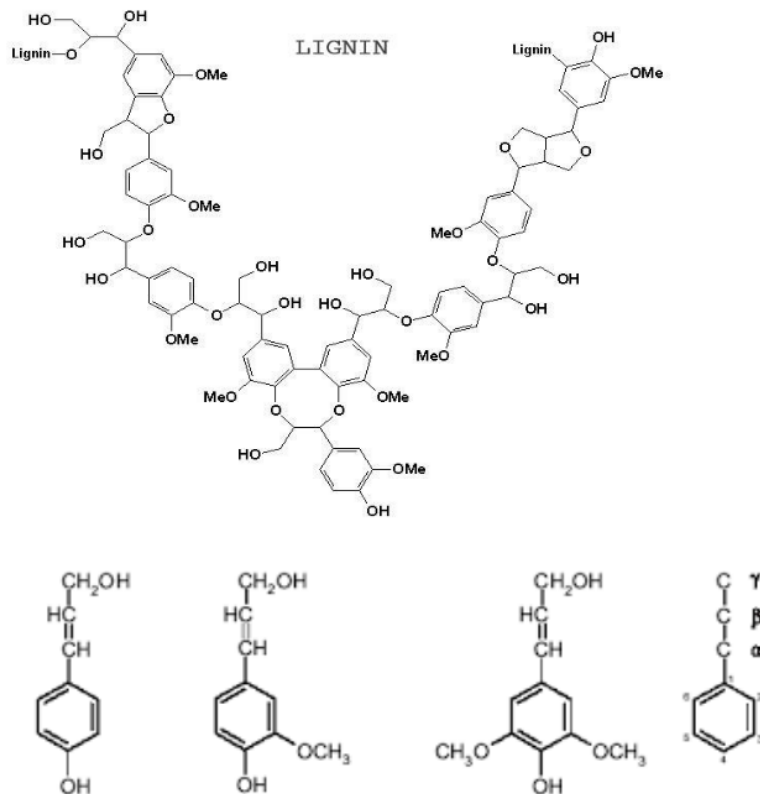
setengahnya, poliosa (hemiselulosa) yang ³⁵ sangat dekat asosiasinya dengan selulosa dalam dinding sel, lignin yang merupakan komponen makromolekul ketiga dan senyawa polimer minor yang terdapat dalam jumlah yang sedikit dalam kayu yaitu sebagai pati dan senyawa pektin. Zat-zat berat molekul rendah dapat berupa:

1. Senyawa aromatik; terutama senyawa tanin yang dapat dibagi menjadi tanin yang dapat dihidrolisis dan senyawa tanin terkondensasi.
2. Terpena; yaitu senyawa hidrokarbon alami yang tersebar luas
3. Asam alifatik; ¹²³ terdiri atas asam lemak jenuh dan tak jenuh tinggi terdapat dalam kayu terutama dalam bentuk esternya dengan gliserol (lemak dan minyak) atau dengan alkohol tinggi (lilin).
4. Alkohol; terutama sebagai komponen ester, sedangkan sterol aromatik, termasuk dalam steroid, terutama terdapat sebagai glikosida.
5. Senyawa anorganik; pada daerah iklim sedang yang terbanyak ¹²² adalah kalium, kalsium dan magnesium sedang dalam kayu tropika, misalnya silikon, dapat merupakan komponen anorganik utama.
6. Komponen lain; monosakarida dan disakarida terdapat dalam kayu hanya dalam jumlah yang sedikit tetapi mereka terdapat dalam persentase yang tinggi dalam kambium dan dalam kulit bagian dalam. Jumlah sedikit amina dan etena juga terdapat dalam kayu.

1.3 Struktur dan penyusun Lignin

Lignin merupakan polimer alami dan tergolong ke dalam senyawa rekalsitran karena tahan terhadap degradasi atau tidak terdegradasi dengan cepat di lingkungan. Molekul lignin adalah senyawa polimer organik kompleks yang terdapat pada dinding sel

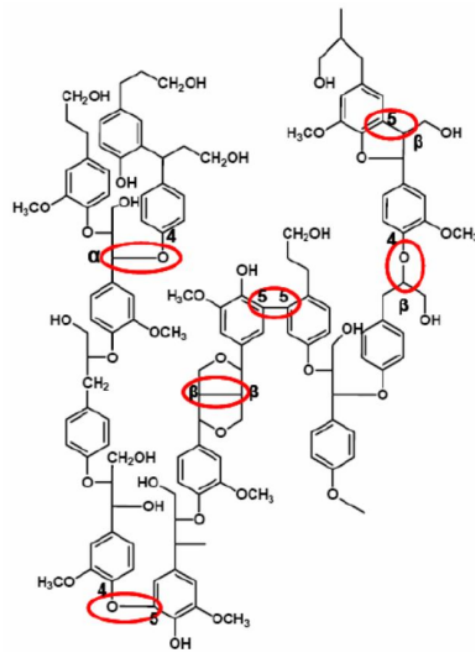
tumbuhan dan berfungsi memberikan kekuatan pada tanaman. Lignin tersusun dari 3 jenis senyawa fenilpropanoid yaitu: 29 alkohol kumaril, alkohol koniferil, dan alkohol sinapil (Van soest, 1982). Senyawa ini juga merupakan senyawa yang tidak mudah larut dalam air (Srebotnik *et al.*, 1998). Lignin memegang peranan penting dalam siklus karbon sebagai senyawa aromatik yang banyak terdapat di alam, dan merupakan matriks pelindung di sekitar mikrofibril selulosa pada dinding sel tanaman. Kebanyakan lignin mengandung struktur aromatik nonfenolik yang tahan terhadap oksidasi enzimatis, dan kandungan minor dari lignin merupakan struktur fenolik (Srebotnik *et al.*, 1998).



P Kumaril Alkohol Koniferil Alkohol Sinapil Alkohol Model Kerangka C

Gambar 2. Satuan Penyusun Lignin (Steffen, 2003)

Gambar 3 adalah struktur lignin pada pinus yang diusulkan oleh Gargulak dan Lebo (2000). Dinyatakan bahwa dua pertiga bagian unit fenil propana dalam lignin dihubungkan oleh ikatan eter (C–O–C), sedangkan sisanya dihubungkan oleh ikatan karbon (C–C) (Gargulak dan Lebo, 2000).



Gambar 3. Struktur Lignin pada Pinus (Gargulak dan Lebo, 2000).

Unit-unit fenilpropana terikat satu sama lain baik dengan ikatan C-O-C (eter) maupun dengan ikatan C-C. Ikatan-ikatan eter yang paling banyak kira-kira dua pertiga atau lebih adalah tipe ini, dan sisanya adalah tipe karbon dengan karbon. Penggabungan unit fenilpropana kepada gugus-gugus ujung fenol melalui cara-cara penggabungan –O-4 dan –O-5 akan menghasilkan polimer linier. Percabangan polimer dapat terjadi melalui penggabungan –O-4 yang menghasilkan struktur-struktur benzyl aril eter sedangkan penggabungan –O-5 dengan struktur-struktur bifenil dan penggabungan 4-

O-5 dengan unit-unit diaril eter menghasilkan unsur-unsur cabang tambahan (Gratzl dan Chen, 2000).

1.4 Jenis-Jenis Lignin

Lignin diklasifikasikan kedalam beberapa tipe menurut komposisi unit strukturalnya. Lignin pada softwood (kayu daun jarum) atau disebut lignin guaiasil atau G lignin sebagian besar disusun oleh unit guaiasil (sekitar 90%) dan p-kumaril alkohol (sekitar 10%). Lignin pada hardwood (kayu daun lebar) atau disebut lignin guaiasil siringil atau G-S lignin disusun oleh unit guaiasil dan siringil dengan perbandingan tertentu, tergantung dari jenis kayu, umur kayu, tempat tumbuh, dan lain-lain. Jenis Gramineae (rerumputan) dengan ratio S 40%, G 40%, dan p-kumaril alkohol 20% (Higuchi, 1997; Bruce dan Palfreyman, 1998).

Berbagai jenis lignin dibedakan berdasarkan metode isolasinya. Terdapat empat metode isolasi lignin, pertama yaitu lignin diekstrak dengan asam, lignin dihidrolisa dan diekstrak dari kayu, lignin diubah menjadi turunannya yang larut dan keempat menggunakan bantuan enzim.

1.5 Cara-Cara Isolasi Lignin

Lignin dapat diisolasi dari kayu bebas ekstraktif sebagai sisa yang tidak larut setelah penghilangan polisakarida dengan hidrolisis. Lignin dapat dihidrolisis dan diekstraksi dari kayu atau diubah menjadi turunan yang larut. Proses isolasi lignin pada berbagai serat secara umum tidak menghasilkan lignin murni karena di dalam kandungan lignin masih terdapat lignoselulosa lainnya seperti hemiselulosa. Adanya unit kompleks dari ikatan lignin dengan hemiselulosa menyebabkan isolasi lignin mengalami kesulitan mendapatkan rendemen lignin murni. Untuk mendapatkan lignin

yang murni dan kandungan zat anorganik yang lebih sedikit diperlukan kondisi optimum pada saat pengasaman dan pemisahan lignin.

Kurang lebih setengah dari bahan organik yang terdapat di dalam lindi adalah lignin dan sisanya terdiri dari asam karboksilik yang terbentuk sebagai hasil degradasi karbohidrat kayu. Beberapa cara untuk memisahkan lignin dari bahan baku digunakan pereaksi anorganik yaitu H_2SO_4 pekat dan HCl pekat dengan tujuan untuk mendestruksi karbohidrat. Pada proses isolasi menggunakan pH rendah akan dihasilkan rendemen yang lebih tinggi, karena reaksi polimerisasi yang terjadi pada pH yang lebih rendah berlangsung lebih sempurna sehingga semakin banyak unit penyusun lignin yang semula larut mengalami polimerisasi lagi dan membentuk polimer lignin. Reaksi kondensasi akan meningkat dengan meningkatnya keasaman.

Proses isolasi dengan metode pengasaman banyak digunakan untuk mendapatkan lignin dengan kemurnian tinggi. Urutan prosesnya adalah sebagai berikut :

1. Pengendapan lignin dengan asam sulfat
2. Pelarutan endapan lignin dengan menggunakan NaOH.
3. Pengendapan lagi dengan menggunakan asam sulfat.
4. Pencucian dengan air.
5. Pengeringan padatan lignin

Isolasi lignin adalah proses pemisahan senyawa bukan lignin (nonlignin) dari lignin. Beberapa metode isolasi lignin diantaranya: Metode Klason; Lignin Klason diperoleh setelah penghilangan polisakarida dari kayu yang diekstraksi (bebas ekstraktif) dengan hidrolisis asam sulfat 72 % (Caballero *et al.* 1997).

1. Metode Björkman disebut juga “lignin kayu yang digiling”(Milled Wood Lignin /MWL). Metode isolasi lignin dengan cara menggiling bubuk kayu dalam

penggilingan bola, baik dalam keadaan kering atau dengan adanya pelarut-pelarut, misalnya toluena, struktur sel kayu dirusak dan bagian lignin (biasanya tidak lebih dari 50%) dapat diperoleh dari suspensi dengan cara mengekstraksi dengan campuran dioksana-air (Marques *et al.* 2006).

2. Metode CEL, Cellulolytic Enzyme Lignin atau “lignin enzim selulolitik”. Yaitu cara isolasi lignin menggunakan enzim yang dihasilkan dari mikroorganisme perusak kayu (dalam hal ini jamur). Limbah atau serbuk kayu direndam semalam, selanjutnya diberi jamur perusak kayu dan diinkubasi. Selulosa diuraikan oleh jamur penghasil enzim-enzim, dan lignin terpisah dalam bentuk endapan (Guerra *et al.* 2006).
3. Metode Isolasi Lignin Teknis, yaitu metode isolasi lignin dari larutan sisa pemasak pulp (Guerra *et al.*, 2006). Metode Isolasi Lignin Teknis, yaitu metode isolasi lignin dari larutan sisa pemasak pulp. Prinsip isolasi lignin adalah sama, yaitu diawali dengan proses pengendapan padatan. Berdasarkan perbedaan kelarutannya, lignin dapat diisolasi dari lindi hitam dengan cara mengendapkannya pada pH 2 menggunakan H₂SO₄ ataupun HCl. Pengendapan lignin dalam larutan sisa pemasak terjadi sebagai akibat reaksi kondensasi pada unit-unit penyusun lignin (p-koumaril, koniferil dan sinapil alkohol) yang semula larut, akan terpolimerisasi dan membentuk molekul yang lebih besar (Davin dan Lewis, 2005; Sjöström, 1995; Kim *et al.*, 1987).

Menurut Damat (1989), pengendapan lignin dalam larutan sisa pemasak terjadi sebagai akibat terjadinya reaksi kondensasi pada unit-unit penyusun lignin (para-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol) yang semula larut akan terpolimerisasi dan membentuk molekul yang lebih besar. Menurut metode Kim *et.*

al.(1987), lignin diisolasi dari dua jenis lindi hitam yang berbeda yaitu lindi hitam dari proses pulping soda dan pulping kraft. Isolasi dilakukan menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) dengan berbagai konsentrasi. Saat ini proses pulping yang banyak digunakan adalah proses kimia yaitu proses soda dan sulfat (kraft) yang menghasilkan lindi hitam soda dan sulfat (kraft). Isolasi lignin dari kedua jenis lindi hitam akan menghasilkan sifat dan karakteristik lignin yang berbeda.

Menurut Fengel dan Wagener (1995), lignin hasil isolasi lindi hitam soda disebut dengan lignin soda sedangkan lignin hasil isolasi lindi hitam sulfat (kraft) disebut dengan lignin sulfat (kraft). Pada proses sulfat (kraft), senyawa organik selain selulosa seperti lignin lebih mudah terpisah dari pulp dibandingkan pada proses soda yang terlarut dalam lindi hitam sehingga kandungan lignin pada lindi hitam sulfat (kraft) lebih tinggi dibandingkan pada lindi hitam soda. Sugesty *et al.* (1986), melaporkan bahwa proses pemasakan pulp yang menggunakan proses soda dengan penambahan natrium hidroksida terjadi proses delignifikasi yang tidak sempurna sehingga lignin dalam lindi hitam yang terlarut lebih sedikit dibandingkan proses sulfat.

Pada pulping dengan menggunakan proses sulfat, penambahan natrium sulfida (Na_2S) akan melarutkan lignin lebih banyak yang terlarut dalam lindi hitam, sehingga kadar lignin pada lindi hitam sulfat lebih tinggi dibandingkan dari lindi hitam soda. Isolasi lignin dari kedua jenis lindi hitam menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) untuk proses pengendapan lignin. Kim *et al.* (1987) menyatakan bahwa penggunaan H_2SO_4 dalam isolasi lignin lebih baik dibandingkan menggunakan HCl karena lignin yang dihasilkan mengandung kation logam seperti Na yang lebih rendah dibandingkan isolasi dengan menggunakan HCl.

Hasil penelitian Nurhayati (1993) menyatakan bahwa penggunaan beberapa jenis asam tidak memberikan pengaruh nyata terhadap rendemen dan sifat ligninnya. Menurut Damat (1989), untuk mengisolasi lignin dari larutan sisa pemasak pulp sebaiknya digunakan asam sulfat (H_2SO_4) karena secara ekonomis lebih murah. Asam akan mengendapkan lignin dari lindi hitam karena lignin tidak larut dalam larutan asam. Pengasaman lindi hitam dapat menggunakan asam mineral seperti H_2SO_4 atau HCl dengan proses pengadukan yang baik (Lin, 1992). Reaksi kondensasi akan meningkat dengan meningkatnya keasaman (Sjostrom, 1995). Selain itu, menurut Barsinai dan Wayman (1976), penambahan asam kuat pada larutan sisa pemasak pulp dapat menyebabkan terjadinya degradasi polisakarida, dekomposisi kompleks lignin karbohidrat dan meningkatnya bobot molekul lignin karena adanya reaksi polimerisasi. Lignin yang dihasilkan berupa tepung lignin. Lignin hasil isolasi dari lindi hitam soda lebih cerah dibandingkan isolat lignin kraft.

1.6 Pengujian Kadar Lignin

Fungsi lignin pada kayu seperti lem atau semen yang mengikat sel-sel lain dalam satu kesatuan sehingga bisa menambah support dan kekuatan kayu (*mechanical strength*) agar bisa kelihatan kokoh dan berdiri tegak. Struktur kimiawi lignin yaitu bercabang-cabang dan berbentuk polimer tiga dimensi dengan molekul dasarnya adalah Fenil Propan. Lignin didalam kayu memiliki persentase yang berbeda tergantung dari jenis kayu:

1. Softwood mengandung 27 – 33%
2. Hardwood mengandung 16 – 24 %
3. Non-wood fibers seperti jerami, baggase, rumput, bamboo mengandung 11-

20%

Ada beberapa test prosedur yang sekarang digunakan untuk menentukan lignin, seperti:

1. Lignin Klason : mengukur lignin dalam kayu secara langsung
2. Permanganate Number (K-Number):, Jumlah konsumsi permanganat dalam sampel pulp yang mengandung lignin yang belum bereaksi
3. Kappa Number : Jumlah konsumsi permanganat dalam sampel pulp yang mengandung lignin yang belum bereaksi
4. Hypo test : Jumlah konsumsi hypo dalam sample pulp yang mengandung lignin yang belum bereaksi
5. Chlorine Number : Jumlah konsumsi chlorine dalam pulp yang mengandung lignin yang belum bereaksi
6. Nu-Number : Test absorpsi spektrofotometer lignin yang terlarut dalam asam dengan panjang gelombang 425 nm
7. Pulp Permittivity : Dielectric strength atau permititivitas pulp sheet yang berhubungan dengan kandungan lignin dalam sampel.
8. Spectrophotometric Methods : Absorpsi sinar UV pada sample yang mengandung lignin.

Salah satu prosedur yang paling umum untuk menentukan lignin adalah Metode klason. Caranya dengan ⁵ memisahkan lignin sebagai material yang tidak larut dengan depolimerisasi selulosa dan hemiselulosa dalam asam sulfat 72% yang diikuti dengan hidrolisis polisakarida pada asam sulfat 3% yang dipanaskan. Bagian yang terlarut menjadi filtrat disebut lignin terlarut asam (Yasuda *et al.*, 2001; Dence dan Reeve, 1996), Terdapat perbedaan yang nyata antara jenis softwood dan hardwood dalam hal

kandungan lignin terlarut asam yang didasarkan pada prosedur lignin Klason (Akiyama *et al*, 2005). Pada softwood, proporsi lignin terlarut asam umumnya rendah sedangkan pada hardwood yang tinggi terdapat pada jenis yang memiliki lignin klason kecil dan kandungan metoksil yang tinggi. Terlihat bahwa kandungan metoksil berkorelasi positif dengan kandungan lignin terlarut asam (Akiyama *et al*, 2005).

