

**Bidang Ilmu : Pertanian**

**LAPORAN  
HIBAH FUNDAMENTAL TAHUN KE-2**



**ISOLASI DAN KARAKTERISASI LIGNIN DENGAN  
METODE ASAM DAN BASA PADA LIQUOR TANDAN  
KOSONG SAWIT HASIL PULPING FORMACELL**

**Tim Pengusul:**

**Dr. Sri Hidayati, M.P, NIDN: 0030097102  
Ir. Ahmad Sapta Zuidar, M.P NIDN: 0010026802**

**UNIVERSITAS LAMPUNG  
2017**

**HALAMAN PENGESAHAN**

Judul : ISOLASI DAN KARAKTERISASI LIGNIN DENGAN METODE ASAM DAN BASA PADA LIQUOR TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT HASIL PULPING FORMACELL

**Peneliti/Pelaksana**  
 Nama Lengkap : Dr SRI HIDAYATI, S.TP, M.P  
 Perguruan Tinggi : Universitas Lampung  
 NIDN : 0030097102  
 Jabatan Fungsional : Lektor Kepala  
 Program Studi : Teknologi Hasil Pertanian  
 Nomor HP : 083841147300  
 Alamat surel (e-mail) : hidayati\_sltp@unila.ac.id

**Anggota (1)**  
 Nama Lengkap : Ir. A SAPTA ZUIDAR M.P.  
 NIDN : 0010026802  
 Perguruan Tinggi : Universitas Lampung

**Institusi Mitra (jika ada)**  
 Nama Institusi Mitra : -  
 Alamat : -  
 Penanggung Jawab : -  
 Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 2 dari rencana 2 tahun  
 Biaya Tahun Berjalan : Rp 77,722,000  
 Biaya Keseluruhan : Rp 137,722,000

Mengetahui,  
Wakil Dekan I Bidang Akademik dan Kerjasama

Kota Bandar Lampung, 27 - 10 - 2017  
Ketua,



(Prof. Dr. Hidayati, M Agr)  
NIP/NIK 19710041987032002.



(Dr SRI HIDAYATI, S.TP, M.P)  
NIP/NIK 197109301995122001

Menyetujui,  
Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian




T. Wasono, Ph.D)  
NIP/NIK 195602161987031003

## ABSTRAK

### **ISOLASI DAN KARAKTERISASI LIGNIN DENGAN METODE ASAM DAN BASA PADA LIQUOR TANDAN KOSONG SAWIT HASIL PULPING FORMACELL**

Sri Hidayati\*, Ahmad Sapta Zuidar

Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) merupakan salah satu limbah hasil perkebunan kelapa sawit yang memiliki potensi sebagai bahan baku pada industri pulp dan kertas. Tetapi hal yang menjadi permasalahan adalah limbah cair hasil pengolahan industri pulp dan kertas yang dikenal sebagai *black liquor* atau lindi hitam merupakan salah satu problem yang dihadapi oleh industri pulp dan kertas yang dikenal sebagai salah satu industri pencemar lingkungan padahal lindi hitam mengandung senyawa lignin yang merupakan salah satu senyawa yang memiliki potensi untuk dapat dimanfaatkan dalam industri perekat maupun surfaktan. Upaya untuk mengurangi pencemaran dari lindi hitam adalah dengan memanfaatkan limbah tersebut dengan cara mengisolasi lignin yang terkandung di dalam lindi hitam. Diperlukan suatu teknik untuk melakukan isolasi dan pemurnian lignin dari bahan baku limbah pertanian seperti tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dengan menggunakan metode asam dan basa. Tujuan penelitian jangka panjang adalah untuk mendapatkan karakteristik lignin yang dihasilkan dari metode pulping secara *formacell* sehingga dapat diketahui manfaat dan potensi lignin hasil isolasi dan pemurnian. Hasil penelitian menunjukkan bahwa isolat lignin terbaik yaitu pada pengendapan lignin dengan konsentrasi NaOH 30% dengan dilihat dari nilai pH, kadar padatan total dalam lindi hitam TKKS, rendemen lignin, kadar metoksil lignin, bobot ekuivalen lignin, dan analisis lignin dengan spektrofotometer FT-IR. Nilai pH rata-rata dari perlakuan terbaik adalah sebesar 5,42%, rendemen lignin rata-rata sebesar 5,67%, padatan total lindi hitam dengan rata-rata sebesar 65,11%, kadar metoksil lignin dengan rata-rata sebesar 14,61% dan bobot ekuivalen lignin dengan rata-rata sebesar 1787,23. Hasil identifikasi FT-IR dari isolat lignin pada konsentrasi NaOH 30% menunjukkan pola serapan spektrum IR yang hampir sebagian besar memiliki pola serapan yang sama pada daerah bilangan gelombang. Isolasi lignin pada konsentrasi NaOH 30% menunjukkan bahwa lignin memiliki salah

satu cincin lignin yaitu guaiasil yang merupakan unit-unit penyusun lignin di dalam lignin non kayu.

**Keyword:** *TKKS, isolasi, lignin, liquor formacell.*

## PRAKATA

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT yang telah memberikan petunjuk dan jalan dalam penyelesaian penelitian yang berjudul ISOLASI DAN KARAKTERISASI LIGNIN DENGAN METODE ASAM DAN BASA PADA LIQUOR TANDAN KOSONG SAWIT HASIL PULPING FORMACELL. Tujuan penelitian jangka panjang adalah untuk mendapatkan karakteristik lignin yang dihasilkan dari metode pulping secara *formacell* sehingga dapat diketahui manfaat dan potensi lignin hasil isolasi dan pemurnian sebagai salah satu untuk memanfaatkan limbah hasil pulping pada industri pulp. Akhirkata semoga laporan penelitian ini dapat bermanfaat bagi mahasiswa, peneliti dan pembaca pada umumnya.

Bandar lampung, Oktober 2017

Peneliti

## DAFTAR ISI

	Halaman
Halaman Judul.....	1
Halaman Pengesahan.....	2
Ringkasan.....	4
BAB 1. PENDAHULUAN.....	7
1.1 Latar Belakang dan Masalah.....	7
1.2 Tujuan Khusus .....	8
1.3 Urgensi penelitian.....	8
1.4 Temuan yang Ditargetkan.....	10
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....	11
2.1. Delignifikasi .....	11
2.2 Isolasi Lignin.....	11
BAB III. METODE PENELITIAN.....	14
3.1 Alat dan Bahan.....	14
3.2 Tahapan Penelitian .....	14
3.3 Pelaksanaan Penelitian .....	12
3.4 Luaran yang akan dicapai .....	13
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	17
BAB VI. KESIMPULAN DAN SARAN.....	27
DAFTAR PUSTAKA.....	28
LAMPIRAN.....	29

## **BAB I. PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang dan Masalah**

Kelapa sawit merupakan salah satu komoditas perkebunan yang penting di Indonesia. Menurut Darnoko (1992), dari satu ton tandan buah segar (TBS) yang diolah akan dihasilkan minyak sawit kasar (CPO) sebanyak 0,21 ton (21%) serta minyak inti sawit (PKO) sebanyak 0,05 ton (5%) dan sisanya merupakan limbah dalam bentuk tandan buah kosong, serat dan cangkang biji yang jumlahnya masing-masing sekitar 23%, 13,5%, dan 5,5% dari tandan buah segar. Zuidar dan Hidayati (2013) melaporkan bahwa penggunaan tandan kosong kelapa sawit (TKKS) sebagai bahan baku pada proses pembuatan pulp dengan metode *formacell* menghasilkan pulp dengan kadar lignin 15,9%. Kelebihan penggunaan *formacell* atau pelarut organik formaldehid dalam proses pulping adalah rendemen pulp tinggi, pendaauran lindi hitam dapat dilakukan dengan mudah, juga diperoleh hasil samping berupa lignin dan furfural dengan kemurnian yang relatif tinggi dan ekonomis dalam skala kecil (Aziz dan Sarkanen, 1989; Delmas, 2004; Poujoozi *et al.*, 2004).

Hal yang menjadi permasalahan pada industri pulp dan kertas adalah adanya limbah yang dikenal sebagai lindi hitam yang sangat mencemari lingkungan (TPL, 2003). Padahal, lindi hitam dapat diisolasi baik secara asam maupun metode basa untuk mendapatkan lignin yang murni. Menurut Lin (1992), secara umum pengasaman lindi hitam dapat menggunakan asam seperti  $H_2SO_4$ , asam fosfat, atau HCl. Lignin dapat dimanfaatkan secara komersial menjadi karbon fiber, adhesif, poliuretan, poliester, bioplastik, dan *bio oil* untuk campuran minyak bumi dari fosil (Bonini *et al.* 2005; Kleinert dan Barth 2008; Xu *et al.* 2006). Hal yang menjadi permasalahan adalah: Bagaimana karakteristik lignin yang dihasilkan dengan metode isolasi secara asam dan secara basa?

## 1.2 Tujuan Khusus

Secara rinci tujuan khusus penelitian adalah:

1. Mengetahui karakteristik lignin yang dihasilkan dari hasil isolasi metode asam dan basa

## 1.3 Urgensi penelitian

Tandan kosong kelapa sawit merupakan salah satu limbah padat yang dihasilkan oleh industri pengolahan sawit. Indonesia merupakan penghasil kelapa sawit nomor satu dunia dengan produksi sawit diperkirakan mencapai 29 juta ton pada tahun 2014 (Prabowo, 2014). Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) jumlahnya 20-30% dari pengolahan Tandan buah sawit (Naibaho, 1990). Tahun 2014 luas areal kelapa sawit mencapai 10,9 juta Ha dengan produksi 29,3 juta ton CPO ([www.ditjenbun.go.id](http://www.ditjenbun.go.id), 2015). TKKS memiliki potensi sebagai bahan baku pada industri pulp dan kertas selain kayu.

Proses pemasakan pulp atau pulping dapat dilakukan secara konvensional dan non konvensional. Salah satu metode pulping non konvensional adalah proses *formacell* yaitu proses pulping dengan menggunakan asam organik yaitu asam asetat dan formiat sebagai larutan pemasak. Pelarut pemasak pada proses pulping menghasilkan cairan berwarna pekat yang dikenal sebagai lindi hitam dan dibuang sebagai limbah. Kelebihan pulping dengan pelarut organik yaitu rendemen pulp tinggi, daur ulang lindi hitam dapat dilakukan dengan mudah, tidak menggunakan unsur sulfur, dapat menghasilkan *by-products* berupa lignin dan hemiselulosa dengan tingkat kemurnian tinggi, dampak terhadap lingkungan rendah, dan dapat dioperasikan secara ekonomis pada skala relatif kecil (Aziz dan Sarkanen, 1989). Di dunia sedang berupaya untuk memanfaatkan lindi sebagai sumber bahan baku lignin (Min *et al.*, 2013). Zuidar dan Hidayati (2013) melaporkan bahwa penggunaan tandan kosong kelapa sawit (TKKS) sebagai bahan baku pada proses pembuatan pulp dengan metode *formacell* dengan konsentrasi asam formiat 15% hanya menghasilkan pulp dengan kadar lignin 15,9% sehingga perlu optimasi untuk meningkatkan perolehan lignin.

Lignin merupakan makromolekul yang sangat heterogen (Fengel and Wegener,



1989), dan banyak yang belum diketahui mengenai struktur molekul yang tidak beraturan dari lignin (Argyropoulos and Menachem, 1998). Secara umum, molekul kompleks lignin tersusun dari nonphenolic aryl-glycerol- $\beta$ -O-aryl ether units, Phenylcoumaran,, resinol dan dibenzodioxocins (Ralph *et al.*, 2000). Lignin membentuk ikatan kovalen dengan karbohidrat (Yaku *et al.*, 1981; Lowoko *et al.*, 2003).

Lignin dapat direaksikan dengan gugus lain sehingga menghasilkan senyawa baru dengan struktur yang berbeda. Berdasarkan perbedaan kelarutannya, lignin dapat diisolasi dari lindi hitam dengan cara mengendapkannya pada pH 2 menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 lindi hitam 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 Lin (1992), secara umum pengasaman lindi hitam dapat menggunakan asam mineral seperti H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, asam fosfat atau HCl dengan proses pengadukan yang baik. Asam fosfat memiliki tiga ion H<sup>+</sup> diikuti oleh asam sulfat (dua ion H<sup>+</sup>), asam klorida dan asam nitrat memiliki satu ion H<sup>+</sup>. Oleh karena itu, asam yang paling baik untuk isolasi lignin adalah asam fosfat (Ibrahim dan Chuah, 2003). Konsentrasi asam yang digunakan sebaiknya berada diantara 5 dan 20% untuk mencegah terjadinya proses pengasaman sebagian sehingga mencapai pengasaman yang seragam. Karakteristik kimia lignin dapat diperoleh dengan analisis unsur dan penentuan gugus metoksil. Jumlah gugus metoksil dalam lignin bergantung pada sumber lignin dan proses isolasi yang digunakan. Gugus metoksil merupakan gugus reaktif yang mudah bereaksi dengan air (Pizzi, 1993). Lignin umumnya tidak larut dalam pelarut sederhana, namun lignin alkali dan lignin sulfonat larut dalam air, alkali encer, larutan garam, dan *buffer*. Faktor-faktor yang mempengaruhi bobot molekul lignin, yaitu keragaman prosedur isolasi, degradasi makromolekul selama isolasi, efek kondensasi terutama pada kondisi

asam, metode penentuan yang tidak cukup untuk menentukan karakter polidispersitas lignin yang terisolasi dan ketidaktentuan tentang sifat-sifat lignin dalam larutan (Fengel dan Wegener, 1995).