Penentuan lignin mengalami koreksi kesalahan karena adanya senyawa-senyawa dan hasil-hasil reaksi yang tetap tinggal dengan lignin dalam sisa yang tidak dapat dihidrolisis dan menyebabkan seolah-olah angka lignin tinggi. Pada sisi lain sebagian lignin larut pada kondisi asam, memberikan hasil angka lignin yang lebih rendah. Sekitar 1% lignin larut asam terdapat dalam kayu daun jarum sedangkan yang terdapat dalam kayu daun lebar sampai 4% (Fengel dan Wegener 1995). Residu lignin klason tidak dapat digunakan untuk mengetahui struktur lignin karena kondensasi dan reaksi lain yang terjadi pada kondisi asam kuat (Gullichsen dan Paulapuro, 2004). Sebagian kecil dari total lignin dapat terlarut didalam larutan asam pada tahap kedua prosedur lignin klason (Hatfield dan Fukushima, 2005). Lignin yang larut dalam asam ini dapat ditentukan dengan pengukuran spektrofotometri ultraviolet pada panjang gelombang 280, 240 atau 205 nm dan absorbansi dibandingkan dengan sampel referensi lignin. Hasil degradasi polisakarida diketahui mempengaruhi absorbansi pada 280 nm, oleh karena itu pengukuran lebih baik dilakukan pada 200 hingga 208 nm (Fengel dan Wegener 1995). Ahli kimia kayu menyusun protokol standar untuk mengukur lignin terlarut asam dengan TAPPI UM-250. Inti dari prosedur ini adalah penentuan absorpsi sinar UV pada larutan asam terakhir didalam prosedur lignin klason. Ada dua masalah dalam penggunaan metode ini yaitu (1) koefisien tertentu yang digunakan sangat bervariasi tergantung tipe lignin dan harus ditentukan untuk tiap tipe lignin yang sampai

sekarang masih dalam penelitian. Selama tidak ada perlakuan khusus, nilai ini dalam tiap literatur sebesar $110 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dan dimungkinkan untuk memperkirakan nilai lignin, (2) pemilihan absorpsi maksimum yang digunakan untuk analisis perlu ditentukan. Persentase kecil sisa lignin umumnya tetap tinggal dalam holoselulosa. Bagian-bagian sisa lignin ini berubah selama delignifikasi, yaitu menjadi larut selama penentuan sisa lignin yang tidak larut dalam asam dengan hidrolisis asam terhadap holoselulosa. Lignin yang larut dalam asam ini menyebabkan kesalahan hingga 9% dalam analisis kayu. Hanya jika lignin yang tidak larut dalam asam dan yang larut dalam asam telah ditentukan, maka hasil analisis mencapai 100%. Selain dengan cara spektrofotometri, lignin yang terlarut asam bisa juga ditentukan dengan cara penentuan sisa lignin total menggunakan metode asetil bromida (Fengel dan Wegener 1995)

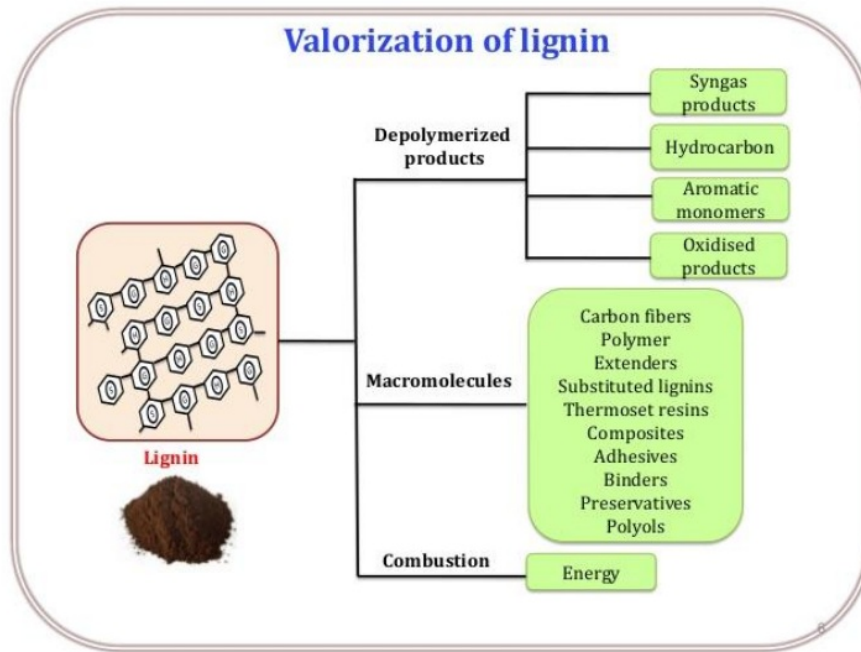
1.7 Manfaat Lignin

Beberapa bahan kimia dapat dibuat dari lignin seperti lignosulfonat, lignin kraft, lignin alkali, dan lignin etanol. Proses pembuatan lignosulfonat dilakukan dengan mereaksikan kayu pada suhu tinggi dengan larutan yang mengandung SO_2 dan ion hidrogen sulfit. Sedangkan lignin kraft dan lignin alkali dihasilkan pada proses pulping kayu dengan NaOH atau campuran NaOH dengan Na_2S pada suhu 170°C . Lignin etanol merupakan lignin yang dihasilkan pada proses pulping menggunakan etanol. Lignin sangat bermanfaat untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku industri (Gambar 4). Beberapa pemanfaatannya antara lain:

1. Proses sulfonasi pada lignin menghasilkan lignosulfonat dan SSL (spent sulfate liquor), dan lignin sulfat. Lignosulfonat dan SSL dimanfaatkan untuk bahan pendispersi dan penstabil pada oil well-drilling muds, tinta cetak, dyes, beton,

asphalt extender, perekat, pembuatan pellet pakan, briket kayu, dan tekstil (Stevens, 2007). Lignin sulfat sebagai zat pendispersi dan zat pemantap serta aditif dalam karet, resin, dan plastik. Hasil kondensasi lignin dengan fenol dapat menghasilkan polimer termoset. Polimer termoset seperti ini berguna sebagai perekat untuk berbagai produk seperti kertas dan kayu lapis (Achmadi, 1990).

2. Proses sintesis secara kimia dapat memanfaatkan lignin untuk disintesis menjadi vanilla. Vanilla sintesis dimanfaatkan pada industri es krim, kue dan biskuit dan aroma.
3. Proses degradasi lignin dapat menghasilkan dimetil sulfida. Dimetil sulfida bermanfaat sebagai pelarut garam-garam anorganik. Hasil oksidasi dimetil sulfida berupa dimetil sulfoksida (DMSO) dan dimetil sulfon. DMSO merupakan pelarut dengan sifat istimewa (Achmadi, 1990).
4. Polimer fenol yang dihasilkan dari lignin dapat dimanfaatkan digunakan sebagai bahan pelekatan dan peningkatan adhesi pada perekat kontak neoprene dan karet nitilite. Menurut FAO (1980), Fenol formaldehida dapat mensubstitusi resorcinol-formaldehida untuk mengurangi biaya perekat tanpa mengorbankan kekuatan dan ketahanan perekat .



Gambar 4. Pemanfaatan lignin (sumber: <http://www.slideshare.net/AKDeepa/lignin-solid-acidheterogeneous-catalystdepolymerizationaromatic-monomers>)

DAFTAR PUSTAKA

Achmadi, S.S. 1990. Kimia Kayu. Pusat Antar Universitas dan Ilmu Hayat, Institut Pertanian Bogor.

¹³¹ Akiyama, T., Goto, D.S.N., dan ¹¹⁰ W. Syafii. 2005, Erythro/threo ratio of β -O-4-structures as an important structural characteristic of lignin. Part 4: Variation in the erythro/threo ratio in softwood and hardwood lignins and its relation to syringyl/guaiacyl ratio, *Holzforschung* 59: 276-281.

⁶⁶ Barsinai, Y. L. dan M. Wayman. 1976. Separation of sugar and lignin in spent sulfite liquor by hidrolisis and ultrafiltration. *Tappi* 59(3) : 112.

Bruce A, Palfryman JW. 1998. *Forest Products Biotechnology*. New York. Taylor & Francis Ltd.

⁴² Caballero JA, Marcilla A, Conesa JA. 1997. Thermogravimetric analysis of olive stones with sulphuric acid treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* . 44: 75-88.

- Damat. 1989. Isolasi Lignin dari Larutan 94 sa pemasak pabrik pulp dengan menggunakan H₂SO₄ dan HCl. Skripsi. Jurusan Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- 56 Davin LB and Lewis NG. 2005. Lignin primary structures and dirigent sites. *Current Opinion in Biotechnology* 16:407–415.
- 120 Dence, C and P. W. Reeve. 1996. *Pulp Bleaching Principle and Practice*. TAPPI Perss. Atlanta. Page : 349-415.
- 61 FAO. 1980. Guideline for utilization and marketing of tropical wood species. Food and Agricultural Organization (FAO) of the United Nation, Rome.
- 89 Fengel, D. dan G. Wegener. 1995. Kayu : Kimia, Ultrastruktur dan Reaksi. Gadjah Mada Press University. Yogyakarta.
- 29 Guerra A, Filpponen I, Lucia LA, Argyropoulos D.S. 2006. Omparative Evaluation of Three Lignin Isolation Protocols for Various Wood Species. *J. Agric. Food Chem* ., 54: 9696-9705
- 88 Gullichsen, J., dan Paulapuro, H. 2004, *Papermaking Science and Technology : Forest Products Chemistry*, Book 3, Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, Helsinki.
- 65 Gratzl JS, Chen CL. 2000. *Chemistry of pulping; lignin reactions*. Lignin: Historical, Biological; and Materials Perspectives. Washington: American Chemical Society.hlm. 392–421.
- 93 Gurgulak J.D. dan S.E. Lebo. 2000. Commercial use of lignin-based materials. Di dalam Glasser W.G., R.A. Northey, T.P. Schultz (eds.), *Lignin: Historical, biological, and materials perspectives*. Oxford University Press, Washington pp. 304-320.
- 102 Hammel K.E. 1997. *Fungal Degradation of Lignin*. CAB International Press. London
- 77 Hatfield, R., R.S. Fukushima. 2005. Can Lignin Be Accurately Measured. *Crop Science Society Journal* 45: 832-838.
- 76 Higuchi T. 1997. *Biochemistry and Molecular Biology of Wood*. Berlin. Springer Series in Wood Science
- 55 Kim, H., M.K. Hill dan A.L. Fricke. 1987. Preparation of Kraft Lignin From Black Liquor. *Tappi Journal* 12 : 112-115.
- 83 Lara MA . 2003. Blackliquor lignin biodegradation by *Trametes Elegans* . *International Biodeterioration & Biodegradation* 52: 167 – 173
- 25 Lin, S. Y. dan Carlton W.Dence. 1992. *Methods in Lignin Chemistry*. Berlin

Heidelberg : Springer-Verlag/

- 14 Marques AV, Pereira H, Rodrigues J, Meier D, Faix O. 2006. Isolation and comparative characterization of a Björkman lignin from the saponified cork of Douglas-fir bark. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77:169–176
- 101 Nurhayati, T. dan R.A. Pasaribu. 1993. Isolasi dan Sifat Lignin dari Larutan Sisa Pemasak Pabrik Pulp. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan* 11 (3) : 110-116.
- 40 Pari, G. 1990. Isolasi lignin dari lindi hitam. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan* .8 (1): 25-30. Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan, Bogor.
- 82 Rahmawati, N. 1999. *Struktur Lignin Kayu Daun Lebar dan Pengaruhnya terhadap Laju Delignifikasi*. Thesis. Program Pascasarjana ITB. Bogor
- 48 Ruhendi S, Koroh DN, Syamani FA, Yanti H, Nurhaida, Saad S dan Sucipto T. 2007. *Analisis Perekatan Kayu*. Bogor: Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor.
- 3 Sjostrom, E. 1995. *Kimia Kayu : Dasar-dasar dan Penggunaannya Edisi 2*. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta.
- 24 Saparrat MCN, Guillen, F, Arambarri AM, Martinez AT and Martinez MJ. 2002. Induction, Isolation and characterization of Two Laccases from The White Rot Basidiomycete *Coriolorhiza rigida*. *Applied and Environmental Microbiology* 68.
- 87 Srebotnik, E., K.A. Jensen, 130 n K.E. Hammel, 1998. *Cleavage of Nonphenolic Lignin Structure by Laccase in The Presence of 1- Hydroxibenzotriazole*. *Proc Natl Acad Sci* 91:12794-12797.
- Sugesty, S., Nursyamsu, dan A. Dina. 1986. *Lignin dari Beberapa 119 han Baku Pulp. Berita Selulosa (22) 2 dan 3*. Departemen Perindustrian RI. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Selulosa. Bandung.
- 46 Steffen, K.T. 2003. *Degradation of Recalcitrant Biopolymers and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Litter-Decomposing Basidiomycetous Fungi*. [Dissertation]. Finland: University of Helsinki.
- Stevens. M.P. 2007. *Kimia Polimer*. PT. Pradnya Paramita, Jakarta.
- 34 Van Soest P. J. 1976. *New Chemical Methods for Analysis of Forages for The Purpose of Predicting Nutritive Value*. Pref IX International Grassland Cong.
- 109 Wesco Technology, Ltd. 1995. *Typical properties of weschem ammonium lignosulfonat, calcium lignosulfonat, sodium lignosulfonat, zinc lignosulfonat*. [online]. <http://www.wtl.com/aprops.htm>. [20 April 2016].

16

Yasuda, S., K. Fukushima., A. Kakehi. 2001. Formation and Chemical Structures of Acid Soluble Lignin: Sulfuric Acid Treatment Time and Acid Soluble Lignin Content of Hardwood. *Journal of Wood Science* 47: 69-72.

118

Young, R. 1986. *Cellulosa Structure Modification and Hydrolysis*. New York.

108

<http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php>. About Lignin. Diakses tgl 4 Agustus 2016.

<http://www.slideshare.net/AKDeepa/lignin-solid-acidheterogeneous-catalystdepolymerizationaromatic-monomers>

BAB 2. SELULOSA

2.1 Pengertian Selulosa

Selulosa merupakan polisakarida dengan rangkaian linear yang lurus hasil gabungan atau ikatan glukosa. Selulosa mengandung unit-unit glukosa dari beberapa ratus hingga lebih daripada 10000 gabungan atau ikatan ⁸¹ glukosa jenis anomer β yang membentuk satu rantai yang sangat panjang. Selulosa tidak ditemukan secara murni di alam dan bersama dengan hemiselulosa dan lignin menyusun dinding sel tanaman (Czaja *et al.*, 2006).

Selulosa adalah polimer dari rantai unit α -D-1-4 anhidroglukosa, sebanyak 40-60 % yang terdapat dalam dinding sel pada tumbuhan berkayu. Ciri-ciri dari struktur selulosa berdasarkan pada karakteristik kimia adalah dapat mengembang dalam air, berbentuk kristalin, adanya kelompok fungsional yang spesifik dan dapat bereaksi dengan enzim selulolitik. ¹¹⁷ Selulosa sangat erat berasosiasi dengan hemiselulosa dan ⁴⁵ lignin dalam lignoselulosa (Gambar 5 dan 6). Selulosa merupakan komponen utama penyusun dinding tanaman. Pada dinding sel tanaman tingkat tinggi kandungan selulosa sekitar 35-50 % dari berat kering tanaman. Selulosa juga ada pada tumbuhan rendah seperti paku, lumut, ganggang, dan jamur. Kapas merupakan serat alami yang paling murni yang mengandung 98% selulosa (Figini, 1982). Terdapat perbedaan sifat-sifat selulosa terhadap berbagai pelarut. Selulosa tidak larut dalam air dingin atau panas, pelarut organik seperti benzena, alkohol benzena, eter dan lain-lain. Selulosa hampir tidak larut ⁶⁴ dalam larutan asam mineral atau alkali encer, namun larut dalam asam klorida 45%, asam fosfat 85%, cupri amonium hidroksida, asam sulfat 72%-75%, dan cupri etilen diamin. Asam asetat yang bereaksi dengan selulosa akan melarutkan

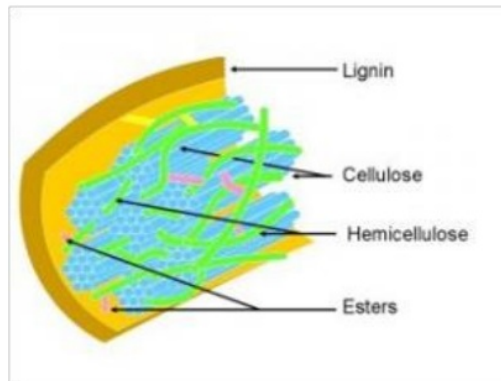
gamma-selulosa. Menurut Mac Donald dan Franklin, 1969, selulosa sangat diperlukan pada proses pembuatan pulp karena ketersediaannya dialam berlimpah, memiliki ketahanan serat yang tinggi, memiliki daya ikat yang tinggi terhadap air, berwarna putih, tidak mudah larut didalam air maupun pelarut organik dan tahan terhadap senyawa kimia pada waktu proses pemisahan dan pemurnian.

44 Dalam pengolahan pulp dan kertas, bahan baku yang berkadar selulosa tinggi sangat diinginkan sebab dapat menghasilkan rendemen yang tinggi serta memiliki fungsi membentuk jalinan antar serat dengan ikatan H antara gugus hidroksil pada selulosa. Kandungan lignoselulosa pada limbah hasil pertanian (Tabel 1.)

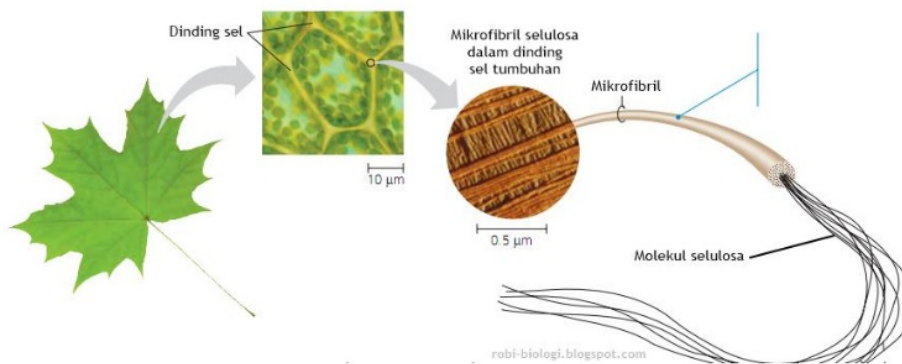
Tabel 1. Kandungan Lignoselulosa pada Limbah Pertanian

Bahan lignoselulosa	Selulosa (%)	Hemiselulosa (%)	Lignin (%)
Tangkai kayu keras	40-55	24-40	18-25
Tangkai kayu lunak	45-50	25-35	25-35
Kulit kacang-kanagan	25-30	25-30	30-40
Bonggol jagung	45	35	15
Kertas	85-99	0	0-15
Jerami gandum	30	50	15
Jerami padi	32.1	24	18
Buangan sampah	60	20	20
Daun	15-20	80-85	0
<i>Cotton seed hairs</i>	80-95	5-20	0
Kertas Koran	40-55	25-40	18-30
<i>Waste paper from chemical pulps</i>	60-70	10-20	5-10
<i>Primary wastewater solid</i>	8-15	-	24-29
Bagas segar	33.4	30	18.9
<i>Swine waste</i>	6	28	-
Pupuk ternak padat	1.6-4.7	1.4-3.3	2.7-5.7
<i>Coastal Bermuda grass</i>	25	35.7	6.4
<i>Switch grass</i>	45	31.4	12.0
Rumput gandum	21.3	15.8	2.7
Bibit rumput gandum	26.7	25.7	7.3
Rumput kebun buah-buahan	32	40	4.7
Rumput	25-40	25-50	10-30

Sumber: Howard *et.al.*, 2003



Gambar 5. Struktur lignoselulosa (Sumber: mazfanani.wordpress.com/2011/04/21/eksplorasi-enzim-xilanase-untuk-aplikasi-industri-kertas-sebagai-agen-bio-bleaching-analisis-variasi-sumber-enzim-dari-berbagai-mikroorganisme/lignin-selulosa-hemicelulosa-2/)

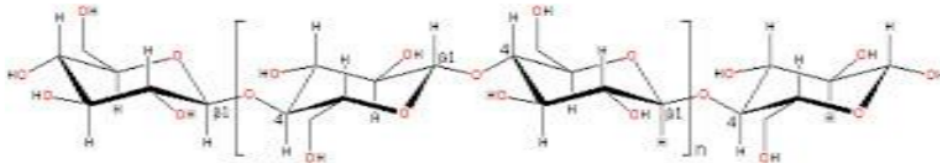


Gambar 6. Susunan selulosa dalam dinding sel tumbuhan (<http://robi-biologi.blogspot.co.id/2015/05/dinding-sel-tumbuhan.html>)

2.2 Struktur Selulosa

¹⁰ Selulosa merupakan polimer glukosa dengan ikatan β -1,4 glukosida dalam rantai lurus. Bangun dasar selulosa berupa suatu selobiosa yaitu dimer dari glukosa. ¹⁰ Selulosa terdiri atas 15-14.000 unit molekul glukosa Rantai panjang selulosa terhubung secara bersama melalui ikatan hidrogen dan gaya van der Waals. Panjang molekul selulosa ditentukan oleh jumlah unit glukosa di dalam polimer, disebut dengan derajat

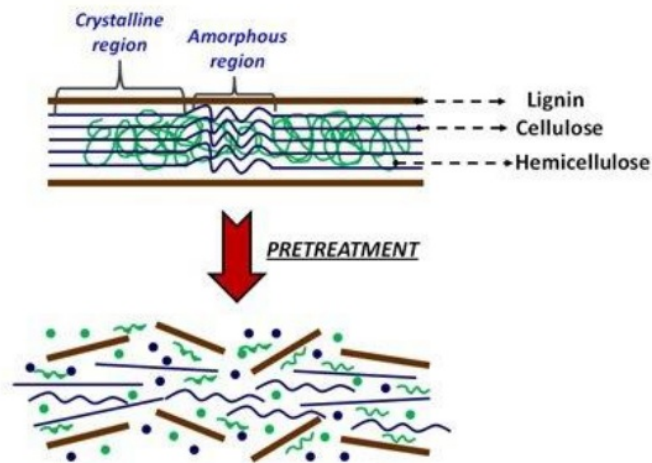
polimerisasi. Derajat polimerasi (DP) selulosa tergantung pada jenis tanaman dan umumnya dalam kisaran 2.000-27.000 unit glukosa. Selulosa terdiri dari daerah kristalin dan daerah amorf (non- kristalin) yang membentuk suatu struktur dengan kekuatan tegangan tinggi, yang pada umumnya tahan terhadap hidrolisis enzimatik terutama pada daerah kristalin. Selulosa tidak larut dalam air dingin maupun air panas serta asam panas dan alkali panas. Ikatan β -1,4 glukosida pada serat selulosa dapat dipecah menjadi monomer glukosa dengan cara hidrolisis asam atau enzimatik (Alaudin,1985).



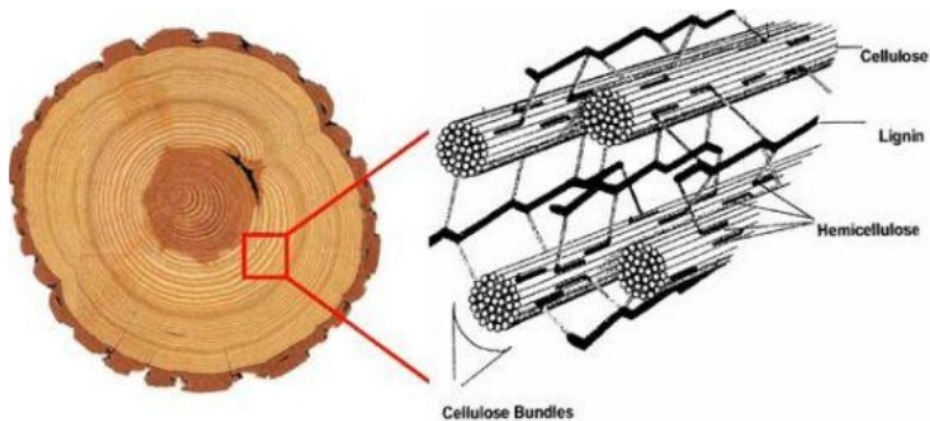
Gambar 7. Struktur selulosa (sumber: <http://artikelteknikimia.blogspot.co.id/2012/01/selulosa.html>)

Selulosa merupakan homopolisakarida yang tersusun atas unit-unit β -D-glukopiranososa yang terikat satu sama lain dengan ikatan-ikatan glikosida (Sjostrom, 1995). Rumus empiris selulosa adalah $(C_6H_{12}O_5)_n$, n merupakan derajat polimerisasi yang jumlahnya antara 1.200-10.000 dan panjang molekulnya lebih kurang 5.000 nm. Berat molekul rata-rata selulosa sekitar 400.000 (Haygreen dan Bowyer, 1996). Sjostrom (1995) menjelaskan bahwa molekul-molekul selulosa seluruhnya berbentuk linier dan mempunyai kecenderungan kuat membentuk ikatan-ikatan hidrogen intra dan intermolekul. Berkas-berkas molekul selulosa membentuk agregat bersama-sama dalam membentuk mikrofibril, pada tempat-tempat yang sangat teratur (kristalin) diselingi dengan tempat-tempat yang kurang teratur (amorf) (Gambar 8). Mikrofibril membentuk fibril-fibril dan akhirnya serat-serat selulosa. Struktur lignoselulosa terdapat

pada Gambar 9. Selulosa mempunyai kekuatan tarik yang tinggi dan tidak larut dalam kebanyakan pelarut. Menurut Fengel dan Wegener (1995) pelarutan selulosa dapat dilakukan dengan cara konversi heterogen menjadi ester (misal selulosa nitrat, selulosa asetat) atau ester (misal metil selulosa, karboksi metil selulosa). Selulosa yang berada dalam kayu tidak hanya disertai dengan poliosa dan lignin, tetapi juga terikat erat dengannya, dan pemisahannya memerlukan perlakuan kimia yang intensif (Sjostrom, 1995).



Gambar 8. Daerah kristalin dan amorf pada lignoselulosa
(<https://syifarobbani.wordpress.com/2015/09/19/karakteristik-lignoselulosa/>)



Gambar 9. Struktur lignoselulosa yang terdiri dari lignin, hemiselulosa, pektin dan selulosa (sumber : <https://www.kajianpustaka.com/2018/10/struktur-jenis-sifat-dan-sumber-selulosa.html>)

2.3 Metode Isolasi Selulosa

Selulosa dapat diisolasi dari dinding sel tanaman, bahan berkayu, rambut biji, kulit pohon, dan tanaman laut. Kadar ⁵⁴ selulosa dalam serat bervariasi tergantung sumbernya dan biasanya bahan-bahan seperti air, lilin, pektin, protein, lignin dan substansi-substansi mineral. Selulosa yang diperoleh dari kayu memerlukan proses yang panjang untuk menghilangkan hemiselulosa dan lignin. Isolasi selulosa dari tanaman hijau, ada beberapa tahapan metode pengisolasian dapat diaplikasikan, seperti metode mekanis sederhana, campuran metode kimiawi dan mekanik, serta pendekatan metode enzim. Penelitian tentang isolasi serat selulosa telah banyak dilakukan dengan bahan dari beberapa sumber tanaman hijau, seperti jerami padi, tanaman pisang hingga daun mengkuang (Dian *et al.*, 2007).

Rachmawaty *et al* (2013) telah melakukan isolasi selulosa pada tanaman gulma enceng gondok, yakni pengekstrakan secara kimiawi dan mekanis, juga pendekatan secara enzim. Salah satu contoh ekstraksi selulosa dari enceng gondok, terdapat beberapa zat penyusun dinding sel selain selulosa yang ikut terekstraksi, seperti lignin dan hemiselulosa. Dibutuhkan perlakuan kimiawi serta mekanik yang berurutan agar dihasilkan serat selulosa murni dari tanaman enceng gondok. Tahapan kimiawi yang ditempuh yaitu

1. Dewaxing (pemanasan dengan soxhlet), untuk menghilangkan wax.
2. Bleaching, pereaksian dengan pelarut dilanjutkan perendaman di waterbath selama 3 jam pada suhu 80°C),

3. Penghilangan hemiselulosa (pereaksian dengan NaOH dilanjutkan perendaman di waterbath selama 24 jam dengan suhu 60°C), delignifikasi (pereaksian dengan pelarut dan dipanaskan dengan pengadukan pada suhu 75°C selama 48 jam), pendapatan selulosa murni (pereaksian dengan NaOH dan dipanaskan selama 24 jam dengan suhu 55°C dengan pengadukan kontinyu).
4. Tahapan selanjutnya secara mekanis yakni pengeringan pada suhu 100°C dilanjutkan dengan mikronnisasi dan cryocrushing.

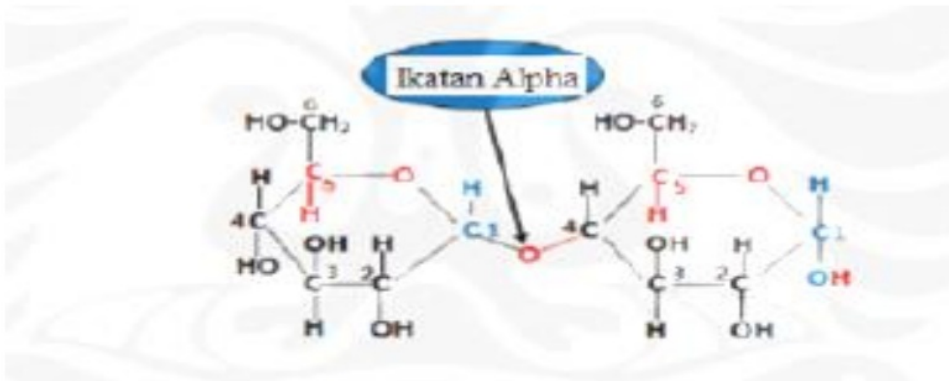
Penelitian untuk melakukan isolasi selulosa pada serat dari tanaman pisang telah dilaporkan. Proses yang dilakukan yakni penghilangan komponen hemiselulosa dengan mereaksikan dengan 1 M NaOH dan direndam di waterbath pada suhu 60°C selama 4 jam, dan dilanjutkan dengan bleaching menggunakan pelarut dan direndam pada suhu 75°C selama 3 jam. Kemudian dilakukan pencucian sampel hingga mencapai pH netral sebelum akhirnya dikeringkan dengan dibekukan (freeze drying). Proses bleaching (pemutihan) menggunakan bahan kimia Hidrogen Peroksida (H₂O₂), Sodium Chlorite (NaClO₂), dan Hydroclouric Acid (HCl). Pada proses ini, tujuan yang hendak dicapai adalah untuk melarutkan sisa senyawa lignin yang dapat menyebabkan perubahan warna dengan cara mendegradasi rantai lignin yang panjang oleh ahan kimia pemutih menjadi rantai-rantai lignin yang pendek, sehingga lignin dapat larut pada saat pencucian dalam air atau alkali (Fengel dan Wagener, 1995). Isolasi Selulosa Biofiber dari Limbah Pohon Pisang Biofiber, limbah pohon pisang dibersihkan, dikeringkan dan sebanyak 20 gram direndam dengan Ca(OH)₂ 2,5% (b/v). Biofiber yang bebas basa direfluks dengan NaOH 17,5 (b/v) selama 4 jam. Tahap pemutihan (*bleaching*) dilakukan dengan merendam biofiber NaOCl 5% (v/v) selama ± 0,5 jam. Tujuan isolasi selulosa biofiber adalah memisahkan selulosa dengan penyusun senyawa-senyawa yang terdapat dalam

biofiber yaitu lignin dan hemiselulosa. Pada proses isolasi ini, dilakukan proses perendaman biofiber limbah pohon pisang dengan Ca(OH)_2 bertujuan agar serat biofiber limbah pohon pisang dapat mengembang sehingga lebih lunak dan menjadi lebih reaktif. Pada proses refluks dengan NaOH, dihasilkan serat biofiber limbah pohon pisang yang lebih lunak dibandingkan dengan sebelumnya. Selain itu, pada proses ini juga terjadi perubahan warna pada larutan NaOH, dari tidak berwarna berubah menjadi coklat pekat. Perubahan ini disebabkan karena lignin dan hemiselulosa yang terkandung dalam biofiber limbah pohon pisang telah berhasil terdegradasi menjadi monomernya dan telah larut dalam NaOH. Proses pemutihan selulosa biofiber limbah pohon pisang ini bertujuan untuk menghilangkan sisa-sisa lignin yang masih terkandung dalam pulp biofiber limbah pohon pisang hasil refluks (Prasetia, 2005). Hidayati *et al* (2017) telah melakukan isolasi selulosa pada tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dengan proses pulping secara formacell pada perbandingan asam asetat:formiat 85:15 yang menghasilkan selulosa sebesar 73,75%. Zuidar *et al* (2013) telah melakukan isolasi selulosa menggunakan pulping secara acetosolv dengan katalisator asam sulfat pada bahan baku ampas tebu/bagasse. Konsentrasi H_2SO_4 0,5% dan lama pemasakan 2 jam merupakan perlakuan terbaik dengan kadar rendemen sebesar 81,419%, selulosa 83,566%, hemiselulosa 5,426%, dan lignin sebesar 9,518% dan pada konsentrasi 1% dengan lama pemasakan 2 jam diperoleh kadar rendemen sebesar 85,586%, selulosa 83,534%, hemiselulosa 4,193%, dan lignin sebesar 9,842%. Zulferiyenni *et al* (2009) telah melakukan isolasi selulosa pada pulping secara acetosolve dengan bahan baku campuran antara ampas tebu dan batang pisang. Hasil terbaik berdasarkan kandungan selulosa yang tertinggi diperoleh pada perlakuan dengan konsentrasi asam asetat 80% dan rasio ampas tebu:batang pisang 70:30 dengan kadar selulosa 56%, hemiselulosa 27,4% dan kadar lignin 16,2%.

2.4 Pembagian Serat Selulosa

Berdasarkan derajat polimerisasi (DP) dan kelarutan dalam senyawa Natrium Hidroksida (NaOH) 17,5 %, selulosa dapat dibagi menjadi ¹⁰⁰ tiga jenis yaitu alfa selulosa, beta selulosa dan gamma selulosa.:

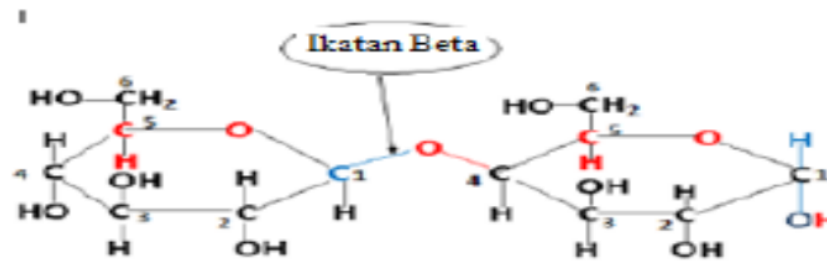
1. Alfa selulosa adalah selulosa berantai panjang yang tahan dan tidak larut dalam larutan NaOH 17,5% atau larutan basa kuat dengan DP 600-15000. Alfa selulosa digunakan sebagai penduga atau tingkat kemurnian selulosa. Selulosa dengan derajat kemurnian alfa diatas 92% memenuhi syarat untuk bahan baku pemuatan propelan atau bahan peledak. Sedangkan selulosa dengan kualitas dibawahnya digunakan sebagai bahan baku pada industry pembuatan kertas dan industry kain (serat rayon). Semakin tinggi kadar alfa selulosa, maka akan semakin baik mutu bahannya (Nuringtyas, 2010).



Gambar 10. Struktur Alfa selulosa (Sumber: Nuringtyas, 2010)

2. Betha Cellulose,

Beta selulosa adalah selulosa berantai pendek yang larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dengan DP berkisar antara 15-90. Beta selulosa ini dapat mengendap jika ekstrak dinetralkan (Nuringtyas,2010).



Gambar 11. Struktur Beta selulosa (Sumber: Nuringtyas, 2010)

3. Gamma Cellulose , Gamma selulosa adalah selulosa berantai pendek yang larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dengan DP kurang dari 15. Kandungan utama nya adalah hemiselulosa. Pada aplikasi industry kertas, alfa selulase sangat menentukan sifat tahanan kertas, dimana semakin banyak kadar alfa selulase maka semakin tahan lama kertas tersebut. Sifat hidrofilik yang dimiliki beta dan gamma selulosa lebih besar dari pada alfa selulosanya (Nuringtyas, 2010).

2.5 Sumber Alternatif Selulosa Selain Kayu

Sumber alternatif selulosa bagi pembuatan kertas bisa berasal dari kertas bekas (secondary fiber) dan selulosa mikrobial.

1. Kertas bekas dapat dikumpulkan dari berbagai sumber antara lain perkantoran, rumah tangga, pembuangan sampah, dan lain-lain. Kertas bekas merupakan salah satu sumber serat yang potensial dan mempunyai prospek ekonomis tinggi. Kertas bekas yang telah mengalami pengolahan merupakan bahan baku serat yang dikenal dengan istilah serat sekunder (*secondary fiber*). Penggunaan serat sekunder berkembang seiring dengan perkembangan teknologi, faktor ekonomis, dan keterbatasan sumber daya alam dalam penyediaan serat primer. Pemakaian serat dari kertas bekas atau serat sekunder untuk pembuatan lembaran kertas

mempunyai beberapa keuntungan antara lain meningkatkan stabilitas dimensi, opasitas dan formasi yang lebih baik serta kecenderungan *curl* yang rendah. Sedangkan kerugiannya antara lain derajat putih dan kekuatan relatif lebih rendah, mengandung kontaminan yang beragam dan derajat giling yang tidak seragam, serta seratnya relatif pendek. Kelebihan serat kertas bekas dibandingkan serat *virgin* sebagai bahan baku kertas adalah harga yang jauh lebih murah dan sudah mengandung bahan kimia kertas sehingga penggunaan bahan kimia pada pembuatan kertas dapat jauh dikurangi. Peningkatan penggunaan kertas bekas sebagai bahan baku kertas lebih ramah terhadap lingkungan karena satu ton pembuatan kertas dari serat kertas bekas dapat menghemat 25-30 m³ air, 20-30 pohon, sekitar 4000 kWh listrik dan menurunkan polusi lingkungan karena hanya sedikit menggunakan bahan kimia jika dibandingkan pembuatan kertas dari serat *virgin* (Dienes, 2006). Sedangkan kelemahannya adalah mutu kertas yang dihasilkan lebih rendah dan laju penghilangan airnya lebih lambat jika dibandingkan serat *virgin* (Pala, *et al.*, 2001; Dienes, 2006). Kertas bekas yang banyak digunakan sebagai bahan baku adalah kotak karton gelombang bekas (kardus/boks) dengan kualitas rendah, yaitu kardus kemasan mie instan. Kardus kemasan mie instan dibentuk dari karton gelombang muka ganda atau dinding tunggal (*single wall*) yang terdiri dari 2 kertas liner (L1 dan L2) dan 1 kertas medium bergelombang (M) dengan gramatur L1/M/L2 adalah 125GSM/112GSM/125GSM. Keunggulan dari kertas bekas (sekunder) untuk pembuatan kertas cetak antara lain meningkatkan stabilitas dimensi, dapat meningkatkan opasitas cetak, mengurangi kecenderungan kertas untuk mengerut atau menggulung, memperbaiki formasi kertas, dan memperbaiki retensi kertas.

Kekurangannya antara lain derajat putih dan kekuatan yang relatif rendah, mengandung kontaminan yang beragam dan derajat giling yang tidak seragam, serta seratnya relatif pendek (Mahagaonkar dan Paul, 1995). Koran bekas kontaminan utamanya adalah tinta cetak yang umumnya terdiri dari pigmen atau butiran tinta yang berperan sebagai pembawa warna berbentuk partikel padatan kecil. *Vehicle* atau zat pembawa pigmen berfungsi mengalirkan pigmen tinta pada kertas selama pencetakan. Hidayati *et al* (2018) telah melakukan isolasi selulosa dari kertas koran bekas dengan menggunakan pemutih asam peroksida untuk menghilangkan warna. Hasil terbaik dapat diperoleh pada pemutihan dengan menggunakan konsentrasi asam peroksida di dalam media asam asetat 12% dan lama pemasakan 5 jam dengan kadar hemiselulosa 9.033%; kadar selulosa 58.653%; kadar lignin 22.683%; dan skor warna 4.503 (agak putih).

2. Selulosa mikrobial, Selulosa mikrobial adalah selulosa yang diperoleh dari fermentasi aerobik mikroba antara lain dari spesies *Acetobacter*. Beberapa spesies yang biasa digunakan dalam sintesa selulosa mikrobial adalah *A. xylinum*, *A. aceti*, *A. cetianum* dan *A. pasteurianum*. Dalam mensintesa selulosa mikrobial ini diperlukan sumber karbon bagi mikroba yaitu glukosa, fruktosa atau gugus gula sederhana lainnya. Sumber karbon ini bisa didapatkan dari air kelapa. Selulosa mikrobial memiliki beberapa kelebihan yaitu tingkat kemurniannya yang tinggi karena tidak mengandung lignin dan derajat kristalinitas yang juga tinggi. Selain kelebihan dalam hal kemurnian, produktifitas dari selulosa mikrobial ini pun cukup tinggi. Penggunaan selulosa mikrobial pun telah cukup luas, diantaranya sebagai makanan berserat tinggi, sebagai bahan pembalut luka dalam bidang farmasi dan obat-obatan, bahan pembuatan elektronik paper display, serta

⁴ penambah kekuatan fisik kertas dalam pembuatan kertas (Iguchi *et al.* 2000). Berbagai kelebihan ini membuat selulosa mikrobial berpotensi untuk dikembangkan sebagai bahan baku pembuatan kertas. Selulosa mikrobial yang dapat dipanen setelah kultivasi selama 1 minggu lebih potensial dibandingkan dengan selulosa kayu yang baru bisa dipanen setelah 4-6 tahun. ²⁸ Penggunaan selulosa mikrobial sebagai bahan baku pembuatan kertas telah diuji dan dibuktikan keberhasilannya dalam penelitian sebelumnya. Produk yang dihasilkan memang lebih bertujuan pada penggunaannya sebagai art paper dan dibuat dengan cara manual. Substitusi selulosa kayu dengan selulosa mikrobial bertujuan untuk mengurangi dampak deforestasi yang terjadi, dan hal ini bisa tercapai jika diaplikasikan dalam skala industri. Ada beberapa hambatan penggunaan selulosa mikrobial murni pada mesin pembuat kertas, maka akan dilakukan sebuah kajian untuk mengkombinasikan selulosa kayu dan selulosa mikrobial dalam pembuatan kertas. penggunaan teknik kombinasi ini pun diharapkan dapat meningkatkan mutu kertas dan menjadi solusi bagi deforestasi hutan Indonesia (Hardiyanti 2010). Sumber alternatif selulosa bagi pembuatan kertas bisa berasal dari kertas bekas (*secondary fiber*) dan selulosa mikrobial. Selulosa mikrobial adalah selulosa yang diperoleh dari fermentasi aerobik mikroba antara lain dari spesies *Acetobacter*. Beberapa spesies yang biasa digunakan dalam sintesa selulosa mikrobial adalah *A. xylinum*, *A. aceti*, *A. cetianum* dan *A. pasteuranum*. Dalam mensintesa selulosa mikrobial ini diperlukan sumber karbon bagi mikroba yaitu glukosa, fruktosa atau gugus gula sederhana lainnya. Sumber karbon ini bisa didapatkan dari air kelapa. Selulosa mikrobial memiliki beberapa kelebihan yaitu tingkat kemurniannya yang tinggi karena tidak mengandung lignin dan derajat

kristalinitas yang juga tinggi (Dermici, 2009). Selain kelebihan dalam hal kemurnian, produktifitas dari selulosa mikrobial ini pun cukup tinggi. Penggunaan selulosa mikrobial pun telah cukup luas, diantaranya sebagai makanan berserat tinggi, sebagai bahan pembalut luka dalam bidang farmasi dan obat-obatan (Czaja *et al.*, 2006), bahan pembuatan *elektronic paper display* (Shah dan Brown, 2005), serta penambah kekuatan fisik kertas dalam pembuatan kertas (Iguchi *et al.* 2000). Berbagai kelebihan ini membuat selulosa mikrobial berpotensi untuk dikembangkan sebagai bahan baku pembuatan kertas. Selulosa mikrobial yang dapat dipanen setelah kultivasi selama 1 minggu lebih potensial dibandingkan dengan selulosa kayu yang baru bisa dipanen setelah 4-6 tahun (Hardiyanti, 2010). Penggunaan selulosa mikrobial sebagai bahan baku pembuatan kertas telah diuji dan dibuktikan keberhasilannya dalam penelitian sebelumnya. Produk yang dihasilkan memang lebih bertujuan pada penggunaannya sebagai *art paper* dan dibuat dengan cara manual. Substitusi selulosa kayu dengan selulosa mikrobial bertujuan untuk mengurangi dampak deforestasi yang terjadi, dan hal ini bisa tercapai jika diaplikasikan dalam skala industri. Ada beberapa hambatan penggunaan selulosa mikrobial murni pada mesin pembuat kertas, maka akan dilakukan sebuah kajian untuk mengkombinasikan selulosa kayu dan selulosa mikrobial dalam pembuatan kertas. Penggunaan teknik kombinasi ini pun diharapkan dapat meningkatkan mutu kertas dan menjadi solusi bagi deforestasi hutan Indonesia. Hidayati *et al* (2015) telah memanfaatkan limbah cair tapioka untuk pertumbuhan selulosa. Selulosa yang dihasilkan dimanfaatkan untuk pembuatan produk biodegradable film. Pembuatan nata de cassava dilakukan dengan cara modifikasi dari Misgiyarti (2011) dan Jannah *et al.* (2014) yaitu

limbah cair tapioka sebanyak 750 ml direbus hingga mendidih selama 10 menit kemudian ditambahkan 2,5% (b/v), ZA 0,25% (b/v), dan asam asetat 1,125 ml dan diaduk hingga homogen sambil tetap dipanaskan selama 10 menit. Media yang sudah dipanaskan dituang ke dalam nampan dan ditutup dengan kertas dan didinginkan. Media yang telah dingin diinokulasikan starter *Acetobacter xylinum* 10% dan ditutup kembali dengan kertas. Inkubasi dilakukan selama 6 hari. *Nata de cassava* siap panen dan siap dijadikan bahan pembuatan *biodegradable film*. Hasil perlakuan terbaik diperoleh pada konsentrasi sorbitol 9%, dengan hasil penampakan visual yaitu berwarna transparan berserabut putih, kuat tarik sebesar 11,76 MPa, persen perpanjangan sebesar 13,28%, kelarutan sebesar 72,08%, dan dapat terdegradasi selama 5 minggu.