#### **1.4 Temuan yang Ditargetkan**

Isolasi lignin dan uji karakterisasinya diperlukan untuk mengetahui potensi pemanfaatan lignin selanjutnya. Lignin dapat dimanfaatkan secara komersial sebagai bahan pengikat, perekat, pengisi, surfaktan, produk polimer, dispersan, dan sumber bahan kimia lainnya (Simatupang *et al.*, 2012). Perbedaan cara isolasi akan memberikan karakteristik yang berbeda sehingga perlu dipelajari dan dikaji lebih mendalam gugus-gugus yang terbentuk atau hilang dalam proses isolasi lignin. Karakteristik hasil isolasi baik secara asam maupun basa yang menggunakan TKKS dengan metode pulping secara *formacell* belum dilaporkan dan informasinya sangat terbatas sehingga penelitian ini diharapkan dapat memberi kontribusi keilmuan khususnya pada mata kuliah Teknologi Pulp dan Kertas dan Teknologi Polimer mengenai karakteristik hasil isolasi lignin sehingga dapat dimanfaatkan untuk aplikasi ilmu lebih lanjut yang berkaitan dengan potensi hasil karakterisasi lignin terhadap pemanfaatan lignin untuk industri kimia. Metode karakteristik lignin terbaru untuk mengetahui kandungan lignin dikembangkan oleh NREL (2008), bagian lignin yang larut air dengan metode UV-Visible Spektrofotometer (Parasuraman *et al.*, 2007), struktur dan komposisi kimia lignin yang diisolasi menggunakan Fourier Transform Infra Red (FTIR) (Kline *et al.*, 2010) dan Py-GC/MS untuk menganalisis tipe lignin dan perbandingan struktur *guanyasil* dan *syringil* (Ohra-aho *et al.*, 2013).

## **BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA**

### **2.1. Delignifikasi**

Lignin dari serat TKKS dapat diisolasi melalui proses delignifikasi, yaitu proses pelarutan lignin (*pulping*). Proses delignifikasi terdiri dari proses mekanis, semi kimia (NSCC, soda dingin), kimia (alkali, sulfat/kraft, sulfit) dan proses non konvensional

yang lebih berwawasan lingkungan. Pada kenyataannya, proses *pulping* secara konvensional tersebut memiliki beberapa kelemahan, terutama terhadap rendemen pemasakan yang rendah, biaya produksi tinggi, laju delignifikasi rendah dan pencemaran lingkungan karena adanya limbah larutan pemasak. Lignin larut dalam pelarut organik, karbohidrat larut dalam air sedangkan selulosa tidak larut pada kedua larutan tersebut. Proses organosolv adalah proses pembuatan pulp dengan menggunakan pelarut organik sebagai bahan pemasaknya. Faktor yang mempengaruhi keberhasilan *pulping* organosolv adalah rasio pelarut dengan air, rasio antara jumlah pelarut pemasak dengan bahan yang akan dimasak, suhu pemasakan, dan lama pemasakan (Young dan Akhtar, 1998; Dominggus dan Lazslio, 2004; Goncalves *et al.*, 2005; Jahan *et al.*, 2006; Zuidar dkk, 2007).

Menurut Syafii (2000), *pulping* organosolv menggunakan asam asetat (*acetocell*) menghasilkan sifat pulp yang baik dibandingkan dengan proses *alcell* dan *organocell*. Proses ini tidak menghasilkan emisi sulfur diudara sehingga relatif lebih ramah lingkungan (Muurinen, 2000; Jahal *et al.*, 2006). Penggunaan pelarut organik sebagai bahan untuk pengisolasi lignin sudah dilakukan oleh Zuidar dan Hidayati dari tahun 2007 sampai sekarang (Gambar roadmap penelitian). Tetapi mengenai teknik pemurnian lignin hasil isolasi belum pernah dilakukan padahal lignin memiliki potensi tinggi sebagai bahan baku industri. Zuidar dan Hidayati (2013) telah melaporkan bahwa penggunaan pelarut organik dengan metode *formacell* untuk isolasi lignin pada konsentrasi asam formiat 15%, konsentrasi HCl 0,5%, dan lama pemasakan selama 2 jam menghasilkan lignin 15,9%. TKKS mengandung silika yang dapat mempersulit proses *recovery* dan hemiselulosa yang terdegradasi dalam larutan akan mengganggu sistem pembuangan di kolam (Seisto dan Poppius, 1997) sehingga perlu penambahan asam formiat. Peningkatan konsentrasi asam formiat diharapkan dapat meningkatkan lignin yang terlarut dalam larutan pemasak.

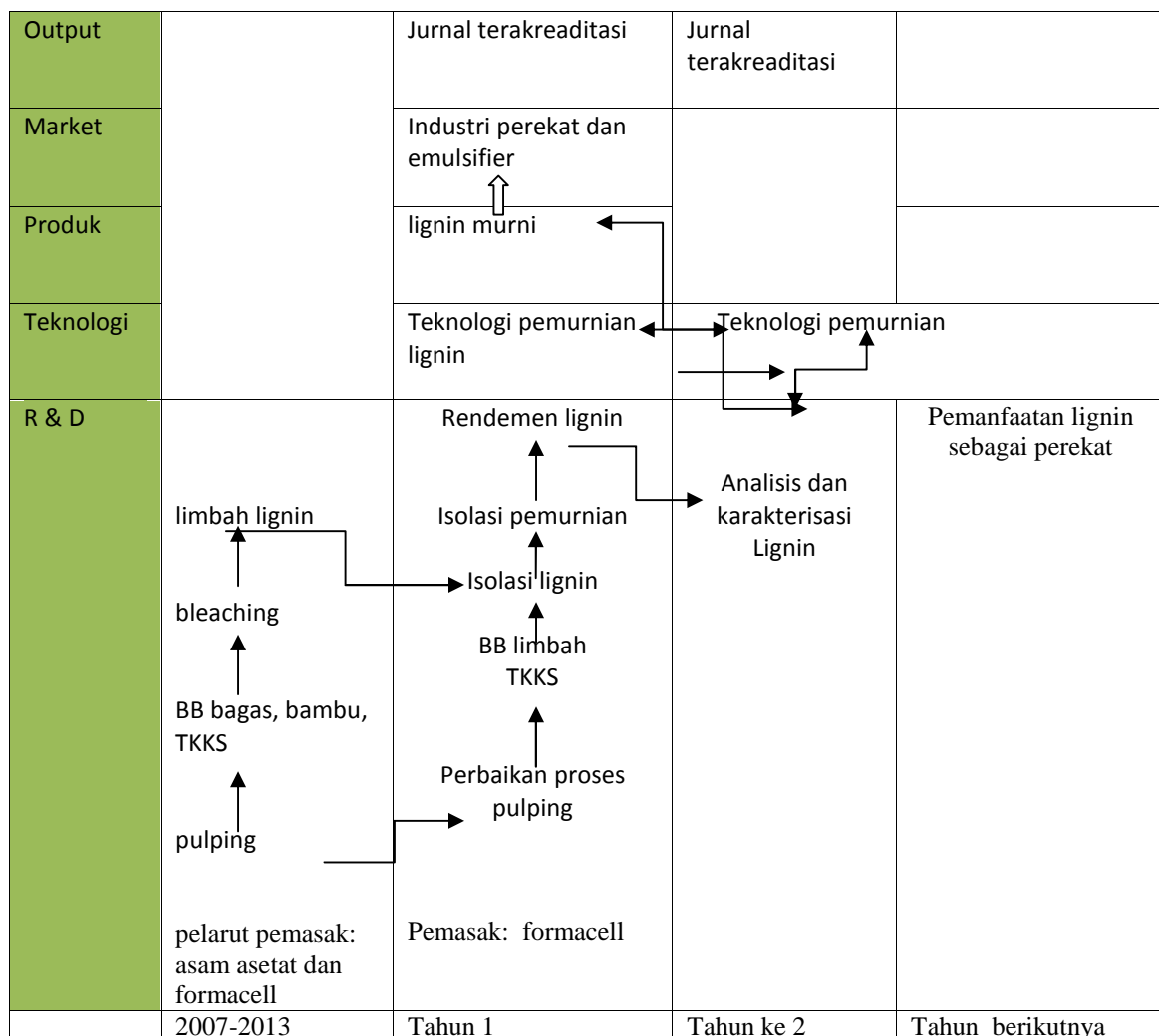
## 2.2 Isolasi Lignin

Menurut Achmadi (1990), sifat-sifat lignin yang disebabkan oleh struktur molekul dan letaknya dalam dinding sel menyebabkan isolasi lignin dalam bentuk tak

berubah, belum dapat dilakukan. Semua metode isolasi menunjukkan kekurangan, baik secara mendasar mengubah struktur lignin asli maupun melepaskan bagian lignin yang nisbi tak berubah. 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. Proses pemisahan dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti pengasaman dan presipitasi dengan gas buang atau CO<sub>2</sub>, pengasaman dan presipitasi dengan limbah asam, ultrafiltrasi, penukaran ion, elektrodialisa, koagulasi dengan bahan kimia dan flokulasi dengan pemanasan. Menurut Sjostrom (1995), 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. Lignin hasil isolasi dengan menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HCl banyak mengandung asam asetat, asam laktat, asam format dan asam-asam lainnya. Adanya ikatan lignin-karbohidrat memungkinkan terjadinya degradasi senyawa-senyawa karbohidrat selama isolasi berlangsung seperti pentosa dan asam-asam uronat menjadi furfural, heksosa menjadi hidroksi metal furfural dan asam format

Beberapa metode isolasi lignin diantaranya: 1). Metode Klason; 2). Metode Björkman disebut juga “lignin kayu yang digiling”( Milled Wood Lignin /MWL); 3). Metode CEL, Cellulolytic Enzyme Lignin atau “lignin enzim selulolitik”; 4). 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<sup>+</sup> diikuti oleh asam sulfat (dua ion H<sup>+</sup>), asam klorida dan asam nitrat memiliki satu ion H<sup>+</sup>. 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. Roadmap penelitian disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Roadmap Penelitian (peta jalan penelitian)

## **BAB III. METODE PENELITIAN**

### **3.1 Alat dan Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah TKKS yang diperoleh dari PT Rejosari, asam asetat glasial,  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{KMNO}_4$ , KI,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (72%), indikator amilum 0,2%. Alat yang digunakan adalah reaktor, alat soxhlet apparatus, labu ekstrak 1.000 ml, pendingin tegak, heating mantle, digester, termometer, buret, saringan vakum, *rotary evaporator*, dan spektrofotometer FT-IR.

### **3.2 Tahapan Penelitian**

1. Proses pembuatan pulp secara formacell dengan metode yang sudah dikerjakan oleh Zuidar dkk (2013). Pulp yang dihasilkan diuji kadar selulosa, hemiselulosa, lignin, kadar abu, dan rendemen (Datta, 1983). Lindi hitam atau black liquor sisa pulping yang dihasilkan selanjutnya akan diisolasi.
2. Pada penelitian utama ini dilakukan isolasi lignin yang dilakukan mengacu pada metode isolasi yang dikembangkan Kim *et al.* (1987) dengan pengkajian untuk mengetahui pengaruh perbedaan penambahan konsentrasi basa (NaOH) dan asam (fosfat) yang digunakan saat pengendapan lignin dari lindi.

### **3.3 Pelaksanaan Penelitian**

#### ***A. Pemasakan pulp***

Pemasakan pulp dilakukan dengan menggunakan proses *formacell*. Sebanyak 1000 g TKKS dimasukkan dalam rotary digester (alat pemasak). Kondisi pemasakan mengacu pada penelitian Zuidar dkk. (2013). Pemasakan pada penelitian tahap 1. dilakukan dengan menggunakan rasio asam asetat 1:14. Suhu pemasakan maksimum  $150^\circ\text{C}$  pada tekanan yang terjadi pada suhu  $150^\circ\text{C}$ , waktu tuju ke suhu maksimum 90 menit, waktu pada suhu maksimum 90 menit. Perlakuan konsentrasi asam formiat:0, 10, 15, 20, 25 dan 30%.