2.6 Aplikasi Penggunaan Selulosa

Penggunaan terbesar selulosa di dalam industri adalah berupa serat kayu dalam industri kertas dan produk kertas dan karton. Penggunaan lainnya adalah sebagai serat tekstil yang bersaing dengan serat sintetis. Untuk mendapatkan sifat fisik dan kimia yang lebih baik dan aplikasi lebih luas, selulosa dapat diturunkan menjadi beberapa produk. selulosa dibuat dalam berbagai turunannya diantaranya turunan ester dan eter. Ester selulosa banyak digunakan sebagai serat dan plastik, sedangkan eter selulosa sebagai pengikat dan bahan tambahan untuk mortir khusus atau kimia khusus untuk bangunan dan konstruksi juga stabilisator viskositas pada cat, makanan, produk farmasetik, dan lain-lain. produk turunan lainnya yaitu Microcrystalline Cellulose, Carboxymethyl cellulose, Methyl cellulose dan hydroxypropyl methyl cellulose. Produk-produk tersebut dimanfaatkan antara lain sebagai bahan antigumpal, emulsifier, stabilizer, dispersing agent, pengental, dan sebagai *gelling agent*.

Turunan selulosa telah digunakan secara luas dalam sediaan farmasi seperti etil selulosa, metil selulosa, karboksimetil selulosa, dan dalam bentuk lainnya yang digunakan dalam sediaan oral, topikal, dan injeksi. Sebagai contoh, karboksimetil selulosa merupakan bahan utama dari SeprafilmTM, yang digunakan untuk mencegah adesi setelah pembedahan. Baru-baru ini, penggunaan selulosa mikrokristal dalam emulsi dan formulasi injeksi semipadat telah dijelaskan. Penggunaan bentuk-bentuk selulosa dalam sediaan disebabkan sifatnya yang inert dan biokompatibilitas yang sangat baik pada manusia. Perubahan selulosa menjadi bentuk yang larut dalam air sangat dibutuhkan dalam aplikasinya di bidang pangan. Proses perubahan sifat selulosa dapat dilakukan melalui proses modifikasi kimia sehingga akan dihasilkan produk turunan selulosa yang mempunyai nilai fungsional lebih tinggi (Irawan, 2012).

Carboxymethyl Cellulose (CMC) merupakan produk turunan selulosa yang mempunyai banyak manfaat dalam bidang teknologi pangan. CMC merupakan eter polimer selulosa linear dan berupa senyawa anion. Struktur CMC dasar adalah β -1,4-Glukopiranosida yang merupakan polimer selulosa. Molekul CMC umumnya agak pendek dibandingkan selulosa alami. Proses pembuatan CMC meliputi tahapan proses alkalisasi, karboksimetilasi, pemanasan, netralisasi, pemurnian yang meliputi pencucian dan pengeringan. Proses alkalisasi, netralisasi, karboksimetilasi merupakan tahapan proses yang menentukan terhadap karakteristik CMC yang dihasilkan. Pembuatan CMC meliputi tahap alkalisasi yaitu pereaksian antara selulosa dengan NaOH (alkali), yang dilanjutkan dengan reaksi karboksimetilasi antara alkali selulosa dengan garam sodium monokloroasetat (Martina *et al.*, 2002). Gambar CMC seperti pada Gambar 12.



Gambar 12. Carboxy methyl cellulose (<http://indonesian.alibaba.com/photo-products/cmc-cellulose-photos.html>)

47

Daftar Pustaka

- Alaudin. 1985. Pembuatan pulp untuk kertas dan serat. Berita selulosa. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri selulosa. Departemen Perindustrian. Jakarta.
- Czaja W. Krstynowicz, S. Bielecki, K.M Brown Jr. 2006. Microbial cellulose-The natural power to heal wounds. *Biomaterial* 27 :145-151.
- Dermici Ali, Jeff M. Catchmark, dan Kuan Chen Cheng. 2009. Enhanced production of bacterial cellulose by using a biofilm reactor and its material property analysis. *Journal of Biological Engineering* 3: 3-12.
- Dian S., Saadah D., Shabarni G. 2007. *Degradasi Enzimatik Selulosa Dari Batang Pohon Pisang Untuk Produksi Glukosa Dengan Bantuan Aktivitas Selulolitik Trichoderma viride*. Laporan Penelitian Dasar (Litsar) Universitas Padjadjaran.
- Dienes, D., 2006. "Effect of cellulase enzymes on secondary fiber properties". *Ph. D. Thesis*, Budapest University of Technology and Economics., Budapest, Hungaria

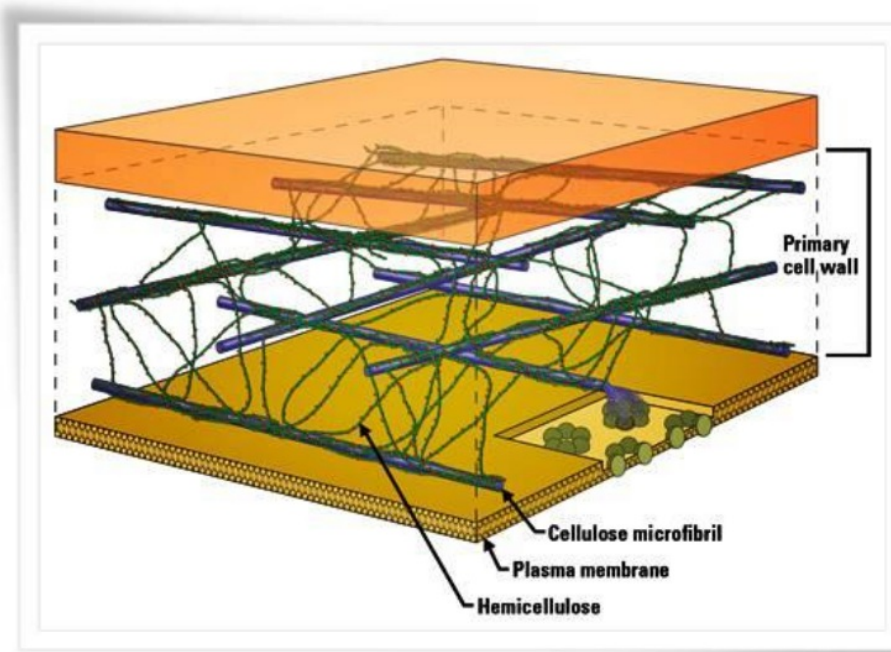
- Fengel D, Wgen¹¹⁴ G. 1995. Kayu: Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi. Diterjemahkan oleh Gajah Mada University Press. Yogyakarta.
- Haygreen, J.G., dan J.L. Bowyer. 1986. Hasil Hutan dan Ilmu Kayu. Gajah Mada University Press. Yogyakarta
- Hardiyanti, Siti Sartika²⁸. 2010. Kajian Penggunaan Selulosa Mikrobial Sebagai Bahan Baku Pembuatan Kertas [skripsi]. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- <http://robi-biologi.blogspot.co.id/2015/05/dinding-sel-tumbuhan.html>
- <http://indonesian.alibaba.com/photo-products/cmc-cellulose-photos.html>
- <http://duniacyberwina.blogspot.co.id/2015/03/permukaan-sel-tanaman.html>
- <https://syifarobbani.wordpress.com/2015/09/19/karakteristik-lignoselulosa>
- https://www.google.com/search?q=mikrofibril+dinding+sel+penjaga+tersusun+secara&safe=strict&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjrxOVk_7gAhUYA_XIKHVNSBOUQ_AUIDigB&biw=1366&bih=608#imgrc=mKPj6eQh1qVzM
- <https://www.kajianpustaka.com/2018/10/struktur-jenis-sifat-dan-sumber-selulosa.html>
- <http://indonesian.alibaba.com/photo-products/cmc-cellulose-photos.html>
- ³³ Hidayati, S., Zuidar, A.S., dan Ardiani, A., (2015), Aplikasi Sorbitol pada Produksi Biodegradable Film dari¹²⁸ Nata De Cassava, Reaktor, 15(3), 196-204, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.15.3.196>.
- Hidayati, S; Zuidar A.S dan Widyastuti, R. 2018. Pemutihan Kertas Koran Bekas Dengan Menggunakan Asam Peroksida Dalam Media Asam Asetat. AGROINTEK Volume 12, No. 1 Maret 2018
- ²⁵ Hidayati, S; Zuidar A.S and Satyajaya. 2017. Effect Of Acetic Acid: Formic Acid Ratio On Characteristics Of Pulp From Oil Palm EMPTY FRUIT BUNCHES (OPEFB). ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 12, No. 12, June 2017.
- ²⁷ Howard, R.L., Abotsi, E., J. van Rensburg E.L., and Howard, S. 2003. *Lignocellulose Biotechnology: Issue of Bioconversion and Enzyme Production*. African J. of Biotech. Vol 2(12), 602-619.
- ⁵³ Iguchi M, S. Yamanaka dan A. Budhiono. 2000. Bacterial cellulose a masterpiece of nature arts. J Mater sci 35 : 261-270.
- Irawan, F. 2012. Kinetika Hidrolisis Selulosa Asetat Mikrobial [Skripsi]. Fakultas Teknologi Pertanian IPB.

- ³⁰ Jannah, M., Ratnawulan, dan Gusnedi, 2014, Analisis Penambahan Gula Jagung Terhadap Karakteristik dan Degradasi Plastik *Biodegradable* Air Pati Ubi Kayu (*Manihot utilissima*), *Pillar of Physics*, 1, pp. 81-88. Shah, Brown Jr. 2005. Toward electronic paper displays made from microbial cellulose, *Appl. Microbiol. Biotechnol* 66 : 352-355.
- ⁹⁸ Martina, A. Yuli, N., dan Sutisna, M., (2002), "Optimasi Beberapa Faktor Fisik terhadap Laju Degradasi Selulosa Kayu Albasia dan Karboksimetil selulosa (CMC) secara Enzimatik oleh Jamur", *FMIPA Universitas Riau*, Vol. 2 hal. 156-163.
- ⁶⁰ Mahagaonkar, M and Paul, B. 1995. Effect of the Deinking on Optical and Physical Properties of Secondary Fibre after Pulping and Flotation. *APPITA*, 4:6.
- mazfanani.wordpress.com/2011/04/21/eksplorasi-enzim-xilanase-untuk-aplikasi-industri-kertas-sebagai-agen-biobleaching-analisis-variasi-sumber-enzim-dari-berbagai-mikroorganisme/lignin-selulosa-hemiselulosa-2
- ¹¹³ Misgiyarti, (2011), Pemanfaatan Limbah Cair Produksi Pati Kasava sebagai Substrat Pembuatan Nata De Cassava, *Badan Litbang Pertanian*, Edisi 18-24, No. 3404 Tahun XLI, pp. 11-16. Nuringtyas, T.R. 2010. *Karbohidrat*. Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Prasetya, W.Y. 2005. Pembuatan Membran Selulosa Asetat Mikrobial dengan Variasi Konsentrasi Polimer dan Lama Penguapan Pelarut (Aseton) [Skripsi]. Fakultas Teknologi Pertanian IPB.
- ³⁸ Pala, H. , Lemos, M. A., Mota, and Gama, F.k., 2001. Enzymatic upgrade of old paperboard containers. *Enzyme and Microbial Technology*. Vol. 29, 274-279.
- Rachmaty, R, Metty, M dan Prianto, P. 2013. Sintesis selulosa dari enceng gondok. *Jurnal teknologi kimia dan industri vol 2 no 3* halaman 8-16.
- ³ Sjostrom E. 1995. *Kimia Kayu. Dasar-dasar dan Penggunaan*. Yogyakarta: Gajah Mada University Press.
- ⁴⁴ Zulferiyenni, Nawansih, O dan Hidayati, S. 2009. Proses Pembuatan Pulp Berbasis Ampas Tebu: Batang Pisang Dengan Metode Acetosolve. *Jurnal Teknologi Industri dan Hasil Pertanian Volume 14, No. 1 Maret 2009*

BAB 3. HEMISELULOSA

3.1. Definisi Hemiselulosa

Hemiselulosa merupakan salah satu polisakarida terbanyak setelah selulosa yang terdapat pada tumbuhan. Secara umum, hemiselulosa berikatan kuat secara kovalen dan non kovalen dengan lignin dan selulosa. Komponen terbesar hemiselulosa adalah xilan, yang merupakan polimer dari β (1-4) *D-xylopiranosa* (xilosa) dengan ikatan β -1,4-*glikosida*. Rantai xilan bercabang, kompleks dan strukturnya tidak berbentuk kristal, sehingga mudah dimasuki pelarut. Sebagian besar xilan terdiri atas 2-4 heteroglukan (Puspianingsih, 2007). Meskipun merupakan golongan heteropolisakarida tetapi hemiselulosa terbentuk jalan biosintesis yang berbeda dari selulosa. Hemiselulosa berfungsi sebagai bahan pendukung dalam dinding-dinding sel dan mempunyai derajat polimerisasi 50-200 unit (Gambar 13). Dibandingkan dengan selulosa, hemiselulosa relatif sangat mudah dihidrolisis oleh asam menjadi komponen monomer-monomernya, yang terdiri dari D-Glukosa, D-manosa, D-galaktosa, D-xilosa, L-arabinosa, dan sejumlah kecil L-ramnosa. Terdapat perbedaan antara hemiselulosa yang terdapat dalam kayu keras dan kayu lunak. Hemiselulosa dalam kayu keras banyak mengandung gelaktoglukomanan, Arabinoglukuronoxilan, Arabinogalaktan, sedangkan hemiselulosa pada kayu lunak adalah Glukonoxilan, Glukomanan (Haygreen, dan Bowyer, 1989).



Gambar 13. Hemiselulosa di dalam sel tanaman
 (<http://noviabio.blogspot.co.id/2012/04/sel-hewan-dan-sel-tumbuhan.html>)

Berat molekul hemiselulosa berkisar 4000–15.000 (Soenardi, 1976). Kadar hemiselulosa pada kayu jarum berkisar antara 15–18% sedangkan pada kayu daun berkisar 22–34% dan 22–26% (dalam TKKS). Hemiselulosa bersamaan dengan selulosa terdapat di dinding sel, terutama di daerah amorf dan juga dalam lamella tengah (Soenardi, 1976). Sifat molekul hemiselulosa adalah mudah menyerap air, bersifat plastis dan mempunyai permukaan kontak antar molekul yang lebih luas, sehingga dapat memperbaiki ikatan antar serat pada pembuatan kertas. Hemiselulosa mempunyai sifat mudah membengkak kalau terkena air karena sifat hidrofil dan keadaan inilah yang membantu proses penggilingan (Rowell, 2005). Beberapa perbedaan Selulosa dan Hemiselulosa yaitu: Selulosa mempunyai sifat tidak larut dalam air, larut organik asam encer dan alkali sedangkan hemiselulosa adalah polisakarida bukan selulosa tersusun

dari senyawa karbon lima sampai enam atom. Hemiselulosa mampu menarik air lebih besar dibandingkan selulosa pada pulp dapat mempengaruhi ketahanan tarik, retak, dan sobek karena berfungsi sebagai perekat antar serat

Hemiselulosa bersifat non kristalin dan tidak bersifat serat, mudah mengembang, oleh karena itu hemiselulosa sangat berpengaruh terhadap terbentuknya jalinan antar serat pada saat pembentukan lembaran, lebih mudah larut dalam pelarut alkali dan lebih mudah dihidrolisis dengan asam (Casey, 1980).² Xyloza adalah salah satu gula C-5 dan merupakan gula terbanyak kedua di biosfer setelah glukosa. Kandungan hemiselulosa di dalam biomassa lignoselulosa berkisar antara 11% hingga 37 % (berat kering biomassa).

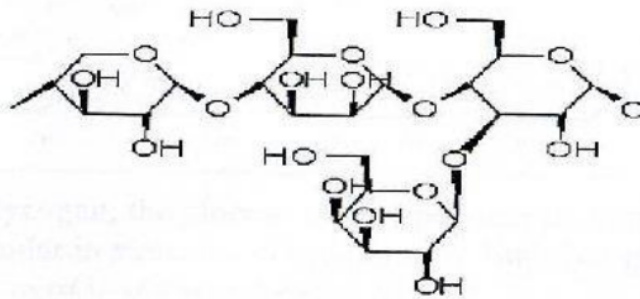
Dibandingkan selulosa, emiselulosa lebih mudah dihidrolisis tetapi gula C-5 lebih sulit difermentasi. Hemiselulosa merupakan serat yang lebih pendek dibandingkan selulosa.¹³ Hasil hidrolisis selulosa akan menghasilkan D-glukosa, sedangkan hasil hidrolisis hemiselulosa akan menghasilkan D-xilosa dan monosakarida lainnya (Winarno, 1984). Degradasi hemiselulosa dalam asam lebih tinggi dibandingkan dengan delignifikasi dan hidrolisis dalam suasana basa (Achmadi, 1990). Mac Donald *et al.* (1969) menyatakan bahwa adanya hemiselulosa mengurangi waktu dan tenaga yang diperlukan untuk melunakkan serat selama proses mekanis dalam air.

Fungsi hemiselulosa adalah sebagai penguat dinding sel sebagaimana manfaat selulosa bagi dinding sel tumbuhan. Hemiselulosa memiliki sifat non-kristalin dan bukan serat, mudah mengembang, larut dalam air, sangat hidrofolik, serta mudah larut dalam alkali. Kandungan hemiselulosa yang tinggi memberikan kontribusi pada ikatan antar serat, karena hemiselulosa bertindak sebagai perekat dalam setiap serat tunggal.

Pada saat proses pemasakan berlangsung, hemiselulosa akan melunak, dan pada saat hemiselulosa melunak, serat yang sudah terpisah akan lebih mudah menjadi berserabut

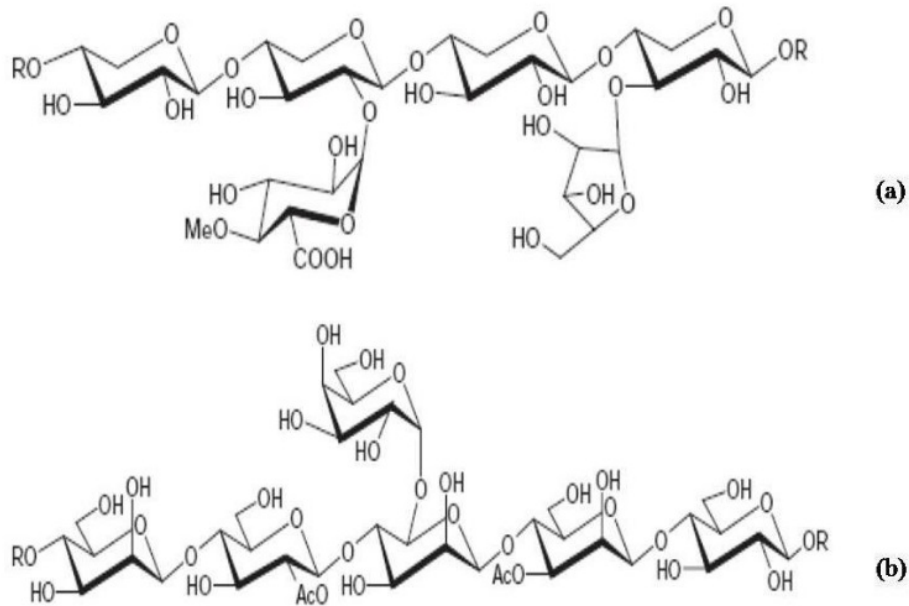
3.2. Struktur Hemiselulosa

Hemiselulosa terdiri dari kumpulan polimer polisakarida dengan derajat polimerisasi lebih rendah yang mengandung gula D-xylopyranose, D-glukopiranos, D-galactopyranose, L-arabinofuranose, D-annopyranose, dan asam D-glucopyranosyluronic dengan sejumlah kecil gula lainnya. Hemiselulosa memiliki rantai utama yang terdiri dari satu unit gula berulang terkait dengan titik cabang (1-2), (1-3), dan / atau (1-6) (1-4) (Rowell *et al.*, 2000). Struktur hemiselulosa yang disajikan dalam Gambar 14.



Gambar 14. Unit dasar penyusun hemiselulosa (Fengel dan Wegener, 1995)

Keberadaan hemiselulosa mereduksi waktu dan tenaga yang diperlukan untuk melunakkan serat selama proses dalam air. Hemiselulosa merupakan heteropolisakarida yang tergolong polimer organik dan relatif mudah dioksidasi oleh asam menjadi komponen-komponen monomer yang terdiri dari ¹² D Glukosa, D manosa, D-xylosa, L-arabinosa dan sejumlah kecil L-ramnosa disertai oleh asam D glukuronat, asam 4-O-metil-D-glukoronat dan asam D-galakturonat (Sjostrom, 1981) (Gambar 15)..