#### ***B. Penyaringan pulp***

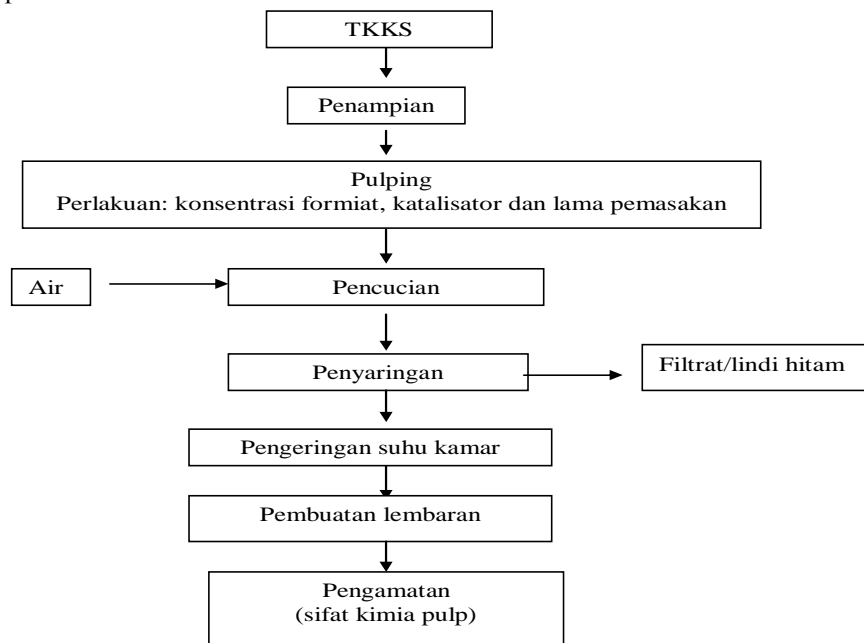
Pulp disaring dengan menggunakan Hidrolic Screener. Hidrolic screener bekerja menyaring pulp yang telah menjadi serat-serat yang pada kisaran 80 mesh. Filtrat yang berupa liquor atau lindi hitam dianalisis kadar ligninnya. Dianalisis pulp dan filtrat yang diperoleh yaitu kadar selulosa, hemiselulosa, lignin, kadar abu (Metode Datta , 1981), Uji Kadar Padatan Total (SNI 06-1839-1990) pada lindi hitam TKKS, dan kadar air (AOAC, 1995).

### 3.4 Luaran yang akan dicapai

1. Menghasilkan rancangan kondisi isolasi dan pemurnian lignin menghasilkan rendemen lignin tertinggi
2. Menghasilkan 1 jurnal terakreditasi dan draft buku ajar.

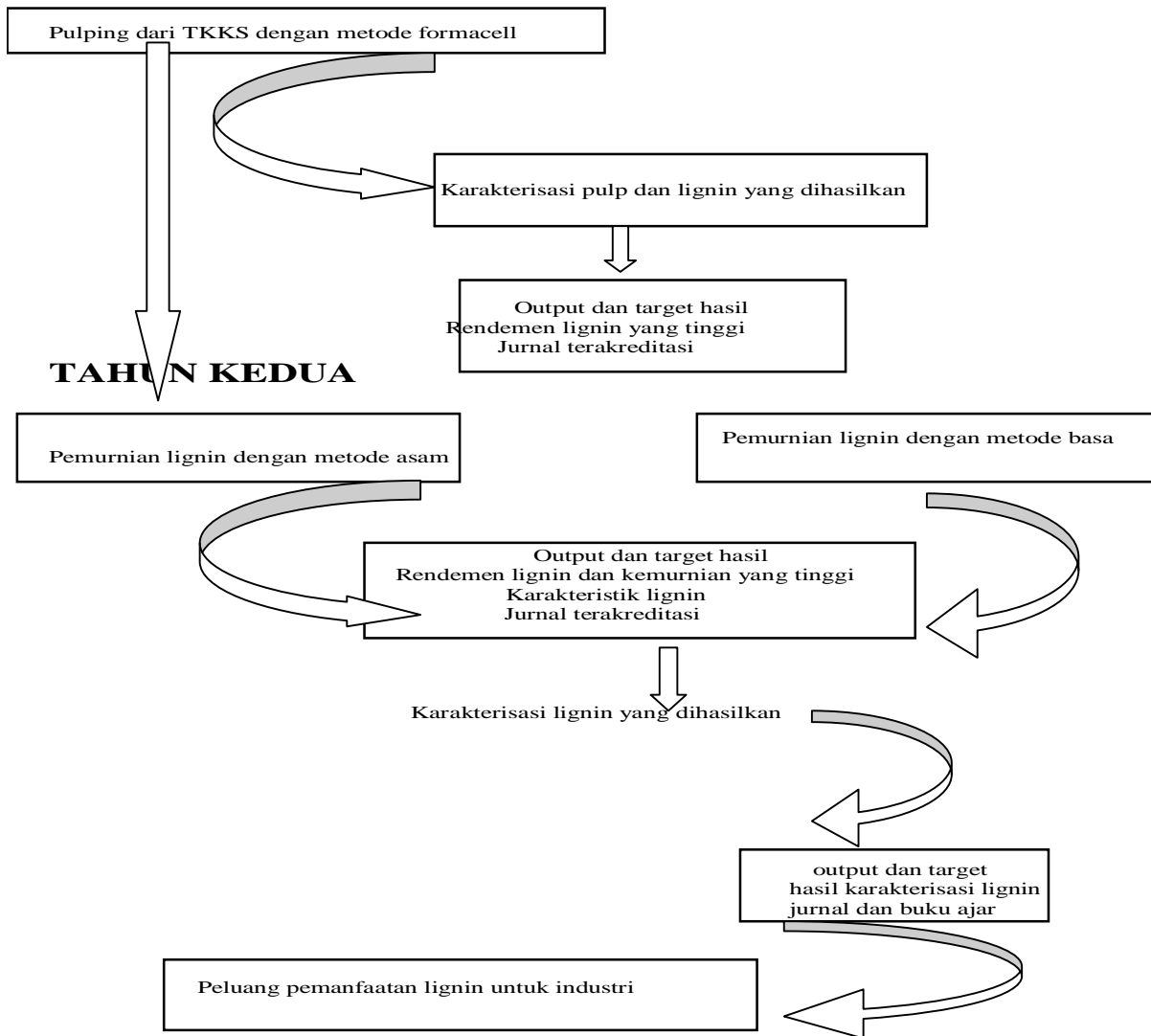
Tahapan penelitian tersaji pada Gambar 2, 3, dan 4, dan diagram tulang ikan pada Gambar 5.

Tahap pertama



Gambar 2. Diagram proses pemasakan pulp

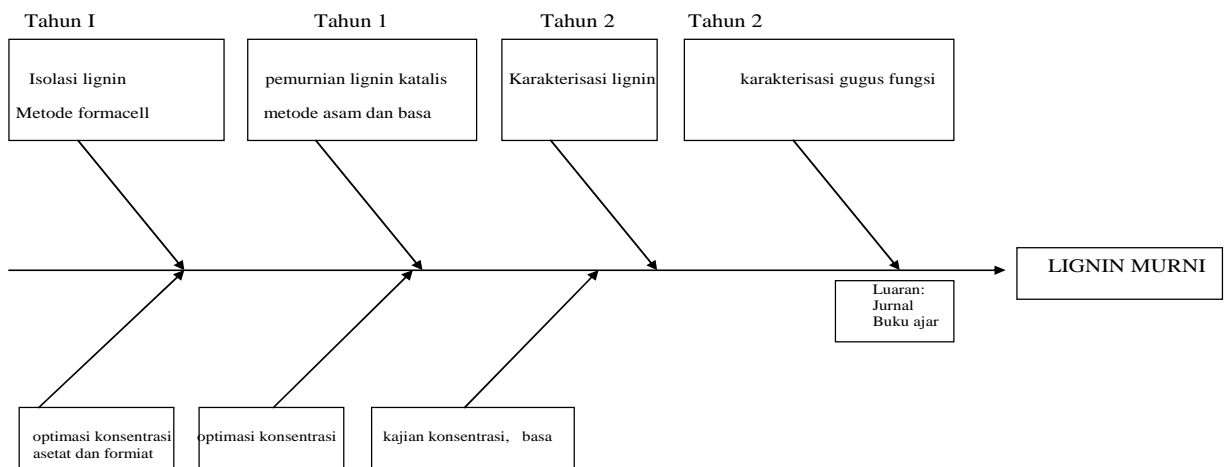
**TAHUN PERTAMA**



Gambar 4. Skema kegiatan yang akan dikerjakan



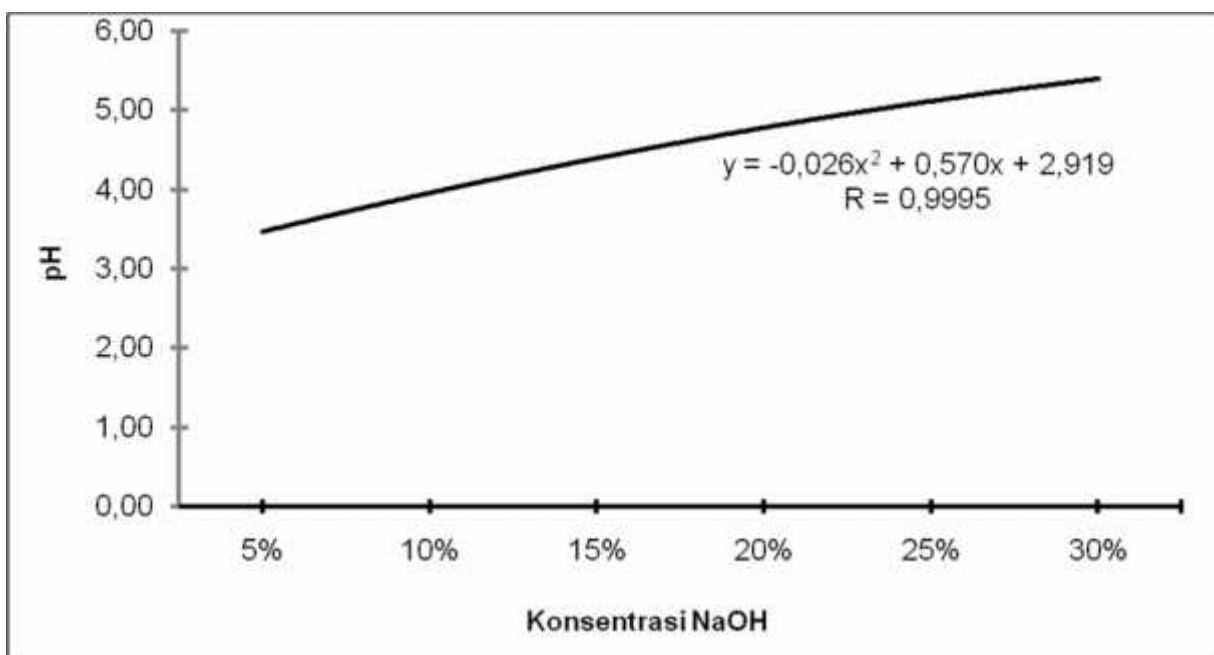
Diagram Tulang ikan Bagan Alir Sistematika Kegiatan



## BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

### Nilai pH

Nilai pH pada lindi hitam hasil pulping *formacell* dari TKKS yang ditambahkan larutan NaOH berkisar rata-rata 3,45 - 5,42 (Gambar 2). Hasil analisis ragam memperlihatkan konsentrasi NaOH berpengaruh sangat nyata terhadap nilai pH.

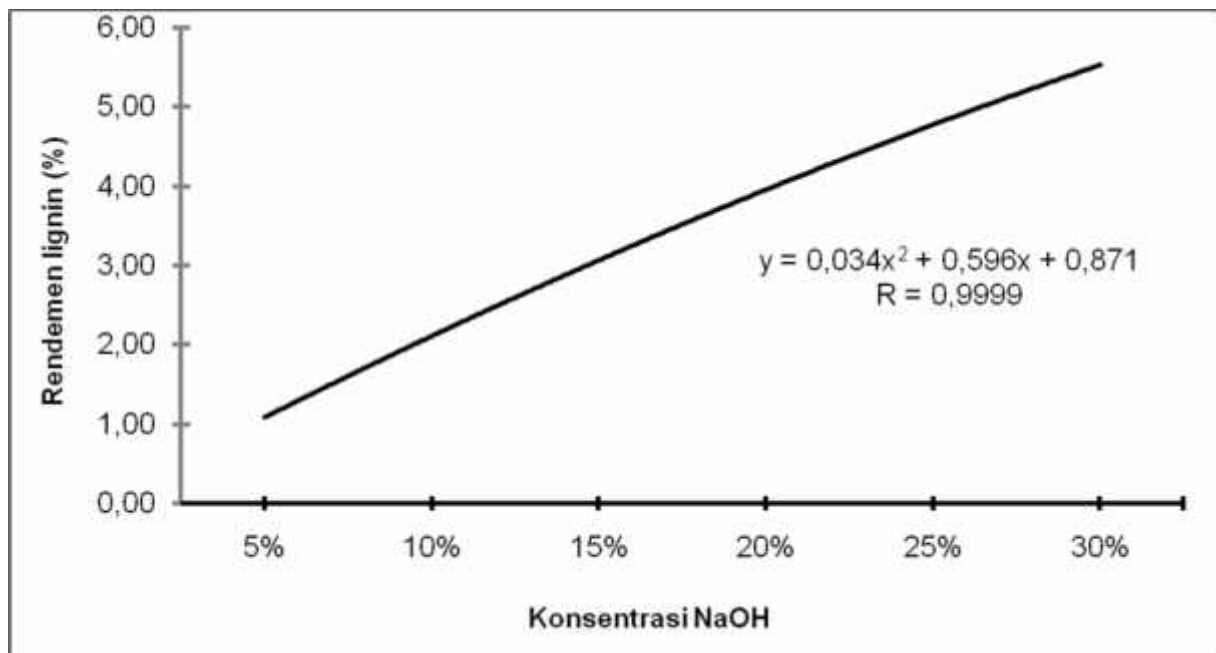


Gambar 2. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap tingkat keasaman (pH)

Pada penelitian ini, yang menghasilkan endapan lignin tertinggi yaitu pada pH rata-rata 5,42 dengan konsentrasi NaOH 30%. Peningkatan konsentrasi NaOH mengakibatkan peningkatan nilai pH dikarenakan penambahan basa atau tinggi kebasaaan zat tersebut meningkatkan banyak ion  $\text{OH}^-$  dalam air. Semakin besar nilai pH suatu zat maka semakin kuat derajat kebasaaanya. Kekuatan basa dapat ditentukan dari skala kebasaaan yang juga dinyatakan dengan nilai pH (Setyawardhani, 2014).