Gambar.15. (a) Struktur xilan dan (b) glukomannan yang merupakan hemiselulosa dominan pada graminiceae dan tumbuhan (Sixta, 2006)

3.3. Jenis-jenis Hemiselulosa

²⁶ Hemiselulosa terdiri atas unit D-glukosa, D-galaktosa, D-manosa, D-xyloza, dan L-arabinosa yang terbentuk bersamaan dalam kombinasi dan ikatan glikosilik yang ⁷⁴bermacam-macam. Hemiselulosa terdapat bersama-sama dengan selulosa dalam struktur daun dan kayu dari semua bagian tanaman dan juga dalam biji tanaman tertentu. Hemiselulosa yang terhidrolisis akan menghasilkan heksosa, pentosa dan asam uronat. Hemiselulosa dihidrolisa oleh jasad renik dalam saluran pencernaan dengan enzim hemiselulase, hasil akhir fermentasinya adalah VFA. Komponen utama hemiselulosa pada Dicotyledoneae didominasi oleh xiloglukan, sementara pada Monocotyledoneae komposisi hemiselulosa lebih bervariasi. Pada gandum,

hemiselulosa didominasi oleh arabinoksilan, sedangkan pada jelai dan haver didominasi oleh beta-glukan.

Jumlah hemiselulosa biasanya antara 15-30% dari berat kering bahan lignoselulosa. Hemiselulosa mengikat lembaran serat selulosa membentuk mikrofibril yang meningkatkan stabilitas dinding sel. Hemiselulosa juga berikatan silang dengan lignin membentuk jaringan kompleks dan memberikan struktur yang kuat. Struktur hemiselulosa dibagi menjadi empat kelompok berdasarkan komposisi rantai utamanya yaitu (1) D- xilan yaitu 1-4 β xilosa; (2) D- manan yaitu (1-4) β -D-mannosa; (3) D-xiloglukan dan (4) D-galaktan yaitu 1-3 β -D-galaktosa. Hemiselulosa mudah disubstitusi dengan berbagai karbohidrat lain atau residu non karbohidrat. Karena berbagai rantai cabang yang tidak seragam menyebabkan senyawa ini secara parsial larut air. Perbedaan selulosa dengan hemiselulosa yaitu hemiselulosa mempunyai derajat polimerisasi rendah (50-200 unit) dan mudah larut dalam alkali, tetapi sukar larut dalam asam, sedangkan selulosa sebaliknya. Hemiselulosa lebih mudah dihidrolisis daripada selulosa, tetapi gula C-5 lebih sulit difermentasi menjadi etanol daripada gula C-6.

3.4. Cara Isolasi

Isolasi hemiselulosa dapat dilakukan dengan cara hidrolisis. Di dalam metode hidrolisis asam, hemiselulosa dipaparkan dengan asam pada suhu dan tekanan tertentu selama waktu tertentu, dan menghasilkan monomer gula. Beberapa asam yang umum digunakan untuk hidrolisis asam antara lain adalah asam sulfat (H₂SO₄), asam perklorat, dan HCl. Asam sulfat merupakan asam yang paling banyak diteliti dan dimanfaatkan untuk hidrolisis asam. Hemiselulosa relatif lebih mudah dihidrolisis dengan asam

menjadi monomer yang mengandung beberapa jenis disakarida dan monosakarida seperti glukosa, mannososa, galaktosa, xilosa dan arabinosa. Hemiselulosa mengikat lembaran serat selulosa membentuk mikrofibril yang meningkatkan stabilitas dinding sel. Hemiselulosa juga berikatan silang dengan lignin membentuk jaringan kompleks dan memberikan struktur yang kuat. Degradasi lignin oleh bakteri seperti *Streptomyces* sp. dan *Actinomycetes* terjadi seperti oksidasi yang dilakukan oleh kapang pelapuk putih, namun bakteri hanya mampu mendegradasi sebagian kecil molekul lignin. Spesies kapang yang mampu mendegradasi lignin dapat dikelompokkan menjadi white-rot, brown-rot dan soft-rot fungi. White-rot fungi terdapat pada kelompok Basidiomycetes dan Ascomycetes. Kapang ini dapat mendegradasi lignin secara lebih cepat dan ekstensif dibanding mikroorganismenya lain. Tingkat dan laju pengurangan polisakarida dan lignin dari substrat dapat berbeda diantara spesies white-rot fungi. Kapang ini ada yang mampu mendegradasi lignin secara selektif dan ada pula yang non selektif. Beberapa jenis Kapang pelapuk putih selektif yang memiliki kemampuan untuk mendegradasi (contoh: *Ceriporiopsis* sp, *subvermispora* sp , *Dichomitus* sp, *squalenssp*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata*), lignin dan hemiselulosa didegradasi lebih banyak dibanding selulosa, sedangkan kapang non selektif (contoh: *Trametes versicolor* and *Fomes fomentarius*), mendegradasi semua komponen lignoselulosa dalam jumlah yang sama.

Daftar Pustaka

Achmadi, S. 1990. Kimia kayu. Departemen Pendidikan dan Kebudayaan. Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi. Pusat Antar Universitas. Ilmu Hayat. Institut Pertanian Bogor.

⁸ Fengel dan Wegener. 1995. Kayu : kimia, ultrastruktur, reaksi-reaksi. Gajah Mada University Press. Yogyakarta

Haygreen, J. G. dan Jim L. Bowyer, 1989. Hasil Hutan dan Ilmu Kayu. Suatu Pengantar. Gajah Mada University Press. Yogyakarta. Hlmn : 274-350

Mac Donald, R. G. and J. N. Franklin.1969. The Pulping Wood. 2nd. Ed (1). Mc Graw-Hill Book Company. New York. 542 hlm.

Puspaningsih, N.N. 2007. Hidrolisis Beberapa Jenis Xilan Dengan Enzim Xilanolitik Termofilik Rekombinan. Jurnal. Universitas Airlangga

Rowell, R.M., 2005. Handbook of wood chemistry and wood composites. USDA Forest Service, Forest Product Laboratory Madison.

Sjostrom, E. 1995. Kimia Kayu. Edisi 2. Dasar-dasar dan penggunaan. Gajah Mada University Press. Yogyakarta.

Sixta, H. 2006. Handbook of Pulp. Volume 1. Wiley-VCH Verlag GmbH. New York

Soenardi, P., 1976. Sifat-sifat Kimia Kayu. Yayasan Pembina Fakultas Kehutanan. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta

Winarno, F.G. 1989. Kimia Pangan dan Gizi. Penerbit PT Gramedia Pustaka Utama. Jakarta. Hal:224.

<http://noviabio.blogspot.co.id/2012/04/sel-hewan-dan-sel-tumbuhan.html>

BAB 4. LIGNIN DARI LINDI HITAM

4.1 Pengertian Lindi Hitam

Lindi hitam (*Black Liquor*) adalah sisa cairan pemasak yang dihasilkan dari proses pembuatan pulp yang telah berubah sifat kimianya maupun warna yang keluar dari digester dengan pulp hasil pemasakan pada proses kraft. Lindi hitam jika dibuang di sungai merupakan salah satu pencemar lingkungan. Lindi hitam dibentuk oleh reaksi antara kayu dan lindi putih (*White Liquor*) di dalam digester. Lindi hitam yang sering disebut *Black Liquor* merupakan campuran sisa cairan pemasak pada proses pulping yang berasal dari digester dan filtrat pencuciannya. Black liquor terdiri dari hampir semua bahan kimia anorganik yang digunakan dalam pembuatan pulp dan organik dalam bentuk konstituen kayu terlarut (Louhelainen *et al.*, 2002). Lignin dalam black liquor, adalah campuran senyawa polifenol dengan struktur kimia kompleks yang tahan terhadap proses pengolahan biologis konvensional karena sifatnya yang tidak dapat terurai secara alami. Lignin dalam black liquor juga mengandung asam alifatik, asam, resin dan polisakarida yang menambah beban kebutuhan oksigen dalam air. Black liquor dapat menjadi sumber bahan baku lignin (Abdelwahab dan Nassar, 2011; Alonso *et al.*, 2004; Mankar *et al.*, 2012; Sarkar dan Adhikari, 2001; Tejado *et al.*, 2007). Struktur lignin dan sifat fisikokimia tergantung pada metode isolasi dan sumber bahan baku (Bykov, 2008; Sahoo *et al.*, 2011).

Lindi hitam adalah sisa cairan pemasak yang dihasilkan dari unit proses pembuatan pulp yang telah berubah sifat kimianya maupun warna yang keluar dari digester dengan pulp hasil pemasakan pada proses kraft. Jumlah lindi hitam yang dihasilkan per jumlah produksi pulp bervariasi tergantung dari proses pemasakan dan

rendemen yang dihasilkan. Lindi hitam yang dihasilkan oleh beberapa proses berkisar antara 2600 – 2800 lb padatan ADT pulp.

Dalam proses pemulihan (*Chemical Recovery*), lindi hitam dikenal dalam dua macam yaitu lindi hitam pekat (*Heavy Black Liqour*) dan lindi hitam encer (*weak black liqour*). Lindi hitam encer yaitu lindi hitam yang didapat dari pencucian dengan kandungan padatan / total solid antara 14 - 18%, pH black liqour 12 ke atas. Sedangkan apabila telah melalui proses pemekatan/evaporasi dengan total solid antara 60 - 65%. dinamakan lindi hitam pekat (HBL) (Grace, 1989).



Gambar 16. Lindi hitam sebagai sisa dari proses pulping/pemasakan pulp
(sumber:

http://www.knowpulp.com/english/demo/english/pulping/recovery_boiler/1_general/mustalipean_erotus_pesussa_img.html

Penggunaan lignin secara komersial mungkin menggunakan serat karbon, perekat, poliuretan, poliester, bioplastik, dan minyak bio untuk campuran minyak bumi dari fosil (Bonini *et al.*, 2005). Lignin dapat digunakan sebagai fase pengisi dan penguat untuk campuran polimer (Schorr *et al.*, 2014). Keuntungan dari lignin adalah memiliki gugus

hidroksil dalam jumlah yang tinggi dapat digunakan untuk produksi poliol dan baik melalui pemanfaatan langsung atau setelah modifikasi kimia untuk produksi polimer tertentu seperti poliuretan (Cateto *et al.*, 2008; Huang dan Zhang, 2002; Mahmood *et al.*, 2013).

4.2 Kandungan Lindi Hitam

Lindi hitam mengandung senyawa organik dan anorganik. Sumber tersebut berasal dari bahan baku yang merupakan senyawa organik serta sisa cairan pemasaknya yang merupakan senyawa anorganik. Jenis senyawa organik merupakan senyawa bentukan dari sodium salt dari lignin, resin, dan fatty acid, asam dari karbohidrat, dan sedikit senyawa organik lain yang terdapat dalam kayu. Kandungan senyawa organik tersebut terdapat dalam black liquor sebanyak 65%. Kandungan senyawa anorganik berasal dari sisa bahan kimia pemasak sebanyak 35%. Sisa bahan kimia tersebut adalah sodium carbonate, sodium thiosulfate, sodium sulfide, dan sodium hydrosulfide (*TAPPI, 1993*).

Komposisi lindi hitam tergantung jenis bahan baku, komposisi dan konsentrasi alkali (bahan kimia pemasak) serta rendemen pulp yang dihasilkan. Dengan mengetahui komposisi dari lindi hitam maka dapat ditentukan efektivitas evaporasi yang dipakai dalam proses pemekatan lindi hitam sehingga dapat juga diketahui potensi pembakaran dari lindi hitam tersebut. Komposisi pada lindi hitam perlu diperhatikan karena kandungan bahan kimia yang ada pada lindi hitam berpotensi dalam bentuk kerak, pembentukan *soap* atau terbentuknya senyawa - senyawa yang mudah menguap (Casey, 1980). Komposisi yang dihasilkan dari pemasakan *softwood* berbeda dengan komposisi yang dihasilkan dari pemasakan *hardwood* (Sjöström, 1995).

Senyawa organik tersebut dari komponen-komponen kimia kayu yang terlarut dalam lindi hitam, antara lain:

1. Senyawa- senyawa lignin dalam bentuk poliaromatik,
2. Asam-asam sacharinat yang berasal dari karbohidrat yang terdegradasi,
3. Garam-garam organik yang berat molekulnya rendah, dan
4. Ekstraktif yang terdiri atas asam- asam lemak dan resin.

Sedangkan senyawa-senyawa anorganik yang terdapat dalam lindi hitam terutama berasal dari larutan pemasak dan sebagian kecil dari bahan baku. Senyawa-senyawa anorganik tersebut diantaranya adalah Natrium hidroksida (NaOH), Natrium sulfat (Na_2S), Natrium karbonat (Na_2CO_3), Natrium sulfide (Na_2SO_4), Natrium thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) dan Natrium klorida (NaCl). Namun yang terpenting yang perlu diperhatikan kandungannya dalam lindi hitam yaitu Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2S dan NaOH.

Tabel 2. Komposisi Bahan Organik dalam Lindi Hitam Pulp Kraft Kayu Lunak (*Softwood*)

Komponen	Kandungan (% padatan kering)
Lignin	46
Asam-asam hidroksil	30
Asam Format	8
Asam Asetat	5
Ekstraktif	7
Senyawa-senyawa lain	4

(Sumber : Sjöström, 1995)

Bahan organik dalam lindi hitam yang dihasilkan pada pembuatan pulp kraft pada dasarnya terdiri atas lignin dan produk-produk degradasi karbohidrat di samping bagian-bagian kecil ekstraktif dan produk-produk reaksi mereka (Sjöström, 1995).

Lignin tersusun oleh polimer aromatic yang heterogen dengan system bercabang. Satuan penyusun khas oleh lignin adalah satuan fenil propane. Lignin pada hardwood tersusun oleh guaiacyl dan syringil, sedangkan softwood disusun oleh guaiacyl (Mcdonald dan Franklin, 1969). Lignin dari softwood umumnya merupakan polimer dari unit phenyl propana dan terdapat gugus metoksil (-OCH₃) sekitar 0.96/unit monomernya. Lignin hardwood mengandung dua kali lebih banyak kadar metoksilnya. Beberapa gugus metoksil pada lignin dirusak atau digantikan oleh gugus hidroksil (OH-) dalam proses pemasakan. Reaksi penggantian gugus metoksil ini membantu atau meningkatkan kelarutan lignin dalam larutan alkali. Hal ini menjadi faktor penentu terhadap kekentalan lindi hitam. Selama proses pemasakan, semua karbohidrat yang terlarut/terdegradasi menjadi asam hidroksi yang tidak mudah menguap dalam bentuk kompleks. Asam-asam resin dan lemak terdapat sebagai busa dalam lindi hitam. Dalam lindi hitam, resin dan asam lemak tersebut sebagai soap (sabun) sedangkan yang netral (yang tidak tersabunkan) bukan termasuk asam organic. Senyawa-senyawa ini terutama mengandung alkohol yang berberat molekul tinggi seperti sterol atau alkohol-terpena. Asam-asam resin dan lemak terdapat dalam lindi hitam sebagai garam-garam natrium. Senyawa-senyawa organik tersebut bereaksi dengan NaOH membentuk garam-garam natrium.

Komposisi lindi hitam yang dihasilkan dari proses kraft (*Kocurek, 1989*) yaitu :

1. Alkali lignin (30-45%)
2. Asam hidroksi (25-35%)
3. Ekstraktif (3-5%)
4. Asam asetat (5%)
5. Asam formic (3%)

6. Methanol (1%)

7. Sulphur (3-5%)

Analisa unsur merupakan persen berat dari setiap unsur kimia yang ada dalam padatan lindi hitam. Diantaranya Natrium(Na), Hidrogen(H), Oksigen (O₂), Sulfur(S) dan karbon (C).

4.3 Isolasi Lindi Hitam

Komponen black liquor adalah lignin yang sekitar 46% dari total padatannya (Sjostrom, 1995), oleh karena itu isolasi dan pemisahan lignin lebih mungkin terjadi. Black liquor dapat menjadi sumber bahan baku lignin (Abdelwahab dan Nassar, 2011). Black liquor dapat diisolasi dengan metode alkali atau metode asam untuk mendapatkan lignin murni. Tren penelitian adalah upaya untuk memanfaatkan lignin menjadi bahan kimia yang lebih berguna (Angles *et al.*, 2003). Karakterisasi lignin dari lindi hitam pada serat non-kayu seperti alang-alang, rumput tebu, jerami gandum telah diselidiki akhir-akhir ini. Menurut Rostika (2002), untuk mendapatkan lignin yang murni dan kandungan zat anorganik yang lebih sedikit diperlukan kondisi optimum pada saat pengasaman dan pemisahan lignin. Menurut Setiawan dan Ruhyat (2001), isolasi lignin merupakan tahap pemisahan lignin. Isolasi yang dilakukan pada pH rendah akan dihasilkan rendemen yang lebih tinggi, karena reaksi polimerisasi yang terjadi pada pH yang lebih rendah berlangsung lebih sempurna sehingga semakin banyak unit penyusun lignin yang semula larut mengalami polimerisasi lagi dan membentuk polimer lignin. Reaksi kondensasi akan meningkat dengan meningkatnya keasaman (Sjostrom, 1995). Salah satu metode untuk isolasi lignin yaitu metode isolasi lignin teknis, yaitu metode isolasi lignin dari larutan sisa pemasak pulp (Guerra *et al.*, 2006). Asam-asam lain (seperti HCl) dapat digunakan juga untuk hidrolisis, tetapi metodenya mempunyai

kekurangan yang serius, yaitu struktur lignin berubah secara intensif selama hidrolisis. Semua pemisahan lignin dengan metode asam ini selalu mengakibatkan kondensasi lignin dan masuknya unsur S atau Cl. Polisakarida dapat dihilangkan dengan enzim-enzim dari bubuk kayu. Asam fosfat memiliki tiga ion H⁺ diikuti oleh asam sulfat (dua ion H⁺), asam klorida dan asam nitrat memiliki satu ion H⁺. Oleh karena itu, asam yang paling baik untuk isolasi lignin adalah asam fosfat (Ibrahim dan Chuah, 2003). Hasil penelitian Heradewi (2007) diketahui interaksi antara katalis basa dan asam berpengaruh nyata terhadap rendemen, tingkat kemurnian dan keasaman (pH) isolat lignin. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa penambahan katalis basa (NaOH) pada larutan pemasak delignifikasi *organosolv* dan bertambahnya konsentrasi asam sulfat pada proses pengasaman lindi hitam dapat meningkatkan rendemen dan tingkat kemurnian isolat lignin. Namun, penambahan katalis basa (NaOH) lebih dari 10% dan penggunaan konsentrasi asam sulfat lebih dari 20% menyebabkan rendemen dan tingkat kemurnian isolat lignin semakin kecil karena adanya degradasi komponen non lignin dan reaksi kondensasi yang berlebihan.

Black liquor dari tandan kosong kelapa sawit yang dilakukan proses pulping secara Kraft menghasilkan presipitasi lignin optimal diperoleh pada pH 2 dan hasil yang sebanding dapat diperoleh pada pH 4,5 diikuti dengan pemanasan 1 jam dengan penambahan antrakuinon (AQ) dalam proses pembuatan pulp menunjukkan stabilisasi karbohidrat yang lebih baik dan delignifikasi yang lebih baik. Hidayati *et al* (2018) melaporkan bahwa isolasi lindi hitam menggunakan NaOH sebanyak 30% pada lindi hitam proses formacell dengan bahan baku dari Tandan kosong Kelapa Sawit menghasilkan total kandungan padatan dalam cairan hitam EOFB 5.67%, kandungan metoksil dengan rata-rata 14,61% dan berat ekuivalen lignin dengan rata-rata 1787,23.

Alén *et al.* (1979) menerbitkan sebuah makalah tentang presipitasi lignin. Mereka mempelajari presipitasi lignin dari cairan hitam kayu lunak dengan memperkenalkan gas karbon dioksida dan menemukan bahwa ketika tekanan meningkat, waktu karbonasi secara nyata dipersingkat dan hasilnya lebih tinggi.