### Rendemen Lignin

Nilai rata-rata rendemen isolat lignin dari berbagai konsentrasi yaitu berkisar antara 1,48% – 5,67% (Gambar 3). Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa perlakuan konsentrasi NaOH berpengaruh sangat nyata terhadap rendemen lignin.



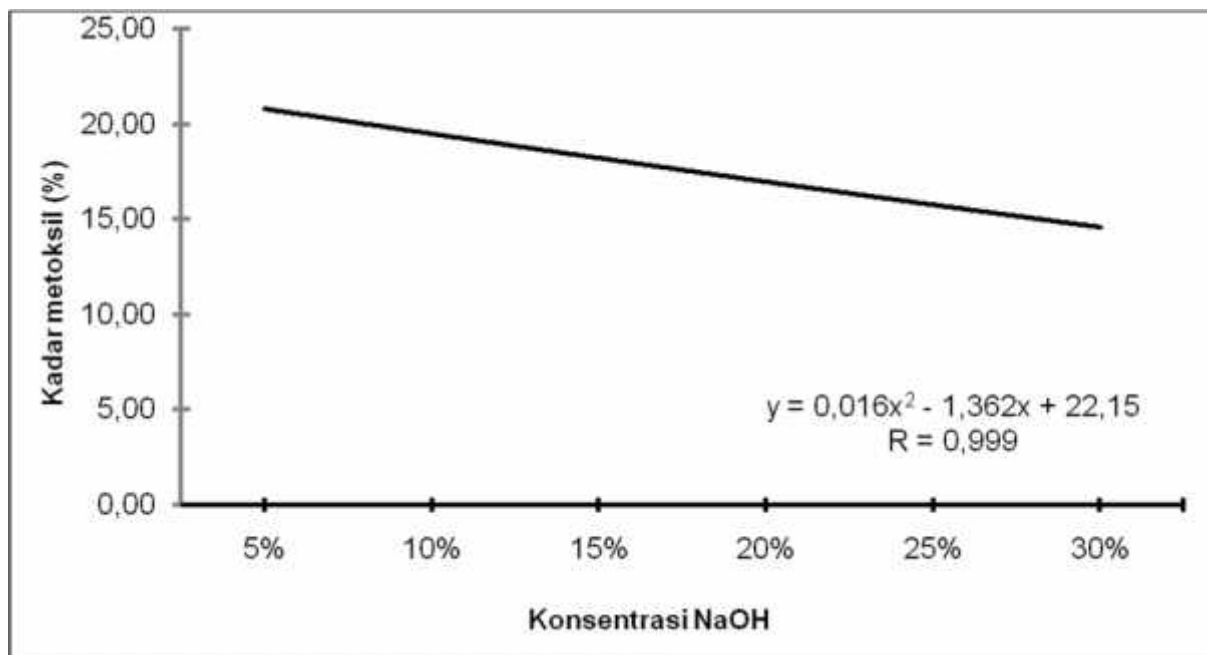
Gambar 3. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap rendemen lignin

Rendemen isolat lignin tertinggi terdapat pada konsentrasi NaOH 30% yaitu dengan rata-rata 5,67%. Menurut Heradewi (2007), rendemen isolat lignin akibat pengaruh faktor penambahan konsentrasi NaOH memberikan pengaruh terhadap rendemen isolat lignin yang dihasilkan. Pada penelitian ini menunjukkan bahwa rendemen isolat lignin cenderung mengalami kenaikan sesuai dengan penambahan konsentrasi NaOH sebagai larutan pengendap lignin.

Adanya peningkatan rendemen isolat lignin pada proses pengendapan menggunakan NaOH dengan konsentrasi 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, dan 30%, dikarenakan pada kondisi proses pengendapan yang lebih basa dimana semakin tinggi konsentrasi NaOH maka semakin tinggi pula tingkat kebasaannya, diduga terjadi reaksi kondensasi yang semakin meningkat pada unit-unit penyusun lignin seperti para-koumaril alkohol, koniferil alkohol, dan sinapil alkohol, yang semula larut akan mengalami repolimerisasi dan membentuk molekul yang lebih besar yaitu polimer lignin. Menurut pendapat Lin (1992), semakin tinggi konsentrasi, maka semakin tinggi endapan lignin yang dihasilkan. Hal tersebut diduga karena semakin tinggi konsentrasi NaOH yang ditambahkan, maka ion  $\text{OH}^-$  banyak dikonsumsi oleh gugus asetil dari serpih kayu selama pemasakan, sehingga ion  $\text{OH}^-$  tidak hanya melarutkan lignin tetapi melarutkan komponen non lignin lainnya (Heradewi, 2007).

### **Kadar Metoksil Lignin**

Kadar metoksil lignin pada penelitian ini memiliki nilai rata-rata berkisar antara 14,61 – 20,77% (Gambar 4). Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa perlakuan konsentrasi NaOH berpengaruh sangat nyata terhadap kadar metoksil lignin.



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kadar metoksil lignin

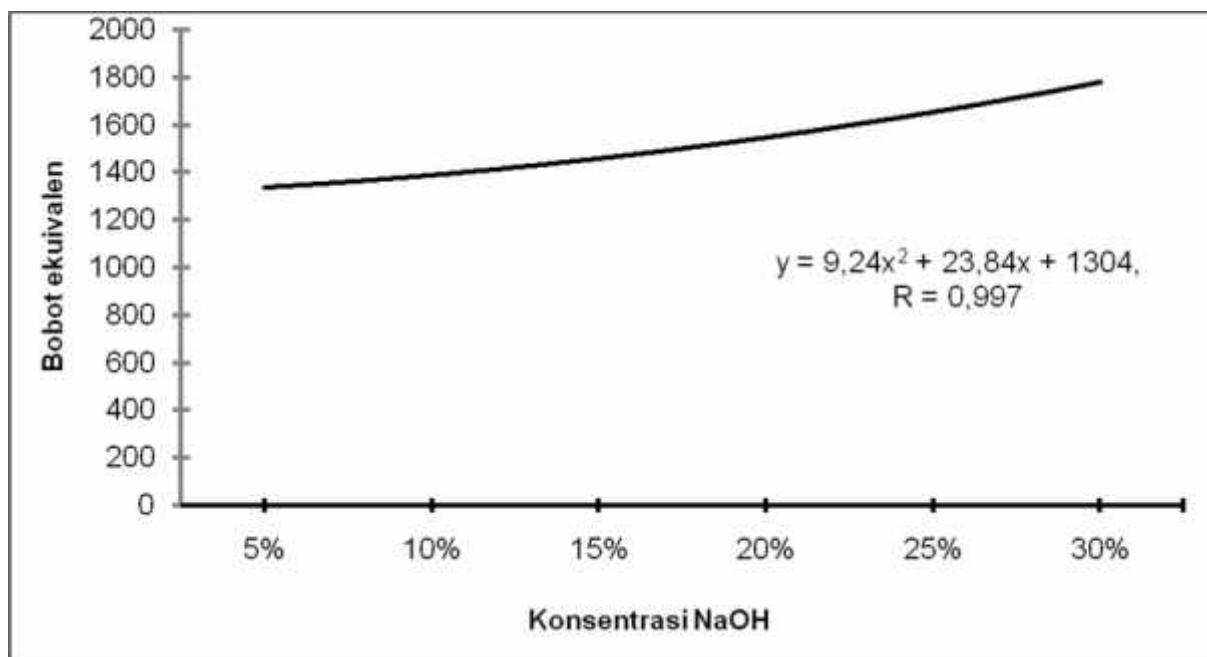
Kadar metoksil lignin tertinggi terdapat pada penambahan konsentrasi NaOH 5% dengan rata-rata sebesar 20,77%. Sedangkan kadar metoksil lignin terendah terdapat pada penambahan konsentrasi NaOH 30% dengan rata-rata sebesar 14,61%. Pada umumnya, kadar metoksil yang tinggi akan menghalangi reaktivitas lignin selama pemakaian di bidang resin. Lignin mengandung gugus hidroksil fenolik yang kebanyakan terikat dengan unit-unit fenil propana yang berdekatan, sehingga memungkinkan terjadinya ikatan lignin dengan formaldehida yang mirip dengan hasil reaksi antara fenol dengan formaldehida (Syahmani, 2000). Namun, dalam penggunaannya sebagai bahan baku lignosulfonat (surfaktan), lignin dengan kadar metoksil tinggi lebih menguntungkan karena semakin banyak gugus  $-OCH_3$  yang terkandung di dalam lignin, maka lignin

semakin larut di dalam air. Sifat tersebut sangat dibutuhkan pada bahan baku lignosulfonat. Sedangkan, kadar metoksil yang rendah diduga karena sebagian gugus metoksilnya terdegradasi dan berubah menjadi senyawa lainnya karena adanya penggunaan asam atau basa yang terlalu kuat. Menurut Kirk dan Othmer (1952), rendahnya kadar metoksil disebabkan oleh perubahan gugus metoksil menjadi metil merkaptan, metil sulfida, dan dimetil disulfida. Menurut Fengel dan Wegener (1995), rendahnya nilai metoksil ini kemungkinan disebabkan oleh pengaruh bahan kimia yang keras selama isolasi sehingga menyebabkan struktur lignin mengalami banyak perubahan.

Menurut Damat (1989), kadar metoksil lignin yang rendah dapat dimanfaatkan dalam penggunaannya sebagai bahan perekat, lignin dengan kadar metoksil rendah lebih menguntungkan dibandingkan dengan kadar metoksil yang tinggi, karena lignin dengan kadar metoksil yang rendah lebih mudah untuk membentuk gel.

### **Bobot Ekuivalen Lignin**

Nilai rata-rata bobot ekuivalen lignin berkisar antara 1327,64 – 1787,23 (Gambar 5). Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa perlakuan konsentrasi NaOH berpengaruh sangat nyata terhadap bobot ekuivalen lignin.



Gambar 5. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kadar bobot ekuivalen lignin

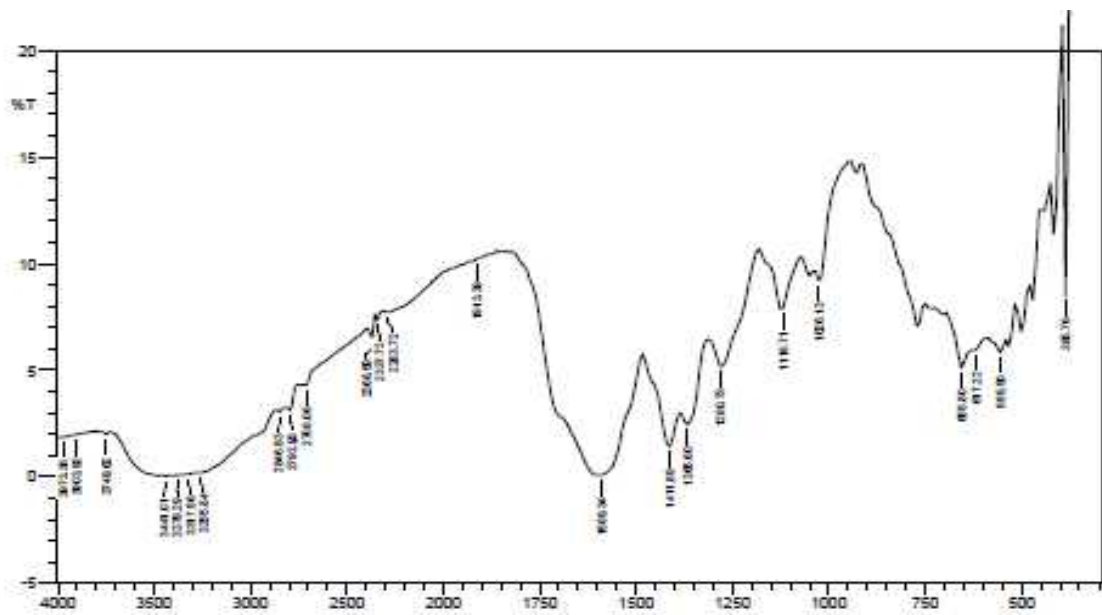
Pada konsentrasi NaOH 30% menghasilkan berat bobot ekuivalen lignin tertinggi yaitu dengan rata-rata 1787,23. Sedangkan, bobot ekuivalen terendah dihasilkan pada kondisi isolasi yang menggunakan konsentrasi NaOH 5% yaitu dengan rata-rata 1327,64.

Semakin tingginya penambahan konsentrasi NaOH sebagai larutan pengendap, menyebabkan berat ekuivalen lignin semakin tinggi. Semakin tinggi berat ekuivalen suatu lignin menunjukkan bahwa di dalam isolasi lignin, polimerisasi berjalan sempurna. Selain itu, menurut Achmadi (1990), semakin basa konsentrasi yang digunakan pada saat isolasi menyebabkan lignin cenderung melakukan kondensasi. Unit-unit penyusun lignin yang terkondensasi membentuk molekul yang lebih besar sehingga berat ekuivalen lignin semakin meningkat. Tingginya berat ekuivalen isolat lignin TKKS disebabkan oleh struktur lignin serat TKKS lebih kompleks dibandingkan dengan struktur lignin yang diekstraksi dari kayu. Hal tersebut disebabkan karena adanya susunan kompleks dari unit siringil dan guaiasil propana dengan unit para-

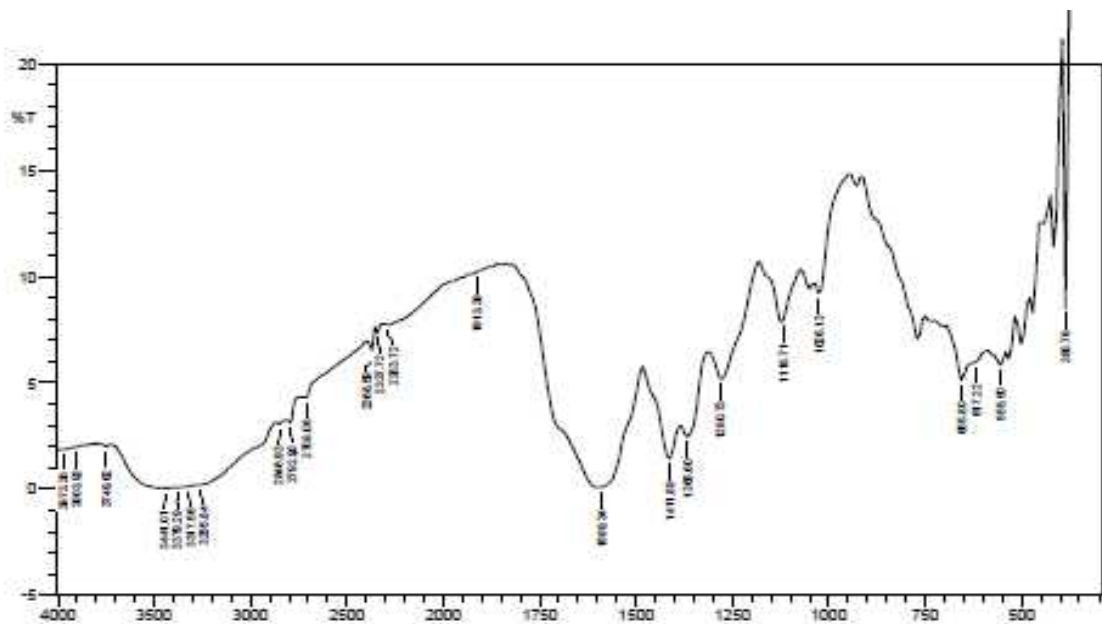
koumaril propana dalam serat TKKS. Bobot molekul yang baku tidak diketahui tetapi merupakan kelipatan 840, yaitu bobot molekul unit penyusun lignin (Casey, 1952). Menurut Santoso (2003), distribusi bobot molekul lignin sangat bervariasi. Lignin merupakan senyawa organik yang sangat kompleks, yang terdiri dari sejumlah komponen zat penyusun yang sangat beragam, maka sulit untuk mendapatkan bobot molekul yang pasti. Menurut Connors *et al.* (1978) dalam Fengel (1995), dengan cara pemisahan kromatografi diperoleh data kisaran bobot molekul lignin yaitu 370-44300. Sedangkan hasil penelitian Santoso (2003) menyatakan bobot molekul isolat lignin dari lindi hitam berkisar antara 304-4010. Berdasarkan bobot ekuivalen yang diperoleh dalam penelitian ini, sudah memenuhi kriteria berdasarkan menurut Connors *et al.* (1978) dalam Fengel (1995) dan Santoso (2003).

### **Analisis Lignin dengan Spektrofotometer FT-IR**

Berikut ini merupakan hasil penelitian analisis lignin dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR, dengan menggunakan sampel yang terbaik yaitu penambahan konsentrasi NaOH 25% disajikan pada Gambar 6 dan penambahan konsentrasi NaOH 30% disajikan pada Gambar 7.



Gambar 6. Hasil identifikasi dengan spektrofotometer FT-IR pada isolat lignin dari lindi hitam hasil pulping *formacell* TKKS pada penambahan konsentrasi NaOH 25%



Gambar 7. Hasil identifikasi dengan spektrofotometer FT-IR pada isolat lignin dari lindi hitam hasil pulping *formacell* TKKS pada penambahan konsentrasi NaOH 30%

Tabel 2. Pita serapan spektrofotometer FT-IR isolat lignin dari lindi hitam hasil pulping *formacell* TKKS pada penambahan konsentrasi NaOH 25%



No	Isolat Lignin Perlakuan NaOH 25%	Indulin-AT	Kedudukan (cm-1)*	Pita Serapan Asal
1	3441.01	3411.36	3450-3400	Rentangan OH
2	2846.93	2936.36	2940-2820	Rentangan OH pada gugus metal dan metilena
3	-	-	1715-1710	Rentangan C=O tak terkonjugasi dengan cincin aromatic
4	-	1668.18	1675-1660	Rentangan C=O terkonjugasi dengan cincin aromatic
5	-	1602.27	1605-1600	Vibrasi cincin aromatic
6	-	1511.36	1515-1505	Vibrasi cincin aromatic
7	-	1465.91	1470-1460	Deformasi C-H (asimetri)
8	-	1427.27	1430-1425	Vibrasi cincin aromatic
9	1365.60	1365.91	1370-1365	Deformasi C-H (simetri)
10	-	-	1330-1325	Vibrasi cincin siringil
11	-	1270.45	1270-1275	Vibrasi cincin guaiasil
12	-	1031.82	1085-1030	Deformasi C-H dan C-O

\*) menurut Hergert 1971 dalam Fengel 1995

Tabel 3. Pita serapan spektrofotometer FT-IR isolat lignin dari lindi hitam hasil pulping *formacell* TKKS pada penambahan konsentrasi NaOH 30%

No	Isolat Lignin (P6U1)	Indulin-AT	Kedudukan (cm-1)*	Pita Serapan Asal
1	3448.72	3411.36	3450-3400	Rentangan OH
2	2924.09	2936.36	2940-2820	Rentangan OH pada gugus metal dan metilena
3	-	-	1715-1710	Rentangan C=O tak terkonjugasi dengan cincin aromatic
4	-	1668.18	1675-1660	Rentangan C=O terkonjugasi dengan cincin aromatic
5	-	1602.27	1605-1600	Vibrasi cincin aromatic
6	-	1511.36	1515-1505	Vibrasi cincin aromatic
7	-	1465.91	1470-1460	Deformasi C-H (asimetri)
8	-	1427.27	1430-1425	Vibrasi cincin aromatic
9	1365.60	1365.91	1370-1365	Deformasi C-H (simetri)
10	-	-	1330-1325	Vibrasi cincin siringil
11	1273.02	1270.45	1270-1275	Vibrasi cincin guaiasil
12	-	1031.82	1085-1030	Deformasi C-H dan C-O

\*) menurut Hergert 1971

Kondisi isolasi terbaik adalah isolat lignin dengan konsentrasi NaOH 25% dan 30%.

Isolat lignin tersebut dibandingkan dengan lignin standar yang digunakan yaitu lignin indulin-AT. Tujuan dari analisa gugus fungsi adalah untuk mengetahui gugus fungsi yang ada pada lignin dari hasil isolasi maupun lignin standar yang digunakan.

Berdasarkan hasil identifikasi dengan spektrofotometer FT-IR pada isolat lignin konsentrasi NaOH 25% yang telah disajikan pada Gambar 6 dan Tabel 2, pada rentang bilangan gelombang antara  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan bahwa isolat lignin dari lindi hitam dengan penambahan konsentrasi NaOH 25% hanya memiliki sedikit pola serapan pada daerah bilangan gelombang. Hal tersebut dapat disimpulkan bahwa isolat lignin konsentrasi NaOH 25% yang dihasilkan pada penelitian ini kurang memiliki sifat-sifat lignin. Akan tetapi, berdasarkan hasil identifikasi dengan spektrofotometer FT-IR pada isolat lignin konsentrasi NaOH 30% yang telah disajikan pada Gambar 7 dan Tabel 3, pada rentang bilangan gelombang antara  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan bahwa isolat lignin dari lindi hitam dengan penambahan konsentrasi NaOH 30% hampir sebagian memiliki pola serapan yang sama pada daerah bilangan gelombang. Hal tersebut dapat disimpulkan bahwa isolat lignin konsentrasi NaOH 30% yang dihasilkan pada penelitian ini memiliki sifat-sifat lignin. Jika dilihat dari gambar dan tabel di atas, baik itu isolat lignin konsentrasi NaOH 25% maupun 30%, dari gambar tersebut menunjukkan beberapa *peak* (puncak absorpsi) yang muncul pada spektra FT-IR isolat lignin menunjukkan bahwa dalam isolat lignin yang dianalisis terdapat lebih dari satu jenis ikatan (gugus fungsi).

Lignin merupakan polimer dari gugus hidroksil fenolik, hidroksil benzilik dan gugus karbonil. Polimer lignin mengandung gugus-gugus metoksil yang karakteristik, gugus hidroksil fenol, dan beberapa gugus aldehida ujung dalam rantai samping (Sjostrom, 1995). Adanya pita-pita serapan pada bilangan gelombang dengan intensitas yang kuat sekitar  $1.270 - 1.330 \text{ cm}^{-1}$  pada isolat lignin yang dihasilkan dari lindi hitam proses delignifikasi *organosolve* ini dengan konsentrasi NaOH 30%, mengisyaratkan adanya salah satu cincin lignin yaitu guaiasil yang merupakan unit-unit penyusun lignin di dalam lignin non kayu.

## KESIMPULAN

1. Isolat lignin terbaik yaitu pada pengendapan lignin dengan konsentrasi NaOH 30% dengan dilihat dari nilai pH, kadar padatan total dalam lindi hitam TKKS, rendemen lignin, kadar metoksil lignin, bobot ekuivalen lignin, dan analisis lignin dengan spektrofotometer FT-IR.
2. Nilai pH rata-rata dari perlakuan terbaik adalah sebesar 5,42%, rendemen lignin rata-rata sebesar 5,67%, padatan total lindi hitam dengan rata-rata sebesar 65,11%, kadar metoksil lignin dengan rata-rata sebesar 14,61% dan bobot ekuivalen lignin dengan rata-rata sebesar 1787,23.
3. Hasil identifikasi FT-IR dari isolat lignin pada konsentrasi NaOH 30% menunjukkan pola serapan spektrum IR yang hampir sebagian besar memiliki pola serapan yang sama pada daerah bilangan gelombang. Isolat lignin pada konsentrasi NaOH 30% menunjukkan bahwa lignin memiliki salah satu cincin lignin yaitu guaiasil yang merupakan unit-unit penyusun lignin di dalam lignin non kayu.

4.