Uloth dan Wearing (1989) membandingkan lignin pulih dari tiga prosedur pemisahan yang berbeda: 1) pengendapan asam menggunakan asam sulfat / asam limbah generator klorin dioksida, 2) presipitasi karbon dioksida dan 3) ultrafiltrasi. Kesimpulannya adalah bahwa, bila dibandingkan dengan ultrafiltrasi, presipitasi lignin melalui pengasaman memberikan jumlah lignin yang lebih tinggi dengan perkiraan biaya yang lebih rendah (Öhman dan Theliander, 2006 dan 2007) telah menerbitkan beberapa makalah yang membahas prosedur presipitasi, penyaringan, dan pencucian kraft lignin. Mereka menunjukkan bahwa presipitasi pH dan suhu merupakan faktor penting yang mempengaruhi sifat filtrasi. Mereka juga menyimpulkan bahwa hasil panen kurang lebih sama untuk pengendapan menggunakan asam kuat dan karbon dioksida. Wallmo *et al.* (2007) menggunakan karbon dioksida untuk mengendapkan lignin dari cairan hitam dan menemukan bahwa komposisi kimia dari cairan hitam mempengaruhi jumlah total ion hidrogen yang diperlukan untuk pengasaman. Mereka juga menemukan bahwa hasil curah hujan meningkat dengan menurunnya suhu dan meningkatnya kandungan DS cairan hitam (Wallmo *et al.*, 2009a). Mengubah kekuatan ion larutan lignin adalah alternatif lain untuk presipitasi lignin. Villar *et al.* (1996) menemukan bahwa larutan alkohol-kalsium adalah agen presipitasi yang baik yang dapat memulihkan 90% lignin dengan sifat filtrasi yang baik. Selain itu, Sundin (2000) juga mengendapkan lignin dalam larutan alkali dengan penambahan elektrolit: ditunjukkan bahwa konsentrasi koagulasi kritis kation logam meningkat, dalam banyak

kasus, dengan peningkatan pH tetapi menurun dengan meningkatnya valensi kation logam. Pari (1990) melaporkan bahwa pada proses isolasi lignin dengan cara evaporasi dan cara presipitasi dari lindi hitam industri pembuburan kayu diperoleh hasil antara 21,98-38,21% dengan kadar air 4,01-5,09%, lignin murni 67,11-80,16%, fenol 2,14-7,52% dan methoxyl 0,91-2,64%. Hasil isolasi lignin berupa bubuk lignin (Gambar 17)



Gambar 17. Bubuk lignin hasil isolasi

(https://www.google.com/search?q=lignin&safe=strict&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjph9mAmv7gAhUfUBUIHTgGCjoQ_AUIDigB&biw=1366&bih=608#imgrc=EDoU14kVWLPUSM):

4.4 Sifat fisik dan karakteristik Lindi Hitam

Sifat-sifat lindi hitam dari proses soda atau kraft sebagian besar mempunyai sifat fisik yang sama, berbusa pada konsentrasi rendah dan menjadi kental pada konsentrasi tinggi. Kondisi operasi, jumlah alkali yang diisikan ke digester dan pulp yang dihasilkan perunit bahan kering menghasilkan jumlah padatan total per ton pulp dari pabrik ke pabrik akan berbeda. Pada Lindi hitam dari bahan baku non kayu seperti gramineae dan lainnya, pada umumnya kandungan silika dan hemiselulosanya tinggi sehingga penanganannya perlu perhatian karena mengingat sifat kerak yang terbentuk dan viskositas lindi hitam selama prose pemulihan bahan kimia. Sifat fisik lindi hitam

berhubungan dengan karakteristik prosesnya atau dengan perpindahan panas pada evaporator. Parameternya yaitu viskositas, densitas, panas spesifik, konduktivitas panas, Boiling Point Rise dan tegangan permukaan.

1. Viskositas

Viskositas menunjukkan nilai kekentalan lindi hitam. Viskositas berpengaruh terhadap laju evaporasi dan laju perpindahan panas. Faktor yang mempengaruhi viskositas lindi hitam yaitu :

1. Komposisi dan jenis molekul lindi hitam, terutama kandungan alkali lignin dan anorganik.
2. Spesies kayu dan kondisi pulping, pada kayu *hardwood* viskositas akan turun jika *kappa number* turun, sebab polisakarida mendominasi pengukuran viskositas.
3. Efektif alkali, jika kandungan alkali tinggi maka akan membuat lignin dan polisakarida terdegradasi lebih banyak.
4. Sulfiditas, kenaikan sulfiditas dapat menurunkan kandungan lignin dalam lindi hitam dan menyebabkan penurunan viskositas.
5. Residual alkali, berpengaruh terhadap volume molekul lignin dimana pada residual alkali rendah molekul lignin bergabung menjadi molekul kompleks berukuran besar (Adams, 1997).

Lignin memiliki pengaruh yang lebih besar pada viskositas lindi hitam. Terlihat pada lindi hitam yang teroksidasi dimana konsentrasi alkali terlalu rendah untuk mempertahankan gugus phenolhidroxyl dan carboxyl pada lignin dalam keadaan terionisasi menyebabkan terbentuknya gel yang menyebabkan viskositas naik hampir dua kali lipat lebih besar dari pada larutan yang tidak teroksidasi.

Cara mengubah viskositas lindi hitam pada beberapa kadar padatan dan temperatur dilakukan dengan melakukan penambahan alkali, oksidasi lindi hitam dan penyimpanan pada suhu yang tinggi.

2. Massa jenis

Rapat massa lindi hitam biasanya ditentukan dengan membandingkan rapat massa air pada suhu 60 °F. Massa jenis lindi hitam penting diketahui karena mempengaruhi aliran dan perpindahan panas dalam evaporasi. Faktor yang mempengaruhi masa jenis antara lain adalah adanya senyawa organik pada lindi hitam. Itu terjadi karena rapat massa bahan organik memiliki rapat massa hampir dua kali lipat dari rapat massa air. Dimana hal tersebut karena rantai organik memiliki derajat polimerisasi tinggi. Massa jenis lindi hitam mendekati massa jenis air pada kadar padatan total yang sangat rendah dan pada suhu yang sama. Sedangkan pada kadar padatan total yang lebih tinggi, massa jenis tergantung pada kandungan anorganiknya. Massa jenis bisa dihitung dengan rumus :

$$\text{Massa jenis (gr/cm}^3\text{)} = 1,007 + 0,006 (S) - 0,000495 (T)$$

Dimana ;

S = fraksi berat padatan total (%)

T = suhu (°F)

3. Kenaikan Titik Didih

Kenaikan titik didih merupakan perbedaan antara temperatur penguapan lindi hitam dengan air murni pada tekanan yang sama. Nilai ini bermanfaat untuk mendesain dan pengoperasian evaporator. Perpindahan panas tergantung perbedaan temperatur antara kondensat steam dan lindi hitam yang dievaporasi. Kenaikan titik didih yang tinggi dapat mengurangi perpindahan panas. Kenaikan titik didih berbanding lurus terhadap kadar padatan. Kandungan anorganik pada lindi hitam merupakan komponen yang

dominan berpengaruh terhadap kenaikan titik didih. Kenaikan jumlah zat-zat anorganik dalam lindi hitam maka kenaikan titik didih akan meningkat. Kenaikan titik didih dapat dinyatakan dalam :

$$KTD = K\{S/(1-S)\}$$

Dimana ;

S = fraksi berat padatan

K = konstanta KTD dengan kadar padatan kering 50% pada temperatur tertentu.

Nilai K bervariasi antara 10–15 °F.

Fraksi $S/(1-S)$ menyatakan perbandingan padatan terhadap cairan dalam lindi hitam. Jika padatan total dibawah 50%, maka akan terjadi presipitasi Na_2CO_3 dan Na_2SO_4 dalam lindi hitam sehingga KTD mulai meningkat secara bertahap.

4. Panas Spesifik

Panas Spesifik pada lindi hitam dilakukan dengan cara calorimetric. Panas spesifik dibutuhkan untuk memperkirakan kebutuhan pemanasan awal (preheating) sebelum evaporasi. Kapasitas panas untuk proses kraft dapat dihitung dengan persamaan (*Harvin & Brown*) ;

$$C_p = 1,0 - (1 - C_{p,s})S$$

Dimana :

C_p = panas spesifik, BTU/lb°F. Sedangkan $C_{p,s}$ adalah panas spesifik lindi hitam dengan konsentrasi padatan tertentu. Nilai ini diasumsikan antara 0,3-0,5.

4.5 Analisis lindi hitam

A. Kadar air (SNI 06-2235-1991)

- 1) Masukkan sebanyak 5 gram lindi hitam (A) ke dalam cawan porselen yang telah diketahui bobotnya.

- 2) Masukkan ke dalam oven bertemperatur 105 °C selama 3 jam.
- 3) Dinginkan dalam desikator dan ditimbang.
- 4) Keringkan contoh dan timbang sampai diperoleh bobot konstan (B).
- 5) Hitung kadar air contoh dengan menggunakan persamaan :

Kadar air (%) =

B. pH (SNI 06-6989.11-1991)

Ukur pH lindi hitam dengan menggunakan pH meter

C. Padatan total (SNI 06-2235-1991)

- 1) Masukkan sebanyak 10 mL lindi hitam ke dalam cawan porselen yang telah diketahui bobotnya kemudian timbang (A)
- 2) Uapkan contoh di atas penangas air sampai kering.
- 3) Masukkan ke dalam oven bertemperatur 105 °C selama 4 jam.
- 4) Setelah itu dinginkan contoh dalam desikator dan timbang sampai diperoleh berat konstan (B).
- 5) Hitung padatan total

D. Isolasi lignin pada lindi hitam (Kim et al 1987)

1. Saring lindi hitam, kemudian masukkan sebanyak 200 mL filtrat ke dalam erlenmeyer.
2. Endapkan ligninnya dengan penambahan H₂SO₄ 20% secara perlahan sampai pH 2.
3. Pisahkan endapan lignin dengan menggunakan sentrifuge kemudian larutkan kembali dengan NaOH 1 N untuk meningkatkan kemurniannya.
4. Endapkan kembali larutan lignin ini dengan penambahan H₂SO₄ 20% secara perlahan (seperti pada proses pengendapan pertama).

5. Cuci lignin yang diperoleh dengan H_2SO_4 0,01 N dan *aquadest* kemudian keringkan dalam oven pada suhu 60 °C.

E. Penentuan kadar lignin (TAPPI T 222 05-74)

1. Masukkan sebanyak 1 gram lignin hasil isolasi (A) ke dalam gelas piala 100 mL dan tambahkan 15 mL H_2SO_4 72 % secara perlahan di dalam bak perendaman sambil diaduk selama 2-3 menit.
2. Kemudian tutup gelas piala dengan kaca arloji dan biarkan dalam bak perendaman pada suhu 20 °C selama 2 jam dengan sesekali diaduk.
3. Pindahkan contoh dari gelas piala ke dalam erlenmeyer 1000 mL yang berisi 300 mL air dan encerkan sampai volume nya 575 mL.
4. Panaskan larutan sampai mendidih dan biarkan selama 4 jam dengan api kecil.
5. Jaga tetap volume menggunakan pendingin tegak kemudian biarkan endapan lignin yang terbentuk agar mengendap sempurna.
6. Endap tuangkan larutan dan pindahkan endapan ke atas kertas saring yang telah diketahui bobotnya.
7. Cuci endapan lignin dengan air panas sampai bebas (uji dengan indikator universal)
8. Keringkan dalam oven pada suhu 105 °C dan timbang sampai bobot konstan (B).
9. Hitung kadar lignin

F. Penentuan bobot ekuivalen (Beckman dalam santoso, 1995)

1. Masukkan sebanyak 0,5 g lignin kedalam erlenmeyer 250 mL dan basahi dengan 5 mL etanol.
2. Bubuhi campuran dengan 1 g NaCl kemudian tambahkan 100 mL *aquadest* dan 6 tetes indikator fenol platein (pp).

3. Titrasi larutan tersebut dengan larutan NaOH 0,1 N sampai pH 7,5
4. Hitung bobot ekuivalen lignin

G. Analisis gugus fungsi menggunakan FTIR (Nada et al , 1998)

Campurkan sebanyak 1 mg lignin dengan 300 mg KBr, buat pelet, kemudian analisis gugus fungsi lignin dengan FTIR. Salah satu cara analisa untuk mengetahui keberhasilan isolasi lignin adalah dengan mengidentifikasi gugus fungsi yang ada. Analisa ini dilakukan dengan alat FT-IR yang mampu mengidentifikasi serapan-serapan khas untuk masing-masing gugus fungsi yang terkandung dalam sampel.

Tabel 2. Bilangan Gelombang Gugus Lignin

Bil.Gelombang (cm-1) Pada Penelitian	Standar Kisaran Pita Serapan	Keterangan Gugus Fungsi
3414,00	3400 – 3450	Uluran O-H
2939,52	2820 – 2940	Uluran C-H metil
1633,71	1600 – 1610	Cincin Aromatik
1506,41	1505 – 1515	Cincin Aromatik
1468,18	1460 – 1470	C-H Asimetri
1319,31	1330 – 1315	Cincin Siringil
1278,81	1270 – 1280	Cincin Guaiasil
1060,85	1030 – 1085	Uluran Eter
862,18	850 – 875	C-H aromatik

Menurut Hergert (1971), senyawa lignin secara umum diidentifikasi dengan munculnya beberapa gugus penyusun seperti serapan pada bilangan gelombang 3400-3450 cm-1 untuk regang OH, 2820-2940 cm-1 untuk regang C-H metil, 1600-1515 cm-1 untuk cincin aromatik, 1460-1470 cm-1 untuk regang C-H asimetri, 1330-1315 cm-1 untuk regang cincin stringil, 1270-1280 cm-1 untuk cincin guasil, 1030-1085 cm-1 untuk regang eter dan 850-875 cm-1 untuk C-H aromatik. Berdasarkan gambar grafik FT-IR pada rentang bilangan gelombang antara 400-4000 cm-1 dan dengan membandingkan gugus senyawa lignin standar dan pada penelitian di atas dapat dilihat

bahwa telah sesuai dan relevan dengan gugus umum yang terdapat dalam lignin.

Sehingga dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut memang benar-benar lignin

H. Penentuan kadar hidroksil fenolik (Goldsmich, 1957)

1. Larutkan sebanyak 0,1 g lignin dalam larutan buffer pH 12 sebagai larutan stok.
2. Larutan basa lignin dengan konsentrasi 0,04 g/l diperoleh dengan mengambil 2 mL larutan stok kemudian encerkan sampai volume 50 mL dengan larutan buffer pH 12.
3. Larutan netral lignin dengan konsentrasi yang sama diperoleh dengan mengambil 2 mL larutan stok kemudian tambahkan 2 mL H₂SO₄ 0,1 N dan encerkan dengan larutan buffer pH 6 sampai 50 mL.
4. Ukur perbedaan absorbansi dengan menggunakan Spektrofotometer UV-tampak dengan panjang gelombang 280 – 400 nm dengan larutan netral sebagai blanko.
5. Hitung kadar hidroksil fenolik

Daftar Pustaka

- Abdelwahab N, Nassar M 2011 Preparation, optimisation and characterisation of lignin phenol formaldehyde resin as wood adhesive *Pigment & Resin Technology* **40**, 169-174
- Adams, T N., 1997,. "Kraft Recovery Boilers", Tappi. Press, Atlanta.
- Alonso MV, Oliet M, P Rez, Rodriguez F, Echeverra J 2004 Determination of curing kinetic parameters of lignin–phenol–formaldehyde resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. *Thermochemica Acta* **419**, 161-167
- Anglès MN, Reguant J, Garcia-Valls R and Salvadó J 2003 Characteristics of lignin obtained from steam-exploded softwood with soda/anthraquinone pulping *Wood Science and Technology* **37**, 309-320
- Alén, R., Patja, P., and Sjöstrom, E. 1979. "Carbon dioxide precipitation of lignin from pine kraft black liquor," *TAPPI* 62(11), 108-110.

- Bonini, C., Auria, M.; Emmanuel, L., Ferri, R., Pucciarello, R dan sabia, A.R. 2005. Polyurethanes and Polyester from Lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 98 (3): 1451-1456.
- Bykov I 2008 Characterization of Natural and Technical Lignins using FTIR Spectroscopy.
PhD thesis, Lulea University of Technology
- Casey, J. P. 1980. Pulp and paper chemistry and chemical technology. Third edition, Vol. 1. A Wiley-Interscience Publisher Inc., New York.
- Cateto C A, Barreiro, M F, Rodrigues AE, Brochier-Solan M C, Thielemans W and Belgacem M N 2008 . Lignins as macromonomers for polyurethane synthesis: A comparative study on hydroxyl group determination. *J of Applied Polymer Science* **109**, 3008-3017
- Grace, T., Sachs, D and Grady, H. 1989. *TAPPI* 60 (4) : 122
- Guerra, A., Filpponen, I.L., Lucia., Saquing, C., Baumberger, S., dan Argyropoulos, D. 2006. Toward a Better Understanding of The Lignin Isolation Process from Wood. *J. Agric. Food Chem.* (54): 5939-5947
- Hergert, H. L. 1971. *Infrared Spectra*. Wiley Interscience, New York. 267-297.
- Heradewi. 2007. Isolasi Lignin dari Lindi Hitam Proses Pemasakan *Organosolv* Serat Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS). (Skripsi). Institut Pertanian Bogor. Bogor. 109 hlm.
- Hidayati, S, Zuidar, W Satyajaya, Murhadi, and D Retnowati. 2018. Isolation and characterization of formacell Lignins from oil empty fruits bunches. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 344.
- Huang J, Zhang L 2002 Effects of NCO/OH molar ratio on structure and properties of graft interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin. *Polymer* **43**, 2287- 2294.
- Ibrahim, M.N.M., S.B. Chuah. 2003. Characterization of Lignin Precipitated From The Soda Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit bunch Fibers by Various Mineral Acids. *AJSTD*. 21 (1): 57-67.
- Kocurek, M.J., 1989., "Pulp and Paper Manufacture, Vol. 5: Alkaline Pulping", Joint Textbook Committee of The Paper Industry.
- Kim, H., M.K. Hill dan A.L. Fricke. 1987. Preparation of Kraft Lignin From Black Liquor. *J. Tappi*. 12 : 112-115.
- Louhelainen J, Alen R, Zielinsk I J, and Sagfors P E 2002 Effects of oxidative and non -

oxidative thermal treatments on the viscosity and chemical composition of softwood kraft black liquor *J of Pulp and Paper Science* **28(9)**, 285 -291

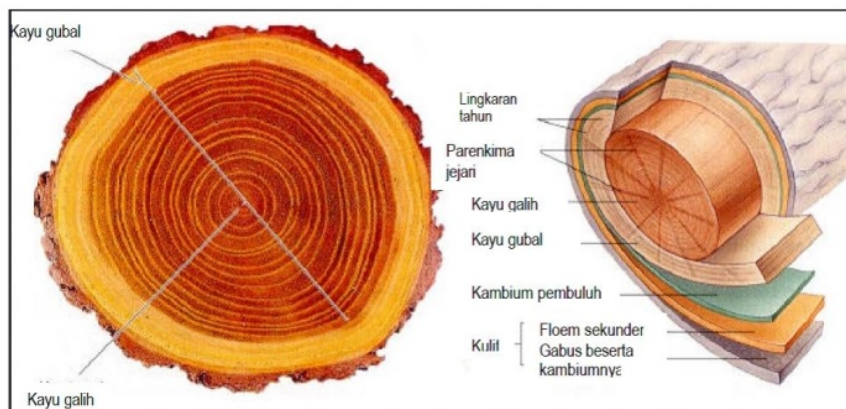
- Mahmood N, Yuan Z, Schmidt J, and Xu C. 2013. Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters. *Bioresource Technology* **139**, 13-20
- Mankar S, Chaudhari A, Soni I 2012 Lignin in phenol-formaldehyde adhesives *International Jof Knowledge Engineering* **3**, 116-118
- Mac Donald, R. G. and J. N. Franklin. 1969. *The Pulping Wood*. 2nd. Ed (1). Mc Graw-Hill Book Company. New York. 542 hlm.
- Nada, A. M. A., Yousef MA, Shaffei KA, Salah AM. 1998. Infrared spectroscopy of some treated lignins. *Polymer Degradation and Stability* **62.1**.
- Öhman, F., Wallmo, H., and Theliander, H. 2007. "Precipitation and filtration of lignin from black liquor of different origin," *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **22(2)**, 188-193. DOI: 10.3183/NPPRJ-2007-22-02-p188-193
- Rostika. 2002. Karakteristik Lignin Dari Limbah Pemasakan Kayu Hutan Tanaman Industri (HTI) Secara Kromatografi. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri ; Departemen Perindustrian dan Perdagangan.
- Sjostrom, E. 1995. *Kimia Kayu*. Edisi 2. Dasar-dasar dan penggunaan. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta.
- Santoso, A. 1995. Pencirian Isolat Lignin dan Upaya Menjadikannya Sebagai Bahan perekat kayu Lapis. *Tesis* . Program Pasca Sarjana IPB, Bogor.
- Sahoo S, Seydibeyoğlu MÖ, Mohanty AK, and Misra M. 2011. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. *Biomass and Bioenergy* **35**, 4230-4237
- Sarkar S, Adhikar B. 2001. Jute felt composite from lignin modified phenolic resin. *Polymer Composites* **22**, 518-527.
- Schorr D, Diouf PN, and Stevanovic T. 2014 . Evaluation of industrial lignins for iocomposites production. *Industrial Crops and Products* **52**, 65-73
- Sundin, J. 2000. *Precipitation of Kraft Lignin under Alkaline Conditions*, Ph.D dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
- Tejado A, Pena C, Labidi J, Echeverria J M and I Mondragon 2007 Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis *Bioresource Technol.* **98**: 1655-1663

- Technical Association of The Pulp and Paper Industry. 1993. Lignin Content of Pulp and Paper. TAPPI T 222 05-74.
- Uloth, V. C., and Wearing, J. T. 1989. "Kraft lignin recovery - Acid precipitation versus ultrafiltration. 1. Laboratory test-results," *Pulp & Paper-Canada* 90(9), 67-71.
- Villar, J.C., Caperos, A. and GarciaOchoa, F., 1997, Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives. Nitrobenzene and copper oxide as oxidants. *J Wood Chem Technol*, 17(3):259–285.
- Wallmo, H., Richards, T., and Theliander, H. 2007. "Lignin precipitation from kraft black liquors: Kinetics and carbon dioxide absorption," *Paperi Ja Puu-Paper and Timber* 89(7-8), 436-442.