### 5. DAFTAR PUSTAKA

6. Anindyawati, T., (2009), Prospek enzim dan limbah lignoselulosa untuk produk bioetanol, *Jurnal LIPI*, 44(1), pp. 49-56.
7. Aziz, S. and Sarkanen, K., (1989), Organosolv pulping. A review. *Tappi Journal*, 72(3), pp. 169–175.
8. Casey, J. P. 1980. Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology, Volume I. *New York : Interscience Publisher Inc*
9. Clark J. A., (1985), Pulp Technology and Treatment for Paper, 2nd Ed., Miller Freeman Publications Inc., San Francisco, California, pp. 1-751.
10. Darnoko, Guritno, P., Sugiharto, A dan Sugesty, S., (1995), Pembuatan Pulp Dari Tandan Kosong Sawit Dengan Penambahan Surfaktan. *Jurnal Penelitian Kelapa Sawit*. 3(1), pp. 75-87.
11. Datta, R., (1981). Acidogenic Fermentation Of Linocellulose Acid Yield Conversion of Components. *Biotechnology and Bioengineering*, 23 (9), pp 2167-2170.
12. Davis, J.L.; Young, R.A.; Deodhar, S.S, (1986), Organic Acid Pulping of Wood. III. Acetic Acid Pulping of Spruce, *Mokuzai Gakkaishi*, 32 (11), pp. 905-914.
13. Delmas, M. (2004), Valorisation Of Cereal Straws Through Selective Separation Of Cellulose, Lignins Dan Hemicelluloses. University of Toulouse, National Polytechnic Institute, Department of Chemistry. Pp 1 - 8 hlm..
14. Domingus, Y dan Laszio, P., (2004), Anionic Effect in High Concentration Alcohol Organosolv Pulping. *Holzforchung*, 58 (1), pp. 1-6.
15. Fengel, D. dan G. Wegener. (1995). Kayu : Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi. Diterjemahkan oleh Hardjonosastro Hamidjojo. Universitas Gajah Mada Press. Yogyakarta. Pp. 1-729.
16. Gierer, J., (1980), Chemical Aspects of Kraft Pulping. *Wood Science Technology*, 14, pp. 241-266.
17. Goncalves, A. R., Denise, D., Moriya, R and Oliveria, L. R. M., (2005), Pulping of Sugarcane Bagasse and Straw and Biobleaching of The Pulps: Conditions Parameters and Recycling of Enzymes. *Appita Conference*, Auckland, 16-19 May.
18. Hambali, E, dkk. (2008). *Teknologi Bioenergi*. Cetakan Kedua. Jakarta: AgroMedia Pusaka.
19. Hergert, H.L., (1998), Developments in organosolv pulping. An overview. *In: Environmental Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Eds. R.A. Young, M. Akhtar. Wiley, New York. pp. 5–67.
20. Ibrahim, M., Sarwar, M.J dan Ali, H., (2004), Effect of inorganic acid catalyst on the Acetosolv pulping of maize stalk. *Journal Cellulose Chemistry dan Technology*, 38 (2), pp. 87-94.
21. Jahan, M., Sarwar; Lee, Z.Z and Jin, Y., (2006), Organic Acid Pulping of Rice Straw, Part-I: Cooking, *Turkish Journal of Agricultural Forestry*, 30(3), pp. 231-239.
22. Jiménez, L., Pérez, A., De La Torre, M.J., Moral, A. and Serrano, L., (2007), Characterization of Vine Shoots, Cotton Stalks, *Leucaenaleucocephala* and

- Chamaecytisus proliferus*, and of Their Ethylenglicol Pulps. *Bioresource Technology*, 98 (8), pp. 3487–3490.
23. Lavarack, B.P., Rainey, T.J., Falzon, K.L. and Bullock, G.E., (2005), A Preliminary Assessment of Aqueous Ethanol Pulping of Bagasse: The Ecopulp Process. *International Sugar Journal*, 107, pp. 611-615.
  24. Lam , H.Q., Bigot, Y.L, Delmas, M , and Avignon, G (2001). Formic acid pulping of rice straw. *Industrial Crops and Products* 14, pp 65–71
  25. Law, K.N., Daud W. R. W, Ghazali A., (2007), Morphological and Chemical
  26. Nature of Fiber Strands of Oil Palm Empty-Fruit-Bunch (OPEFB), *Bioresource Technology*, 2(3), pp. 351-362.
  27. Ljunggren, S., (1980), The Significance of Aryl Ether Cleavage in Kraft Delignification of Softwood. *Sven Papperstidn*, 83(13): 363-369.
  28. Ligeró, P.; Villaverde, J.J.; Vega, A.; Bao, M., (2007), Acetosolv delignification of depithed cardoon (*Cynara cardunculus* ) stalks. *Industrial Crops and Products*, 27, pp. 294-300.
  29. Ligeró, P.; Vega, A.; Bao, M., (2005), Acetosolv delignification of *Miscanthus sinensis* bark – Influence of process variables. *Industrial Crops and Products*, 21, pp. 235-240.
  30. Muladi, S., E.T. Arung., N.M. Nimz, dan O.Faix. (2002). Organosolv pulping and bleaching of pulp with ozone. Lembaga Penelitian Universitas Mulawarman Samarinda
  31. Muurinen, E. (2000). Organosolv Pulping (A review and distillation study related to peroxyacid pulping). Fakultas Teknologi Universitas Oulu. *Linnanmaa*. Pp. 1-314.
  32. Nimz, H.H. and Schoen, M., (1993), Non Waste Pulping and Bleaching with Acetic Acid. *ISWPC Proceeding*, Beijing, pp.258 – 265.
  33. Pan, X.J.; Sano, Y., (1999), Acetic Acid Pulping Of Wheat Straw Under Atmospheric Pressure. *Journal Wood Science*, 45, pp. 319-325.
  34. Paorjoozi, M, Rovsshandeh, J,M and Ardeh, S.N., (2004), Bleachibility of Rice Straw Organosolv Pulp. *Iranian Polymer Journal*. 13(4): 275-280.
  35. Parajo, J.C., Alonso, J.L., Vazquez, D and Santos, V., (1993), Optimization of Catalyzed Acetosolv Fractionation Of Pine. *Holzforschung*, 4, pp. 188 - 196.
  36. Parajó, J.C.; Alonso, J.L.; Santos, V., (1995), Kinetics of Catalyzed Organosolv Processing of Pine Wood, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, pp. 4333-4342.
  37. Rodríguez, A. and Jiménez, L., (2008), Pulping with Organic Solvents Others than Alcohols. *Afinidad*, 65(535), pp. 188–196.
  38. Sahin, H.T. and Young, R.A. (2008). Auto-Catalyzed Acetic Acid Pulping Of Jute, *Industrial Crops and Products*., 28(1):24-28.
  39. Shatalov, A.A. and Pereira, H., (2004), *Arundo donax* L. Reed: New Perspectives For Pulping And Bleaching. Part 3. Ethanol Reinforced Alkaline Pulping. *Tappi Journal*, 3(2): 27–31.
  40. Sidiras, D. and Koukios, E., (2004), Simulation of Acid-Catalysed Organosolv Fractionation of Wheat Straw. *Bioresource technology*, 94(1), pp. 91-98..
  41. Simanjuntak, H. M. (1994). Mempelajari Pengaruh Komposisi Larutan Pemasak
  42. dan Suhu Pemasakan pada Pengolahan Pulp Acetosolv Kayu Eucalyptus Deglupta. Skripsi Fakultas Teknologi Pertanian IPB. Bogor. 76 hlm.

43. Simkhovich, B.S., Zilbergleit, M.A and V.M Reznikov, V.M., (1987). Papermaking Properties of Acetic Acid Pulp from Hardwoods. *Bum Prom* 7:25-26.
44. Tu, Q.; Fu, S.; Zhan, H.; Chai, X.; Lucia, L.A. (2008). Kinetic Modeling Of Formic Acid Pulping of Bagasse, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (9), pp. 3097–3101.
45. Wanrosli, W.D., Zainuddin, Z., Law, K.N and Asro, R., (2007), Pulp from Oil Palm Fronds by Chemical Process. *Industrial Crop and Products*, 25, pp. 89-94.
46. Wardoyo, A., (2001), Pengaruh Penggunaan Bahan Kimia dalam Pelunakan Serpih Terhadap Sifat Pulp Kimia *Acacia mangium Willd.* Skripsi. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
47. Yawalata, D. and Paszner, L., (2004), Anionic Effect In High Concentration Alcohol Organosolv Pulping. *Holzforschung*, 58(1), pp. 1–6.
48. Zuidar, A.S., (2007), Pengaruh Konsentrasi Larutan Pemasak Dan Nisbahnya Dengan Bobot Bagase Terhadap Rendemen Dan Sifat Fisik Pulp Bagase (Acetosolve). *Agritek Institut Pertanian Malang*. 15 (3), pp. 652-657.
49. Zhuang, J., L. Lin., J Liu., X. Lou., C. Pang., and P. Ouyang. (2009). Preparation of Xylose And Kraft Pulp From Poplar Based On Formic/Acetic Acid/Water system hydrolysis. *Bioresources*. 4(3): 1147 – 1157.
50. Zulfansyah, M.I. Fermi., S.Z. Amraini., H. Rionaldi., dan M.S. Utami. (2011). Pengaruh Kondisi Proses Terhadap Yield Dan Kadar Lignin Pulp Dari Pelepah Kelapa Sawit Dengan Proses Asam Formiat. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*. 9(1): 12 – 19

## LAMPIRAN DRAFT ARTIKEL ILMIAH

### PENGARUH PERBANDINGAN ASAM ASETAT:ASAM FORMIAT TERHADAP KARAKTERISTIK PULP DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT

**Sri Hidayati dan Ahmad SaptaZuidar**

#### Abstrak

Tandan Kosong kelapa sawit merupakan salah satu limbah padat yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan pulp. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh perbandingan asam asetat :asam formiat terhadap karakteristik pulp TKK. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan jumlah asam formiat yang ditambahkan dapat menurunkan kadar selulosa, hemiselulosa, lignin dan rendemen pulp TKKS. Hasil penelitian terbaik pada perlakuan perbandingan asam asetat:asam formiat 85:15 yang menghasilkan kadar selulosa 73,75%, hemiselulosa 7,78%, kadar lignin 1,61% dan rendemen sebesar 32,57%.

**Kata Kunci:** TKKS, asam asetat, asam formiat, pulp

### Abstract

Empty Fruit Bunches of Oil Palm (EFBOP) is one of the solid waste that can be used as raw material for pulp. This study aimed to determine the effect ratio of acetic acid: formic acid to the characteristics of EFBOP pulp. The results showed that increasing the amount of added formic acid can reduce levels of cellulose, hemicellulose, lignin and pulp yield. The results of the best research on the treatment of acetic acid ratio: 85:15 formic acid which produce high levels of selulosa 73,75%, 7.78% of hemicellulose, lignin content of 1.61% and a yield of 32.57% respectly.

Keywords: EFBOP, acetc acid, formic acid, pulp

### PENDAHULUAN

Tandan Kosong kelapa Sawit (TKKS) merupakan salah satu jenis limbah padat yang paling banyak dihasilkan oleh pabrik kelapa sawit. Tandan kosong kelapa sawit yang merupakan 23 persen dari tandan buah segar, mengandung bahan lignoselulosa sebesar 55-60 persen berat kering (Hambali, 2008). Dengan produksi puncak kelapa sawit per hektar sebesar 20-24 ton tandan buah segar per tahun berarti akan menghasilkan 2,5-3,3 ton bahan lignoselulosa. TKKS termasuk biomassa lignoselulosa, yang kandungan utamanya adalah selulosa 38,76%, hemiselulosa 26,69% dan lignin 22,23%. Kandungan selulosa yang cukup tinggi pada TKKS dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan pulp untuk kertas. Panjang serat rata-rata bagian pangkal 1,2 mm, diameter serat 15 mikrometer, tebal dinding 3,49 mikrometer dan bilangan Runkel 0,87 (Darnoko *et al.*, 1995). Residu pertanian merupakan alternatif penting untuk pengganti kayu sebagai bahan baku pada industri pulp dan kertas (Lam *et al.*, 2001; Jimenez *et al.*, 2006).