BAB 5. ZAT EKSTRAKTIF

5.1 Pengertian Zat Ekstraktif

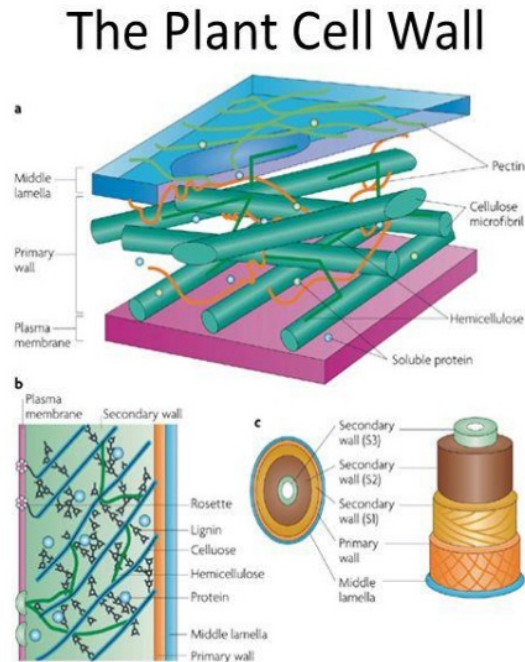
Komponen yang menyusun kayu adalah selain selulosa, hemiselulosa dan lignin, juga substansi yang biasa disebut dengan zat ekstraktif (Achmadi,1990). Senyawa ini biasanya berada di dalam pori-pori dan dinding sel tanaman berkayu dalam jumlah yang sedikit (Gambar 18). Zat ekstraktif tidak semuanya bisa larut dalam pelerut kimia, karena ada struktur lain dalam zat ekstraktif seperti mineral atau getah yang mempunyai derajat kondensasi yang tinggi. Jika senyawa ekstraktif mempunyai gugus alkohol dan berikatan dengan lignin, kadang dapat diekstraksi dengan pelarut netral.



Gambar 18. Morfologi batang kayu (<https://www.faanadanflora.com/klasifikasi-ciri-ciri-kingdom-plantae-dan-sistem-organ-pada-tumbuhan/>)

Zat ekstraktif dapat larut pada eter, alkohol, bensin dan air. Jumlah persentase zat ekstraktif hanya kecil yaitu 3-8% dari berat kayu kering tanur. Senyawa ekstraktif dapat berupa minyak-minyakan, resin, lilin, lemak, tannin, gula pati dan zat warna (Supartini, 2009). Senyawa ini merupakan salah satu bagian dari struktur dinding sel, tetapi

terdapat dalam rongga sel (Gambar 19). Zat ekstraktif merupakan senyawa-senyawa yang larut dalam pelarut organik (Fengel dan Wegener, 1995).



Nature Reviews | Genetics

- a | Cell wall containing cellulose microfibrils, hemicellulose, pectin, lignin and soluble proteins.
- b | Cellulose synthase enzymes are in rosette complexes, which float in the plasma membrane.
- c | Lignification occurs in the S1, S2 and S3 layers of the cell wall.

Gambar 19. Struktur dinding sel tumbuhan (slideplayer.com).

Pada proses pembuatan pulp, senyawa ekstraktif dapat mengkonsumsi bahan alkali yang tinggi dan menghambat delignifikasi dan mengurangi rendemen pulp sehingga memerlukan perlakuan awal untuk mengurangi senyawa ekstraktif pada proses pembuatan pulp. Yanti *et al* (2012) melakukan penelitian zat ekstraktif kayu mangium yang dihubungkan dengan busuk hati atau sifat bioaktivitas pada umur muda.

Kayu yang berkadar ekstraktif tinggi memiliki ketahanan terhadap serangan organisme perusak kayu lebih tinggi dibandingkan yang berkadar ekstraktif rendah, meskipun faktor ketahanan kayu lebih tergantung kepada senyawa senyawa bioaktif yang terdapat pada zat ekstraktif tersebut (Pari dan Lestari, 1990). Variasi kadar ekstraktif dipengaruhi oleh jenis senyawa dan kelarutan dalam pelarut yang digunakan (Yanti *et al*, 2012). Houghton & Raman (1998) juga mengemukakan senyawa yang bisa dilarutkan dalam etil asetat adalah sekelompok alkaloid, aglikon, dan glikosida.

5.2. Komponen Zat Ekstraktif

Kayu sebagian besar tersusun atas tiga unsur yaitu unsur C, H dan O, N, P, K, Ca, Mg, Si, Al dan Na. Unsur-unsur tersebut tergabung dalam sejumlah senyawa organik, dan dibedakan menjadi dua bagian (Fengel dan Wegener, 1995):

1. Komponen lapisan luar yang terdiri atas zat ekstraktif. Zat ekstraktif ini adalah senyawaan lemak, lilin, resin dan lain-lain. Zat ekstraktif adalah komponen diluar dinding sel kayu yang dapat dipisahkan dari dinding sel yang tidak larut menggunakan pelarut air atau organik.
2. Komponen lapisan dalam terbagi menjadi dua fraksi yaitu fraksi karbohidrat yang terdiri atas selulosa dan hemiselulosa, fraksi non karbohidrat yang terdiri dari lignin.

Senyawa ekstraktif dikelompokkan menjadi:

- (a) Kelompok yang mudah menguap, di antaranya minyak atsiri, hidrokarbon, eter, alkohol, aldehida, keton, asam organik dan fenol;
- (b) Kelompok yang larut dalam pelarut netral, diantaranya adalah resin, lemak dan zat fenolat;

- (c) Kelompok yang dapat larut dalam air dingin yaitu gula, tanin dan beberapa zat pewarna tertentu; dan
- (d) Kelompok yang dapat larut dalam air panas yaitu damar (gum) dan pati. Pengelompokan tersebut sangat membantu dalam menentukan pelarut yang sesuai. Pelarut yang lazim dipakai di laboratorium untuk menetapkan kelarutan zat ekstraktif kayu adalah alkohol-benzena, (Malik dan Santoso, 2011).

Kayu teras secara khas mengandung zat ekstraktif jauh lebih banyak dari pada kayu gubal. Kandungan zat ekstraktif dalam kayu biasanya kurang dari 10 % (Supartini, 2009).

5.3 Penyebaran Zat Ekstraktif

Zat ekstraktif bukan merupakan bagian struktur dinding sel, tetapi terdapat dalam rongga sel (Dumanauw, 1993) sedangkan Sjöström (1995) menyatakan bahwa zat ekstraktif tersebar mengacak dalam batang dan dinding sel serat. Sebagai contoh yaitu asam dalam tumbuhan resin banyak terdapat dalam saluran resin dalam kulit kayu, sedangkan lemak dan lilin banyak terdapat dalam sel parenkim jari-jari baik pada kayu daun jarum dan kayu daun lebar. Kayu daun lebar memiliki senyawa ekstraktif yang lebih banyak. Fengel dan Wegener (1995), melaporkan jika senyawa ekstraktif berpusat pada resin kanal dan sel parenkim jari-jari. Pada lamela tengah juga terdapat zat ekstraktif dengan kadar yang lebih rendah jika dibandingkan dengan interseluler dan dinding sel trakeid serta serat libriform. Senyawa ekstraktif pada kayu dapat berupa karbohidrat, gula, pektin, zat warna dan asam-asam tertentu yang berasosiasi dan mudah larut dalam air dingin. Senyawa ekstraktif yang terlarut dalam air panas antara lain lemak, zat warna, tanin, damar dan flobatannin (Achmadi, 1990).

5.4 Kegunaan Dan Fungsi Zat Ekstraktif

Dumanauw, 1993 menyatakan bahwa senyawa ekstraktif dapat digunakan untuk mengenali suatu jenis kayu sehingga dapat digunakan untuk alat identifikasi/pengenalan kayu. Sjostrom (1995) menyatakan bahwa tipe-tipe ekstraktif yang berbeda adalah perlu untuk memetpertahankan fungsi biologi pohon yang bermacam-macam.

Sebagai contoh lemak merupakan sumber energi sel-sel kayu, sedangkan terpenoid-terpenoid rendah, asam-asam resin, dan senyawa-senyawa fenol melindungi kayu terhadap kerusakan secara mikrobiologi atau serangan serangga. Ekstraktif tidak hanya penting untuk taksonomi dan biokimia pohon-pohon, tetapi juga penting bila dikaitkan dengan aspek-aspek teknologi. Ekstraktif merupakan bahan dasar yang berharga untuk pembuatan bahan-bahan kimia organik dan mereka memainkan peranan penting dalam proses pembuatan pulp dan kertas.

Dumanaw (1993) menyatakan bahwa zat ekstraktif memiliki peranan dalam kayu karena dapat mempengaruhi sifat keawetan, warna, bau dan rasa sesuatu jenis kayu, dapat digunakan untuk mengenal sesuatu jenis kayu, dapat digunakan sebagai bahan industri, dapat menyulitkan dalam pengerjaan dan mengakibatkan kerusakan pada alat-alat pertukangan. Zat ekstraktif yang bersifat racun menyebabkan ketahanan terhadap pelapukan kayu. Hal ini dibuktikan bahwa ekstrak dari kayu teras lebih bersifat racun daripada ekstrak dari kayu gubal pada pohon yang sama. Serta, ketahanan terhadap pelapukan kayu teras akan berkurang jika diekstraksi dengan air panas atau dengan pelarut organik.

Zat ekstraktif memiliki arti yang penting dalam kayu karena:

1. Dapat mempengaruhi sifat keawetan, warna, bau dan rasa sesuatu jenis kayu
2. Dapat digunakan untuk mengenal sesuatu jenis kayu

3. Dapat digunakan sebagai bahan industri
4. Dapat menyulitkan dalam pengerjaan dan mengakibatkan kerusakan pada alat-alat pertukangan.

Ekstraktif dapat dibedakan dalam fungsinya dalam kayu :

1. Zat Ekstraktif Primer, meliputi senyawa-senyawa penting untuk metabolisme pohon (karbohidrat, asam amino, protein, fosfatida) dan disebut ekstraktif kayu gubal.
2. Zat Ekstraktif Sekunder, senyawa ini tidak dibutuhkan secara mutlak untuk metabolisme pohon, biasanya terdapat dalam kayu teras, disebut ekstraktif kayu teras. Kandungan dan komposisi zat ekstraktif tergantung spesies kayu, dan geografi dan musim. Terdapat juga senyawa yang diekstraksi dapat bersifat racun atau mencegah bakteri, jamur dan rayap. Zat ekstraktif ada yang dapat memberikan warna dan aroma pada tanaman (Silaban, 2013).

5.5 Cara Isolasi Zat Ekstraktif

Zat ekstraktif bersifat non-struktural pada kayu dan kulit tanaman merupakan bahan organik yang terdapat pada lumen dan sebagian pada dinding sel. Ekstraksi senyawa ekstraktif bisa dilakukan dengan menggunakan air dingin atau panas dan bahan pelarut organik netral seperti alkohol atau eter. Jumlah dan jenis zat ekstraktif terdapat tanaman tergantung pada letaknya dan jenis tanaman. Pada kayu konvensional, zat ekstraktif banyak terdapat pada kayu teras. Selain bahan organik, pada kayu juga terdapat bahan anorganik berupa mineral dan silika yang tidak larut dalam air atau pelarut organik.

- a. Zat Ekstraktif Larut dalam Air Panas

Batang kayu kelapa mengandung zat ekstraktif larut dalam air panas sekitar 3.75 ~ 8.92% dengan nilai rata-rata 6.06%. Pada batang kelapa bagian atas dan bagian dalam memiliki gula dan pati sehingga pada proses ekstraksi akan terlarut. Bagian dalam batang kelapa terutama pada ketinggian di atas 15 meter memiliki potensi untuk diekstraksi gulanya atau pati.

b. Zat Ekstraktif Larut dalam Alkohol Benzena

Lilin, lemak, resin, minyak dan tanin serta komponen tertentu yang tidak larut dalam eter merupakan zat ekstraktif yang dapat larut dalam pelarut organik seperti larutan alkohol benzena. Hasil penelitian Suwinarti (1993) menunjukkan bahwa batang kelapa memiliki zat ekstraktif yang larut dalam alkohol sebesar 1.1 ~ 3.57% serta dengan nilai rata-rata 2.6%. Secara longitudinal, distribusi kandungan zat ekstraktif larut dalam alkohol benzena cenderung tidak beraturan. Batang kelapa memiliki bahan non-tanin yang terdapat dalam batang kelapa yang utama adalah lemak dan lilin. Sjöstrom (1995) menyatakan bahwa lilin dan lemak merupakan konstituen utama yang terdapat dalam sel-sel parenkim. Pada kayu kelapa, parenkim merupakan jaringan dasar yang lebih banyak terdapat pada bagian atas dan bagian dalam batang.

c. Zat Ekstraktif Larut dalam NaOH 1%

Zat ekstraktif yang larut dalam NaOH 1% pada batang kelapa mempunyai nilai tertinggi 33.61% dan terendah 18.76% dengan nilai rata-rata 21.04%. Distribusi zat ekstraktif larut dalam NaOH 1% pada batang kelapa yang mempunyai kecenderungan berupa garis linier positif. Ini berarti semakin ke atas dan ke dalam maka kandungannya akan semakin tinggi.

5.6 Pengaruh Zat Ekstraktif dalam Proses Pulping

Zat ekstraktif dapat mengakibatkan konsumsi larutan pemasak dan larutan pemutih menjadi lebih tinggi pada proses pembuatan pulp, dan juga pada lembaran kertasnya bisa menimbulkan masalah noda (pitch troubles). Senyawa ekstraktif yang tinggi menyulitkan penetrasi larutan kimia pemasak ke dalam dinding dan rongga sel kayu pada waktu proses pemasakan serpih kayu, sehingga diperlukan bahan kimia dan perekat yang lebih banyak. Kayu dengan kadar zat ekstratif kurang dari 5% lebih baik menggunakan proses kimia dalam pembuatan bubur kayu. (Pari *et al*, 2005). Semakin tinggi kandungan zat ekstraktif maka akan semakin tinggi pula konsumsi bahan kimia yang diperlukan dalam proses pulping, serta dapat menyebabkan terjadinya pitch-problem, yaitu terjadinya bintik-bintik pada lembaran pulp yang dihasilkan.

Daftar Pustaka

- Achmadi, S. 1990. Kimia kayu. Departemen Pendidikan dan Kebudayaan. Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi. Pusat Antar Universitas. Ilmu Hayat. Institut Pertanian Bogor.
- Dumanauw.J.F.1993.Mengenal Kayu.Semarang. Kanisius
- Fengel, D. and G.Wegener. 1995. Kayu, Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi. Edisi 1, Yogyakarta : Gajah Mada University Press
- Houghton PJ and Raman A. 1998. Laboratory Handbook for The Fractionation of Natural Extracts .Chapman & Hall. London.
- <https://www.faunadanflora.com/klasifikasi-ciri-ciri-kingdom-plantae-dan-sistem-organ-pada-tumbuhan>
- Malik J., dan Santoso, A. 2011. Karakteristik Kayu Lamina Dari Kayu Keruing Berminyak Setelah Diekstrak. Pusat Penelitian Dan Pengembangan Keteknikan Kehutanan Dan Pengolahan Hasil Hutan. Bogor.

Pari, G., Roliadi, H., D. Setiawan., dan Saepuloh. 2005. Komponen Kimia Sepuluh Jenis Kayu Tanaman dari Jawa Barat. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*. Pusat Litbang Hasil Hutan Bogor. Bogor.

Pari G, Lestari SB. 1990. Analisis kimia beberapa jenis kayu Indonesia. *J Penelitian Hasil Hutan* 7:7-10.

Silaban, R. 2013. *Komponen Kimia Kayu*. www.wordpress.com.

Sukarta, N. 2012. *Komponen Kimia Kayu*. IPB. Bogor.

Supartini, 2009. *Komponen Kimia Kayu Meranti Kuning (Shorea macrobalanos)*. Balai Besar Penelitian Dipterokarpa. Fakultas Kehutanan. Universitas Mulawarman. Samarinda.

Sjostrom, E. 1995. *Kimia Kayu*. Edisi 2. Dasar-dasar dan penggunaan. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta.

Yanti, H., Syafii, W., dan Darma, T. T. 2012. Bioaktivitas Zat Ekstraktif Kulit *Acacia auriculiformis* A. Cunn. Ex Benth. Terhadap Rayap Tanah (*Coptotermes curvignathus* Holmgren). Fakultas Kehutanan. Institut Pertanian Bogor. Bogor.

slideplayer.com

Suwinarti,W. 1993. *Pulping Process, Wood Chemistry*, Faculty of Forestry, Mulawarman Univ.

HALAMAN INDEKS

A

Aromatik, 1, 6

Alkohol 1

Alifatik 2

Alfa selulosa 30

Acetobacter 32

Amorf 41

AQ 54

B

Beta selulosa 31

Biofiber 27

Bleaching 27

Biodegradable film 34 black liquor 48

C

Conyferil 2,6

Coumaryl 2, 6, 8

CEL 1, 10

CaOH 27, 28, 51

CMC 36,37

D

Derajat polimerisasi 29, 45

D glukosa 40, 42, 43, 45

D manosa 40, 42, 43, 45

D galaktosa 40, 42, 43, 45

D xylosa 40, 42, 43, 45

E

Ekstraktif 2, 66

Electronic paper display 34

EOFB 54

F

Fenol 2, 6, 7

Freeze drying 28

FTIR

G

Guaiasil 8

Gamma selulosa 31

Glukonoxilan 40

Gukomnana 40

H

Hemiselulosa 2, 21, 27, 40-46, 66

HCl 10, 12, 45

H₂SO₄ 10, 12, 45

Hardwood 12, 50

H₂O₂ 27

I

Isolasi 45, 53, 56

J

Jenis kayu 71

K

Kresol 2

Klason 9, 13, 14

Kristalinitas 32

L

Lignin 1-16, 56

Lignoselulosa 8

Lindi hitam 9, 48

Limbah 35

L arabinosa 40

L manosa 40

M

Molekul 1

MWL 10

Mpa 35

N

Na₂S 1, 11

NaOH 15, 28, 51

Nata de cassava 34

NaCl 51

Na₂CO₃

O

Oraganik 52

S

Selulosa 2, 21-37, 66

Synapil 2,6

Serat kayu 2

Soofwood 12, 50

T

TKKS 25, 54

Trakeid 70

Tanin 70

U

Ultrafiltrasi 55

V

Vehicle 32

W

White root fungi 46

White liquor 48

X

Xilosa 40

Xilan 40

Z

Zat 73, 72

GLOSSARY

Aromatik ialah senyawa hidrokarbon yang memiliki ikatan tunggal dan ikatan rangkap antara atom karbonnya.

Alifatik adalah senyawa yang mengandung karbon dan hidrogen yang bergabung bersama dalam rantai lurus, bercabang atau cincin non-aromatik.

Alfa selulosa atau α (*Alpha Cellulose*) adalah selulosa berantai panjang, tidak larut dalam larutan NaOH 17,5% atau larutan basa kuat dengan DP (derajat polimerisasi) 600-1500.

Amorf adalah rangkaian pada lignoselulosa dengan rangkaian struktur yang tidak susun secara teratur yang akan membentuk daerah nonkristalin

Acetobacter Xylinum merupakan bakteri berbentuk batang pendek, yang mempunyai panjang 2 mikron dengan permukaan dinding yang berlendir.

β (*Betha Cellulose*) adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dengan DP 15-90, dapat mengendap bila dinetralkan.

Biodegradable film secara umum diartikan sebagai film yang dapat didaur ulang dan dihancurkan secara alami oleh organisme menjadi polimer rantai-rantai pendek.

Bleaching adalah proses untuk mengeluarkan sisa lignin untuk mendapatkan kecerahan yang tinggi

BL (*Black Liquor*) adalah Liquid yang di hasilkan atau keluar dari digester setelah proses pemasakan kayu yang mengandung bahan-bahan organik kayu terlarut dan sejumlah alkali aktif

CEL (*Cellulitic Enzyme Lignin*) adalah enzim yang mampu mendegradasi lignin

CMC (*Carboxy methyl Cellulose*) adalah eter asam karboksilat turunan selulosa yang berwarna putih, tidak berbau, padat, digunakan sebagai bahan penstabil

CaOH adalah kristal tak berwarna atau bubuk putih. Kalsium hidroksida dihasilkan melalui reaksi kalsium oksida (CaO) dengan air

Derajat polimerisasi merupakan Jumlah unit berulang dalam rantai disebut dengan derajat polimerisasi (DP), dilambangkan dengan n atau P. Hasil dari derajat polimerisasi n dan berat molekul dari unit monomer sama dengan berat molekul polimer.

D Glukosa ($C_6H_{12}O_6$, berat molekul 180.18) adalah heksosa—monosakarida yang mengandung enam atom karbon dengan enantomer kekanan atau Dekstro (D) dalam proyeksi Fisher

Ekstraktif adalah senyawa-senyawa yang dapat diekstrak dari kayu atau kulit dengan pelarut polar dan non polar

Ekstraksi adalah proses kimia yang secara selektif mengambil zat terlarut dari suatu campuran dengan bantuan pelarut.

Fenol atau asam karbolat atau benzenol adalah zat kristal tak berwarna yang memiliki bau khas. Rumus kimianya adalah C_6H_5OH dan strukturnya memiliki gugus hidroksil (-OH) yang berikatan dengan cincin fenil.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) adalah sebuah teknik yang digunakan untuk mendapatkan spektrum inframerah dari absorbansi, emisi, fotokonduktivitas atau Raman Scattering dari sampel padat, cair dan gas

Guaiasil adalah struktur penyusun lignin yang banyak terdapat pada kayu jarum
Gamma cellulose adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dengan DP nya kurang dari 15.

Hemiselulosa adalah polisakarida bukan selulosa tersusun dari senyawa karbon lima sampai enam atom. Hemiselulosa mampu menarik air lebih besar dibandingkan selulosa pada pulp dapat mempengaruhi ketahanan tarik, retak, dan sobek karena
 70 fungsi sebagai perekat antar serat

Hidrogen klorida (HCl) adalah asam monoprotik, yang berarti bahwa ia dapat terdisosiasi (terionisasi) melepaskan satu H^+ (sebuah proton tunggal), merupakan asam kuat.