Proses pulp merupakan suatu cara untuk memisahkan serat dari komponen lainnya. Ada beberapa macam proses pulping yaitu proses pembuatan pulp konvensional (proses mekanik, kimia, dan semikimia) dan proses pembuatan pulp non-konvensional (pulp organosolve). Pulp *organosolve* merupakan suatu proses pulping yang menggunakan pelarut organik seperti etanol, metanol, aseton, asam asetat, kelompok amina dengan atom C rendah dan lain-lainnya sebagai larutan pemasak (Simanjuntak, 1994). Pembuatan pulp *organosolve* dapat digunakan sebagai alternatif pembuatan pulp sebab investasi yang dibutuhkan relatif rendah, tidak mencemari lingkungan, dan mempunyai keuntungan dengan memperoleh hemiselulosa dan lignin

dengan mudah dan sebagian besar tidak berubah untuk penggunaan lebih lanjut yang bernilai lebih tinggi (Fengel dan Wegener, 1995); Aziz dan Sarkanen, 1989; Hergert, 1998; Sidiras dan Koukios, 2004). Kelebihan penggunaan asam organik yaitu bisa digunakan sebagai pemasak sampai 10 kali siklus (Simkhovich *et al.*, 1987). Ada beberapa teknik pemasakan dengan menggunakan pelarut organik, yaitu dengan menggunakan proses *alcell* (etanol), proses *acetocell* (asam asetat), proses *organocell* (metanol) (Muladi *et al.*, 2002). Selain itu terdapat teknik pemasakan pulp *organosolve* dengan menggunakan proses *formacell*. Proses *formacell*. Menurut Nimz dan Schone (1993) merupakan proses pulp yang dihasilkan oleh campuran asam asetat, asam formiat, dan air dengan suhu tertentu. Asam formiat merupakan salah satu pelarut organik yang sering digunakan sebagai larutan pemasak dalam pembuatan pulp. Keunggulan utama asam formiat dibanding dengan pelarut lain adalah proses pembuatan pulp dapat dilakukan pada suhu dan tekanan lebih rendah (Muurinen, 2000). Proses pembuatan pulp secara *formacell* memiliki keunggulan yaitu rendemen pulp tinggi, pendauran lindi hitam dapat dilakukan dengan mudah, juga diperoleh hasil samping (*by product*) berupa lignin dan furfural dengan kemurnian yang relatif tinggi (Aziz dan Sarkanen, 1989; Delmas, 2004). Pulping organik untuk bahan non kayu telah dilakukan terhadap kulit kayu (Ligero *et al.* 2005), ampas tebu (Tu *et al.* 2008), jute kulit pohon (Sahin dan Young, 2008), tongkol cardoon (*Cynara cardunculus*) (Ligero *et al.* 2007), dan jerami gandum (*Triticum vulgare* CV. Horoshiri) (Pan dan Sano, 1999). Lignoselulosa terdelignifikasi dengan tekanan rendah dan campuran asam asetat (50% – 95%), asam formiat (< 40%), air (<50%), dan suhu antara 130°C - 190°C dengan rasio pelarut dan kayu dari 1:1 sampai 12:1 menghasilkan nilai Kappa number yang rendah dan kekuatan pulp meningkat pada proses *formacell* dengan bahan baku kayu (Nimz dan Schone, 1993) . Keunggulan proses ini yaitu rendemen yang tinggi, kadar lignin sisa rendah, tinggi kecerahan dan kekuatan yang baik dapat diproduksi (Shatalov dan Pereira, 2004; Yawalata dan Paszner, 2004; Aziz dan Sarkanen, 1989; Poujoozi *et al.*, 2004; Muurinen, 2000; Lavarack *et al.*, 2005.; López *et al.*, 2006.; Rodríguez dan Jiménez, 2008).

Faktor yang mempengaruhi keberhasilan pulping acetosolv adalah rasio pelarut dengan air, rasio antara jumlah pelarut pemasak dengan bahan yang akan dimasak, suhu



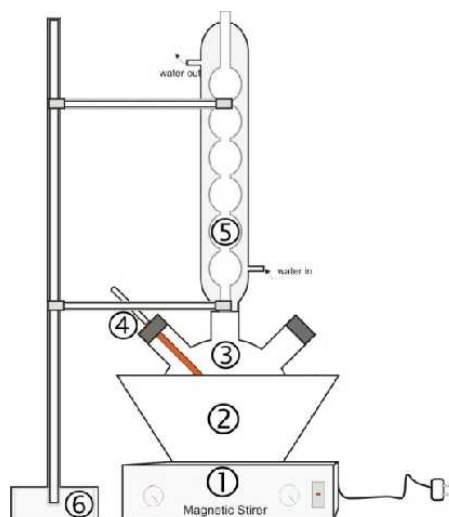
pemasakan, dan lama pemasakan (Ibrahim *et al.*, 2004; Dominggus dan Lazslio, 2004; Goncalves *et al.*, 2005). Untuk mempercepat proses delignifikasi perlu dilakukan penambahan katalisator. Katalisator asam yang dapat digunakan adalah HCl dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Ibrahin *et al.*, 2004; Jahan *et al.*, 2006). Delmas (2004) menyatakan bahwa penggunaan asam formiat:asam asetat:air 20:60:20 dengan suhu pemasakan 107°C selama 3 jam dengan rasio larutan pemasak dan jerami padi 12:1 menghasilkan pulp dengan indeks tarik sebesar 4,38 mNm<sup>2</sup>/g dan indeks sobek 2,52 kPa<sup>2</sup>/g. Konsentrasi pelarut organik yang semakin tinggi akan menurunkan rendemen, hemiselulosa, bilangan kappa dan lignin (Jahan *et al.*, 2006). Casey (1980) menjelaskan semakin tinggi konsentrasi larutan pemasak cenderung menurunkan ketahanan sobek, ketahanan retak, dan panjang putus.

Tujuan dari penelitian ini untuk mengetahui pengaruh perbandingan asam asetat:asam formiat terhadap sifat kimia dan serat pulp TKKS

## BAHAN DAN METODE

### Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian adalah tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dari PTPN (Persero) VII Unit Usaha Bekri Lampung Tengah. Bahan kimia yang digunakan asam asetat glacial (Merck), asam formiat (Bratachem), HCl (Merck), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) dan aquades. Alat yang digunakan adalah pemasak pulp menggunakan Erlenmeyer Pyrex 5.000 ml, hotplate (Polyscience), pendingin balik, timbangan digital 4 digit (Ohaus), tanur, oven, ruang asam dan alat-alat gelas analisis uji kimia.



Gambar 1. Proses produksi pulp TKKS (1. Hot plate/pemanas, 2. Panci pemasak, 3. Labu leher tiga, 4. Termometer, 5. Kondensor/pendingin balik, 6. Statif).

## Metode Penelitian

Percobaan dilakukan dengan satu faktor dengan tiga ulangan. Faktor pertama yaitu perbandingan asam asetat: asam formiat yaitu (K1): 100: 0, (K2) 90:10, (K3) 85:15, (K4) 80:20, (K5) 75:25, dan (K6) 70:30. Data dianalisis secara deskriptif dengan menggunakan nilai rata dan diukur standar deviasinya.

## Pelaksanaan Penelitian

Berat bahan baku yang digunakan dalam setiap kali pemasakan dalam penelitian ini yaitu 100 gram TKKS dan larutan pemasak 1500 ml sesuai konsentrasi perlakuan. Perlakuan yaitu perbandingan asam asetat:asam formiat. Sebanyak 100 gram bahan baku dimasukkan ke dalam erlenmeyer 5.000 ml, direndam dengan asam asetat :asam formiat dan diberi katalis HCl sebesar 0,5% selama 1 jam dengan perbandingan 1:15, kemudian direndam dan dimasak dengan suhu pemasakan 130°C dengan tekanan yang terjadi pada suhu tersebut dan lama pemasakan dua jam. Setelah itu dilakukan penyaringan dan pencucian dengan air mengalir yang bersuhu ruang sampai netral atau hingga jernihnya air hasil pencucian. Pulp basah hasil pencucian kemudian dikeringkan pada suhu kamar sehingga diperoleh pulp kering.

## Pengamatan

Pulp *formacell* yang diperoleh diuji rendemen dan sifat kimianya. Sifat kimia yang diuji untuk masing-masing pulp yaitu rendemen, selulosa, hemiselulosa, dan lignin metode Chesson (Datta , 1981).

## Rendemen

Pulp hasil pemasakan ditimbang dalam keadaan basah (A gram), kemudian diambil contoh pulp sebanyak B gram dan dikeringkan dalam oven pada suhu 102°C sampai dicapai bobot konstan (C gram). Rendemen dihitung dengan rumus:

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{C/B \times A}{\text{bobot TKKS kering}} \times 100 \% \quad (2)$$

### **Analisis selulosa, hemiselulosa, dan lignin**

Sebanyak 1 gram sampel dimasukkan dalam gelas beker dan ditambah aquades 150 ml. Panaskan selama 2 jam di dalam penangas suhu 100°C. Saring dan cuci dengan aquades sampai volume filtrat 300 ml. Residu dikeringkan pada oven bersuhu 105°C hingga beratnya konstan (a). Residu kering (a) dimasukkan dalam erlenmeyer 250 ml ditambah 150 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, di panaskan pada penangas air 100°C selama 1 jam. Disaring dan residu dicuci dengan aquades sampai volume filtrat 300 ml. Residu dikeringkan hingga beratnya konstan dan ditimbang (b). Selanjutnya residu kering (b) dimasukkan lagi ke dalam erlenmeyer 250 ml dan ditambahkan 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%. Diredam, selama 4 jam pada suhu kamar kemudian ditambahkan 150 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N (untuk pengenceran), dipanaskan pada penangas air suhu 100°C selama 2 jam. Dilakukan penyaringan dan dicuci dengan aquades hingga volume filtrat 400 ml. Residu dikeringkan hingga beratnya konstan dan di timbang (c). Residu (c) tersebut kemudian diabukan selama 6 jam (600°C). Kadar lignoselulosa dapat dihitung dengan rumus :

$$\text{Kadar Hemiselulosa} = \frac{a - b}{\text{Berat sampel}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Kadar Selulosa} = \frac{b - c}{\text{Berat sampel}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Kadar Lignin} = \frac{c - \text{berat abu}}{\text{Berat sampel}} \times 100\% \quad (5)$$

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Selulosa**

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai selulosa pulp yang dihasilkan berkisar 64,63% sampai 75,9% (Gambar 2). Penggunaan asam formiat, asam asetat, dan air (30:50:20) dengan lama pemasakan 90 menit menghasilkan selulosa 56,87% dengan bahan baku kayu poplar ( Zhuang *et al.*, 2009).



Gambar 2. Pengaruh perbandingan asam asetat:asam formiat terhadap kadar selulosa pulp TKKS

Hasil penelitian menunjukkan penggunaan asam formiat yang lebih tinggi dari 10% dapat menurunkan kadar selulosa pulp TKKS. Hal tersebut diduga karena adanya hidrolisis polisakarida secara kimia pada saat proses pemasakannya. Hidrolisis secara kimia dalam pembuatan pulp dengan suasana asam merupakan reaksi degradasi yang paling khas terhadap glikosida-glikosida yang terikat secara glikosidik di-, oligo dan polisakarida. Dengan demikian rantai-rantai panjang selulosa akan menjadi pendek dan senyawa-senyawa hasil degradasi seperti asam-asam hidroksi akan larut saat pencucian sehingga kadar selulosa akan menjadi lebih rendah (Fengel dan Wegener, 1995). Menurut Wanrosli *et al.* (2007), tingginya konsentrasi asam formiat tidak hanya melarutkan lignin ke dalam pelarut organik, tetapi selulosa juga turut terdegradasi.

### Hemiselulosa

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai rata-rata hemiselulosa yang dihasilkan pada penelitian ini berkisar antara 2,71% sampai 11,44% (Gambar 3 Jahan *et al.* (2006) melaporkan bahwa penggunaan asam formiat dan lama pemasakan 2 jam diperoleh hasil hemiselulosa berkisar 7,8%. Konsentrasi asam formiat yang tinggi dapat menyebabkan penurunan kadar hemiselulosa (Wanrosli *et al.*, 2007) karena degradasi yang dialami oleh hemiselulosa.



Gambar 3. Pengaruh perbandingan asam asetat:asam formiat terhadap kadar hemiselulosa pulp TKKS

Konsentrasi asam formiat lebih besar 10% dapat menurunkan kadar hemiselulosa yang dihasilkan. Hal ini diduga karena sifat hemiselulosa merupakan senyawa yang bersifat amorf dan mudah terdegradasi dengan larutan asam. Hemiselulosa terikat dengan polisakarida, protein dan lignin dan lebih mudah larut dibandingkan dengan selulosa (Anindyawati, 2009). Senyawa polisakarida seperti selulosa dan hemiselulosa terdapat ikatan glikosida yang menghubungkan rantai-rantai senyawa tersebut. Ikatan glikosida mudah sekali dihidrolisis oleh asam melalui reaksi kimia dan keadaan ini dipercepat dengan adanya pemanasan (Clark, 1985). Hemiselulosa akan mengalami reaksi oksidasi dan degradasi terlebih dahulu daripada selulosa, karena rantai molekul hemiselulosa lebih pendek dan bercabang. Hemiselulosa tidak larut dalam air tapi larut dalam larutan alkali encer dan lebih mudah dihidrolisa oleh asam daripada selulosa (Fengel dan Wenger, 1995).

### **Lignin**

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai rata-rata lignin yang dihasilkan pada penelitian ini berkisar antara 0,811% sampai 4,055% (Gambar 4) .



Gambar 4. Pengaruh perbandingan asam asetat:asam formiat terhadap kadar lignin pulp TKKS

Penurunan lignin pada proses pemasakan pulp TKKS diduga karena adanya proses delignifikasi pada saat pemasakan. Delignifikasi adalah proses pemecahan lignin menjadi lebih sederhana. Proses delignifikasi asam disebabkan oleh hidrolisis ikatan eter -aril (Gierer, 1980, Ljunggren, 1980). Penggunaan asam formiat kurang dari 10% dan lama pemasakan kurang dari 1,5 jam menyebabkan lignin masih tinggi. Hal ini diduga karena proses delignifikasi masih belum terjadi pada saat pemasakan. Zulfansyah *et al.*, 2011, melaporkan bahwa kadar lignin pulp pelepah sawit yang dihasilkan dengan pemasakan menggunakan larutan asam formiat cenderung berkurang dengan bertambahnya lama pemasakan pada setiap konsentrasi asam formiat yang digunakan. Hasil penelitian Zulfansyah *et al.* (2011) memperlihatkan kadar lignin setelah pemasakan menggunakan asam formiat dan lama pemasakan 1 jam – 3 jam diperoleh kadar lignin pulp TKKS yang dihasilkan sebesar 11,20% - 19,12%. Zhuang *et al.* (2009) menyatakan bahwa asam formiat dan asam asetat dapat mendelignifikasi lignin dikarenakan sifatnya yang asam sehingga dapat mendegradasi lignin dengan baik.