Hardwood berarti kayu dari pohon berdaun lebar. Kayu daun lebar mempunyai ciri-ciri tanaman berdaun sempurna yaitu memiliki tangkai, helai dan urat. Umumnya berdaun lebar dan bentuk daun bulat sampai lonjong. Serat yang dihasilkan adalah serat pendek. Contohnya; *Acacia Mangium*, *Eucalyptus sp*, *Albazia sp*, *Peronema Canescens* dan lain-lain.

69 **Isolasi** adalah proses pengambilan atau pemisahan senyawa bahan alam dengan menggunakan pelarut yang sesuai

5 **Klason atau Metode Klason** merupakan prosedur standar yang umum digunakan untuk menentukan kadar lignin, yang menghasilkan informasi kadar *lignin*

Kristalin pada polimer adalah **polimer** dengan susunan rantai yang teratur satu terhadap yang lainnya

96 **Lignin** adalah komponen 57 penyusun utama dari dinding sel tumbuhan dan beberapa algae. Lignin juga masih berikatan erat dengan selulosa dan hemiselulosa. Komponen ini merupakan komponen rantai atau cabang panjang yang terbentuk di dalam dinding sel.

Lignoselulosa adalah komponen polisakarida di alam yang berlimpah dan terdiri atas 10 tiga tipe polimer, yaitu selulosa, hemiselulosa dan lignin. Selulosa 85 merupakan salah satu polimer dengan pemanfaatan yang masih sangat terbatas. Selulosa terdapat dalam tumbuhan sebagai bahan pembentuk dinding sel dan serat tumbuhan.

Lindi hitam merupakan limbah cair yang berupa bahan kimia pemasak bekas atau lindi hitam (*black liquor*). Larutan lindi hitam merupakan campuran air, lignin, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , dan sisa $Na_2S/NaOH$.

9 **Molekul** adalah suatu agregat (kumpulan) yang terdiri dari sedikitnya dua atom dalam susunan tertentu yang terikat bersama oleh ikatan kimia. Suatu molekul dapat mengandung atom-atom dari unsur yang sama atau atom-atom dari dua atau lebih unsur yang bergabung dalam perbandingan tertentu.

Mpa adalah singkatan dari mega pascal, MPa adalah satuan utk tekanan yang definisinya adalah gaya dibagi satuan luas, yang dlm hal ini adalah $1 \text{ MPa} = 1 \text{ N dibagi } 1 \text{ mm}^2 \text{ (N/mm}^2\text{)}$.

Nata de cassava merupakan proses pembuatan nata dengan bahan baku dari limbah cair pengolahan ubi kayu

Natrium hidroksida (NaOH), juga dikenal sebagai soda kaustik, soda api, atau sodium hidroksida, adalah sejenis basa logam kaustik. Natrium Hidroksida terbentuk dari oksida basa Natrium Oksida dilarutkan dalam air. Natrium hidroksida membentuk larutan alkalin yang kuat ketika dilarutkan ke dalam air

Pulp adalah hasil pemisahan serat dari bahan baku berserat (kayu maupun non kayu) melalui berbagai proses pembuatannya (mekanis, semikimia, kimia). Pulp terdiri dari serat - serat (selulosa dan hemiselulosa) sebagai bahan baku kertas

Pirolisis adalah dekomposisi termokimia bahan organik melalui proses pemanasan tanpa atau sedikit oksigen atau pereaksi kimia lainnya, di mana material mentah akan mengalami pemecahan struktur kimia menjadi fase gas. Pirolisis adalah kasus khusus molisis.

Pigmen atau zat warna adalah zat yang mengubah warna cahaya tampak sebagai akibat proses absorpsi selektif terhadap panjang gelombang pada kisaran tertentu. Pigmen tidak menghasilkan warna tertentu sehingga berbeda dari zat-zat pendar (luminescence). Poliuretan adalah jenis polimer yang sangat unik dan luas pemakaiannya. ... Seharusnya polimer adalah monomer yang bereaksi membentuk rantai, tapi poliuretan bukan terdiri dari monomer uretan, melainkan suatu polimer yang terdiri dari pengulangan ikatan uretan

Selulosa adalah polimer glukosa yang berbentuk rantai linier dan dihubungkan oleh ikatan ,4 glikosidik

Serat tumbuhan digunakan sebagai bahan pembuat kertas dan tekstil. Serat tumbuhan juga penting bagi nutrisi manusia. Serat kayu, serat yang berasal dari batang tumbuhan berkayu.

Softwood atau kayu lunak merupakan tumbuhan kayu daun jarum berdaun tidak sempurna karena tidak memiliki tangkai, helai dan urat daun, daunnya berbentuk jarum dan serat yang dihasilkan adalah serat panjang. Contohnya Pinus, Cemara, Aghatis dan lain-lain

TKKS (Tandan Kosong Kelapa Sawit) adalah salah satu produk samping pabrik kelapa sawit yang jumlahnya sangat melimpah. Dalam satu hari pengolahan bisa dihasilkan ratusan ton TKKS. Diperkirakan saat ini limbah TKKS di Indonesia mencapai 20 juta ton.

Tanin (atau tanin nabati, sebagai lawan tanin sintetik) adalah suatu senyawa polifenol yang berasal dari tumbuhan, berasa pahit dan kelat, yang bereaksi dengan dan menggumpalkan protein, atau berbagai senyawa organik lainnya termasuk asam amino alkaloid

Trakeid tersusun atas sel-sel yang berbentuk lancip dan panjang dimana dinding selnya terdapat lubang-lubang atau pori-pori

Ultrafiltrasi adalah proses pemisahan menggunakan membran yang bersifat selektif dan dibantu dengan tekanan. Membran yang digunakan memiliki ukuran pori-pori yang berkisar dari 1 hingga 100 nm dan biasanya digunakan untuk memproses makromolekul seperti protein

White Root Fungi atau **Jamur pelapuk putih** adalah jenis **jamur** yang memiliki kemampuan unik hingga bisa merusak kayu dengan sangat massif dan mampu merusak lignin.

White liquor adalah larutan bersifat basa yang terdiri dari NaOH dan Na₂S. Konsentrasi rata-rata adalah satu molar NaOH dan 0,2 molar Na₂S. pH dari larutan tak berwarna ini berkisar antara 13,5 – 14. Senyawa kimia yang aktif dalam **white liquor** adalah NaOH dan Na₂S yang dinyatakan sebagai alkali aktif.

LIGNOSELULOSA, EKSTRAKTIF DAN LINDI HITAM

Lignoselulosa, ekstraktif dan lindi hitam merupakan salah satu bagian dari kajian pada Teknologi Pulp dan Kertas. Buku ini membahas mengenai sifat, struktur, cara isolasi, pemanfaatan dan cara uji dari lignin, selulosa, hemiselulosa, lindi hitam dan ekstraktif. Beberapa bahasan merupakan kumpulan hasil penelitian yang dilakukan oleh penulis. Dengan mengetahui mempelajari hasil bahasan ini diharapkan kelak kita dapat memanfaatkan potensi alam yang berlimpah seperti selulosa, lignin dan ekstraktif maupun limbah berupa lindi hitam untuk dijadikan lebih bernilai tambah dan menumbuhkan jiwa kewirausahaan terutama lignoselulosa dari limbah pertanian yang ketersediaannya sangat berlimpah.

Biodata penulis



112

Dr. Sri Hidayati, S.T.P, M.P dilahirkan di Bandarjaya 30

September 1971. Penulis mengambil S1 pada jurusan

Teknologi Hasil Pertanian Universitas Lampung tahun

1990, lulus S2 di jurusan Teknologi Hasil Perkebunan

Universitas Gadjah Mada tahun 1999 dan lulus S3 di

111

jurusan Teknologi Industri Pertanian Institut Pertanian

Bogor tahun 2006.

Penulis pernah menjabat sebagai kepala laboratorium Pengolahan Hasil Pertanian dan

Biomass, ketua Tim Penjamin Mutu Jurusan dan sekarang sebagai kepala Program Studi S2 Magister Teknologi Industri Pertanian. Buku pertama penulis adalah Teknologi Pulp dan kertas: Pulping Non kayu yang diterbitkan oleh Graha Ilmu Tahun 2018.

LIGNOSELULOSA, EKSTRAKTIF DAN LINDI HITAM

ORIGINALITY REPORT

20%

SIMILARITY INDEX

17%

INTERNET SOURCES

8%

PUBLICATIONS

6%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1	ireenneagustina.wordpress.com Internet Source	1%
2	bhimashraf.blogspot.com Internet Source	<1%
3	kerobeary.blogspot.com Internet Source	<1%
4	Submitted to Universitas Jambi Student Paper	<1%
5	repository.ipb.ac.id:8080 Internet Source	<1%
6	septiansuhandono.blogspot.com Internet Source	<1%
7	pustakapanganku.blogspot.com Internet Source	<1%
8	akademik.faperta.unpatti.ac.id Internet Source	<1%
9	farasalsa.blogspot.com Internet Source	<1%

10	brownengineer.wordpress.com Internet Source	<1%
11	myblogpurpleaddres.blogspot.com Internet Source	<1%
12	Submitted to Universiti Sains Malaysia Student Paper	<1%
13	Submitted to Universitas Jenderal Soedirman Student Paper	<1%
14	Zheng-Jun Shi, Ling-Ping Xiao, Jia Deng, Run-Cang Sun. "Isolation and Structural Characterization of Lignin Polymer from Dendrocalamus sinicus", BioEnergy Research, 2013 Publication	<1%
15	repository.unimus.ac.id Internet Source	<1%
16	www.asabe.org Internet Source	<1%
17	e-journal.unipma.ac.id Internet Source	<1%
18	indahsolidarity.blogspot.com Internet Source	<1%
19	Submitted to UIN Syarif Hidayatullah Jakarta Student Paper	<1%

20	riaulviana96.blogspot.com Internet Source	<1%
21	choalialmu89.blogspot.com Internet Source	<1%
22	liaratnawati.blogspot.com Internet Source	<1%
23	bepurnama.blogspot.com Internet Source	<1%
24	Submitted to University of South Africa Student Paper	<1%
25	iopscience.iop.org Internet Source	<1%
26	Submitted to Lambung Mangkurat University Student Paper	<1%
27	C. BECKER. "Analytical monitoring of pretreatment and hydrolysis processes in lignocellulose-to-bioalcohol production", Bioalcohol production, 2010 Publication	<1%
28	F S Irwansyah, J Yanto, W D I Azis, Kelvin. "Optimization of Empty Fruit Bunches (EFB) as a solution to deforestation as a result of the exploitation from the paper industry in Riau of conferences", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018	<1%

29

Mikhail Yurievich Balakshin. "Recent Advances in the Isolation and Analysis of Lignins and Lignin–Carbohydrate Complexes",
Characterization of Lignocellulosic Materials,
03/14/2008

Publication

30

www.jurnal.unsyiah.ac.id

Internet Source

<1%

31

andritechnindo.com

Internet Source

<1%

32

www.pediapendidikan.com

Internet Source

<1%

33

Submitted to Universitas Wahid Hasyim
(Semarang)

Student Paper

<1%

34

journal.unhas.ac.id

Internet Source

<1%

35

ojs.unud.ac.id

Internet Source

<1%

36

repository.fkip.unja.ac.id

Internet Source

<1%

37

Submitted to uphindonesia

Student Paper

<1%

38

Gita Indah Budiarti, Dika Fajariyanto, Okta Hendratno. "Quality Improvement of Recycled Paper with Extracted Xylan from Corncobs", Key Engineering Materials, 2020

Publication

<1%

39

lordbroken.wordpress.com

Internet Source

<1%

40

redd-indonesia.org

Internet Source

<1%

41

Dian Anggraini Indrawan, Han Roliadi, Rossi Margareth Tampubolon, Mohamad Iqbal, Lisna Efiyanti. "PEMBUATAN HARDBOARD DARI SERAT ALTERNATIF MENGGUNAKAN LIGNIN ALAMINYA DAN TANIN FORMALDEHIDA SEBAGAI PEREKAT", JURNAL SELULOSA, 2015

Publication

<1%

42

El-Hamouz, A.. "Solid olive waste in environmental cleanup: Oil recovery and carbon production for water purification", Journal of Environmental Management, 200707

Publication

<1%

43

abe.psu.edu

Internet Source

<1%

44

www.pdfdocuments2.com

Internet Source

<1%

45	www.jurnalpertanianumpar.com Internet Source	<1%
46	repository.wima.ac.id Internet Source	<1%
47	karekakuarea.blogspot.com Internet Source	<1%
48	adoc.tips Internet Source	<1%
49	repository.uir.ac.id Internet Source	<1%
50	www.skokul.com Internet Source	<1%
51	journals.usm.ac.id Internet Source	<1%
52	erikasimaremare1306.blogspot.com Internet Source	<1%
53	Karel Kersters. "The Family Acetobacteraceae: The Genera Acetobacter, Acidomonas, Asaia, Gluconacetobacter, Gluconobacter, and Kozakia", The Prokaryotes, 2006 Publication	<1%
54	Muhamad Rifai Sehe, Hanny F. Sangian, Seni H.J Tongkukut. "Studi Perbandingan Struktur Selulosa Dengan Pretreatment Larutan Ion Pada Kayu Cempaka (Elmerillia Ovalis)", Jurnal	<1%

55

docplayer.net

Internet Source

<1%

56

Lan, Wu, Kris Morreel, Fachuang Lu, Jorge Rencoret, José Carlos del Río, Wannas Voorend, Wilfred Vermerris, Wout A Boerjan, and John Ralph. "Maize Tricin-Oligolignol Metabolites and their Implications for Monocot Lignification", *PLANT PHYSIOLOGY*, 2016.

Publication

<1%

57

Submitted to Universitas Muhammadiyah Sumatera Utara

Student Paper

<1%

58

m.brilio.net

Internet Source

<1%

59

hidayahnovi.wordpress.com

Internet Source

<1%

60

rmdb.research.utas.edu.au

Internet Source

<1%

61

www.forda-mof.org

Internet Source

<1%

62

rainhard09.wordpress.com

Internet Source

<1%

63

Ditto Satria Pambudi, Baginda Iskandar Muda

Tampoebolon, Surahmanto Surahmanto.
"Pengaruh Perbedaan Aras Starter Aspergillus
Niger Pada Proses Amofer Sekam Padi
Terhadap Kandungn Lignin, Selulosa Dan
Hemiselulosa", Jurnal Penelitian Peternakan
Terpadu, 2019

Publication

<1%

64

doku.pub

Internet Source

<1%

65

Philipp Korntner, Ivan Sumerskii, Markus
Bacher, Thomas Rosenau, Antje Potthast.
"Characterization of technical lignins by NMR
spectroscopy: optimization of functional group
analysis by ^{31}P NMR spectroscopy",
Holzforschung, 2015

Publication

<1%

66

He, Y.. "Recent advances in membrane
technologies for biorefining and bioenergy
production", Biotechnology Advances,
201207/08

Publication

<1%

67

slidedocuments.org

Internet Source

<1%

68

www.frontiersin.org

Internet Source

<1%

69

www.alkimiya-univ.my.id

Internet Source

<1%

70 c31120204.blogspot.co.id <1%
Internet Source

71 anisnursyamsiyahadistya.blogspot.com <1%
Internet Source

72 tauw.blogspot.com <1%
Internet Source

73 kutuphane.ksu.edu.tr <1%
Internet Source

74 rgutama.blogspot.com <1%
Internet Source

75 Y. S Soeka, M Ilyas. " Ability of Inacc F 14 in Producing Cellulase Enzyme for Composting Media Plant of White Oyster Mushroom (Jacq. Ex Fr.) P. Kumm and Ear Mushrooms (J.) ", IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018 <1%
Publication

76 archive.org <1%
Internet Source

77 aem.asm.org <1%
Internet Source

78 tokoislam.info <1%
Internet Source

79 riolharvinosa.blogspot.com

Internet Source

<1%

80

riskynurhikmayani.blogspot.com

Internet Source

<1%

81

jessicajocunda08.blogspot.com

Internet Source

<1%

82

www.matec-conferences.org

Internet Source

<1%

83

test01.rcaap.pt

Internet Source

<1%

84

eprints.unisbank.ac.id

Internet Source

<1%

85

irmapnl.blogspot.com

Internet Source

<1%

86

mychemist2010.wordpress.com

Internet Source

<1%

87

e-journal.upp.ac.id

Internet Source

<1%

88

Amadou Diop, Houssein Awada, Rachida Zerrouki, Claude Daneault, Daniel Montplaisir. "Tosylation and Characterization of Lignin in Water", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014

Publication

<1%

89	Submitted to Higher Education Commission Pakistan Student Paper	<1%
90	Submitted to Rocky Mountain High School Student Paper	<1%
91	sinarilmuku.wordpress.com Internet Source	<1%
92	docslides.net Internet Source	<1%
93	www.entrepreneur.com Internet Source	<1%
94	. SUHARYANTO, . TRI-PANJI, M Irfani ABDULLAH, Khaswar SYAMSU. "Biokonversi CPO dengan desaturase amobil sistem kontinu pada skala semipilot untuk produksi minyak mengandung GLA Bioconversion of CPO using immobilized desaturase in continuous system at semipilot scale to produce oil containing GLA", E-Journal Menara Perkebunan, 2016 Publication	<1%
95	online-journal.unja.ac.id Internet Source	<1%
96	journal.eng.unila.ac.id Internet Source	<1%
97	jultika.oulu.fi	

Internet Source

<1%

98

Irma Melati, Mulyasari Mulyasari, Mas Tri Djoko Sunarno, Maria Bintang, Titin Kurniasih.

"PRODUKSI ENZIM SELULASE DARI BAKTERI TS2b YANG DIISOLASI DARI RUMPUT LAUT DAN PEMANFAATANNYA DALAM MENGHIDROLISIS KULIT UBI KAYU DAN DAUN UBI KAYU SEBAGAI BAHAN BAKU PAKAN IKAN Irma", Jurnal Riset Akuakultur, 2014

Publication

<1%

99

santalusya.blogspot.com

Internet Source

<1%

100

e-journal.uajy.ac.id

Internet Source

<1%

101

garuda.ristekbrin.go.id

Internet Source

<1%

102

oro.open.ac.uk

Internet Source

<1%

103

muhjufri.blogspot.com

Internet Source

<1%

104

tugaskuliahbk.blogspot.com

Internet Source

<1%

105

warstek.com

	Internet Source	<1%
106	issrc-csr.in Internet Source	<1%
107	jatp.ift.or.id Internet Source	<1%
108	works.bepress.com Internet Source	<1%
109	Syahbirin, G., A.A. Darwis, A. Suryani, and W. Syafii. "Potential of Lignosulphonate of Eucalyptus Lignin from Pulp Plant as Dispersant in Gypsum Paste", <i>Procedia Chemistry</i> , 2012. Publication	<1%
110	tsukuba.repo.nii.ac.jp Internet Source	<1%
111	ahadiyoso.blogspot.com Internet Source	<1%
112	moam.info Internet Source	<1%
113	bkppp.bantulkab.go.id Internet Source	<1%
114	Nanti Musita. "PEMBUATAN BIOETANOL DARI AMPAS TAHU DENGAN METODE HIDROLISIS ASAM DAN FERMENTASI	<1%

DENGAN MENGGUNAKAN RAGI INSTAN",
Jurnal Teknologi Agroindustri, 2019

Publication

115 Restina Bemis, Nelson, Ngatijo, Siti Nurjanah,
Nur'aini Maghviroh. "Sintesis dan karakterisasi
fotokatalis ZnO/karbon aktif dan aplikasinya
pada degradasi rhodamin B", CHEMPUBLISH
JOURNAL, 2019

Publication

116 hdynawawy.blogspot.com <1 %
Internet Source

117 perkebunan.litbang.pertanian.go.id <1 %
Internet Source

118 Cellulose Fibers Bio- and Nano-Polymer
Composites, 2011. <1 %
Publication

119 [belajar-ilmu-pengetahuan-
pendidikan.blogspot.com](http://belajar-ilmu-pengetahuan-
pendidikan.blogspot.com) <1 %
Internet Source

120 M Roncero. "TCF bleaching of wheat straw pulp
using ozone and xylanase. Part B: kinetic
studies", Bioresource Technology, 2003 <1 %
Publication

121 jengsrihartini.wordpress.com <1 %
Internet Source

seventodolist.blogspot.com

122	Internet Source	<1%
123	chairuddinnursiati.blogspot.com Internet Source	<1%
124	kuliahaplikom.blogspot.com Internet Source	<1%
125	www.global-sci.com Internet Source	<1%
126	www.aids-ina.org Internet Source	<1%
127	doaj.org Internet Source	<1%
128	Sri Hidayati, Zulferiyenni Zulferiyenni, Wisnu Satyajaya. "Optimization of Biodegradable Film from Cellulosa of Seaweed Solid Waste <i>Eucheuma cottonii</i> with Addition of Glycerol, Chitosan, CMC and Tapioca", Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia, 2019 Publication	<1%
129	Javad Sameni, Sally Krigstin, Mohini Sain. "Characterization of Lignins Isolated from Industrial Residues and their Beneficial Uses", BioResources, 2016 Publication	<1%
130	Biotechnology for Environmental Management	

and Resource Recovery, 2013.

Publication

<1%

131

Sanni Raiskila. "The effect of lignin content and lignin modification on Norway spruce wood properties and decay resistance", Dissertationes Forestales, 2008

Publication

<1%

Exclude quotes On

Exclude matches Off

Exclude bibliography On