Penurunan lignin kemudian mengalami peningkatan kembali, hal ini diduga karena adanya kondensasi lignin pada pulp. Sebuah model kinetik yang dilakukan yaitu lignin pelarutan diikuti oleh lignin kondensasi (Davis *et al.* 1986, Parajó *et al.* 1995). Hal tersebut terjadi karena pemakaian konsentrasi asam organik yang lebih pekat

cenderung mendorong terjadinya reaksi polimerisasi kembali lignin yang telah larut dalam cairan pemasak, sehingga kadar lignin pulp kembali meningkat (Parajo *et al.*, 1993; Muurinen, 2000). Kadar lignin yang tinggi hasil pemasakan pulp diduga akibat terjadinya proses kondensasi sehingga lignin mengendap pada permukaan pulp sehingga warna menjadi lebih gelap (Zuidar, 2007) Proses kondensasi terbentuk dengan penggabungan rantai-rantai karbon yang membentuk rantai lebih panjang, dimana senyawa yang terbentuk merupakan zat antara ion karbonium (Fengel dan Wegener, 1995).

### Rendemen Pulp

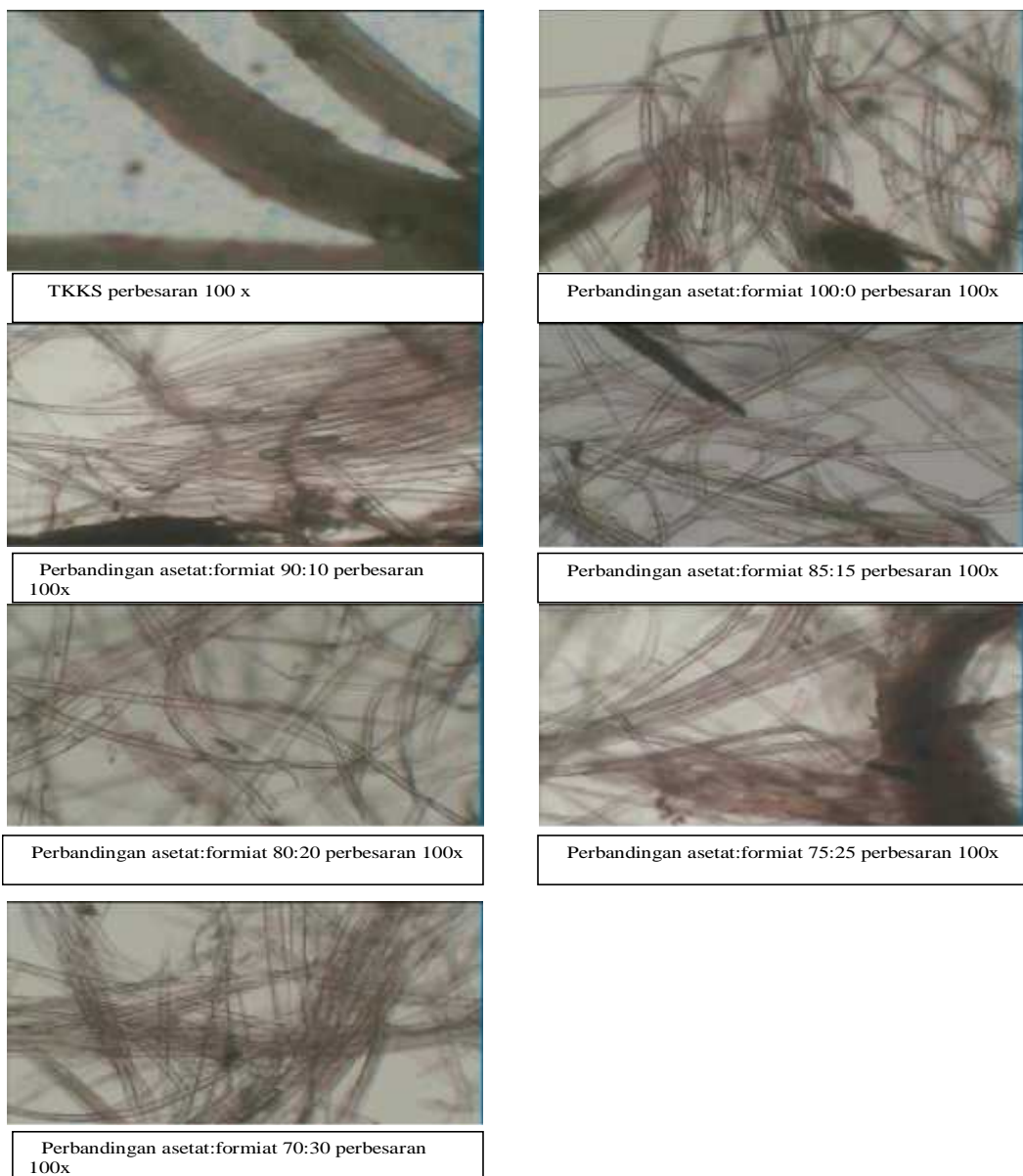
Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai rata-rata rendemen yang dihasilkan pada penelitian ini berkisar antara 27,05% sampai 41,02% . Peningkatan jumlah asam formiat adapat menurunkan rendemen (Gambar 5).



Gambar 4. Pengaruh perbandingan asam asetat:asam formiat terhadap rendemen pulp TKKS

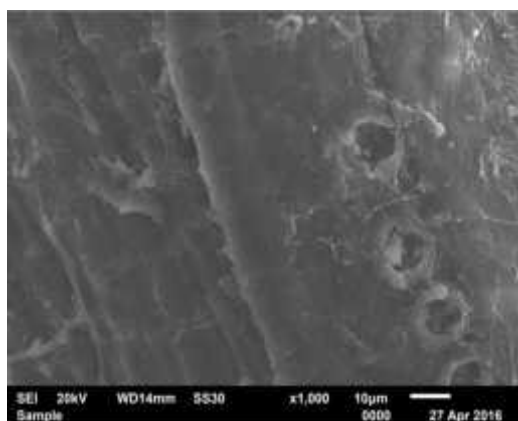
Hal ini diduga karena pemasakan dengan larutan asam memiliki sifat reaktif, sehingga dapat memutuskan ikatan kompleks lignin-polisakarida yang mengakibatkan semakin rendahnya rendemen pulp yang dihasilkan karena penurunan kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin. Menurut Wardoyo (2001) menyatakan bahwa peningkatan konsentrasi bahan kima cenderung menurunkan rendemen total pulp. Hal tersebut terjadi karena dengan konsentrasi yang semakin tinggi maka jumlah lignin yang

terdegradasi semakin banyak dan terjadi juga peningkatan degradasi komponen kayu yang lain seperti selulosa dan zat ekstraktif kayu. Hasil gambar 5 menunjukkan bahwa terjadi perubahan struktur serat menjadi lebih kecil pada proses pulping.

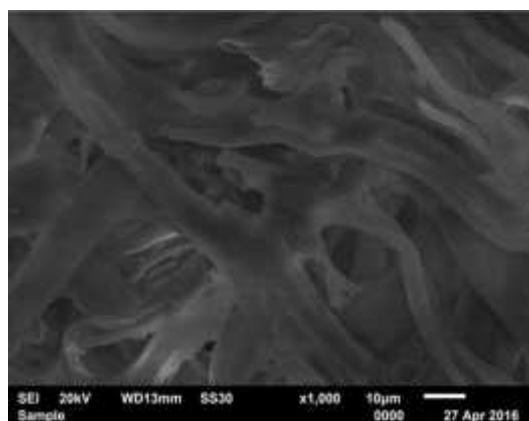


Gambar 5. Pengaruh perbandingan asam asetat:asam formiat terhadap serat TKKS





TKKS (SEM perbesaran 1000x)



Perlakuan perbandingan asam asetat:formiat 85:15 (perbesaran SEM 1000x)

**Gambar 6.** Hasil analisis SEM TKKS sebelum dan sesudah di pulping (perbesaran 1000x)

Hasil analisis menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dengan perbesaran 1000x menunjukkan adanya perubahan dari bentuk kristalin dan diameter vessel yang besar menjadi bentuk yang tidak beraturan dan bulatan hitam yang menunjukkan adanya silika mulai menghilang. Law *et al* (2007) melaporkan bahwa hasil uji SEM menunjukkan bahwa serat TKKS memiliki vaskular dan serat yang panjang dengan diameter yang besar.

## KESIMPULAN DAN SARAN

### Kesimpulan

Hasil penelitian dapat diambil kesimpulan yaitu peningkatan jumlah asam formiat yang aaditambahkan adapat menurunkan kadar selulosa, hemiselulosa, lignin dan rendemen pulp TKKS. Hasil penelitian terbaik pada perlakuan perbandingan asam asetat:asam formiat 85:15 yang menghasilkan kadar selulosa 73,75%, hemiselulosa 7,78%, kadar lignin 1,61% dan rendemen sebesar 32,57%.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anindyawati, T., (2009), Prospek enzim dan limbah lignoselulosa untuk produk bioetanol, *Jurnal LIPI*, 44(1), pp. 49-56.
- Aziz, S. and Sarkanen, K., (1989), Organosolv pulping. A review. *Tappi Journal*, 72(3), pp. 169–175.
- Casey, J. P. 1980. Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology, Volume I. *New York : Interscience Publisher Inc*
- Clark J. A., (1985), Pulp Technology and Treatment for Paper, 2nd Ed., Miller Freeman Publications Inc., San Francisco, California, pp. 1-751.
- Darnoko, Guritno, P., Sugiharto, A dan Sugesty, S., (1995), Pembuatan Pulp Dari Tandan Kosong Sawit Dengan Penambahan Surfaktan. *Jurnal Penelitian Kelapa Sawit*. 3(1), pp. 75-87.

- Datta, R., (1981). Acidogenic Fermentation Of Linocellulose Acid Yield Conversion of Components. *Biotechnology and Bioengineering*, 23 (9), pp 2167-2170.
- Davis, J.L.; Young, R.A.; Deodhar, S.S, (1986), Organic Acid Pulping of Wood. III. Acetic Acid Pulping of Spruce, *Mokuzai Gakkaishi*, 32 (11), pp. 905-914.
- Delmas, M. (2004), Valorisation Of Cereal Straws Through Selective Separation Of Cellulose, Lignins Dan Hemicelluloses. University of Toulouse, National Polytechnic Institute, Department of Chemistry. Pp 1 - 8 hlm..
- Dominggus, Y dan Laszio, P., (2004), Anionic Effect in High Concentration Alcohol Organosolv Pulping. *Holzforchung*, 58 (1), pp. 1-6.
- Fengel, D. dan G. Wegener. (1995). Kayu : Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi. Diterjemahkan oleh Hardjonosastro Hamidjojo. Universitas Gajah Mada Press. Yogyakarta. Pp. 1-729.
- Gierer, J., (1980), Chemical Aspects of Kraft Pulping. *Wood Science Technology*, 14, pp. 241-266.
- Goncalves, A. R., Denise, D., Moriya, R and Oliveria, L. R. M., (2005), Pulping of Sugarcane Bagasse and Straw and Biobleaching of The Pulps: Conditions Parameters and Recycling of Enzymes. *Appita Conference*, Auckland, 16-19 May.
- Hambali, E, dkk. (2008). *Teknologi Bioenergi*. Cetakan Kedua. Jakarta: AgroMedia Pusaka.
- Hergert, H.L., (1998), Developments in organosolv pulping. An overview. *In: Environmental Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Eds. R.A. Young, M. Akhtar. Wiley, New York. pp. 5-67.
- Ibrahim, M., Sarwar, M.J dan Ali, H., (2004), Effect of inorganic acid catalyst on the Acetosolv pulping of maize stalk. *Journal Cellulose Chemistry dan Technology*, 38 (2), pp. 87-94.
- Jahan, M., Sarwar; Lee, Z.Z and Jin, Y., (2006), Organic Acid Pulping of Rice Straw, Part-I: Cooking, *Turkish Journal of Agricultural Forestry*, 30(3), pp. 231-239.
- Jiménez, L., Pérez, A., De La Torre, M.J., Moral, A. and Serrano, L., (2007), Characterization of Vine Shoots, Cotton Stalks, *Leucaenaleucocephala* and *Chamaecytisus proliferus*, and of Their Ethylenglicol Pulps. *Bioresource Technology*, 98 (8), pp. 3487-3490.
- Lavarack, B.P., Rainey, T.J., Falzon, K.L. and Bullock, G.E., (2005), A Preliminary Assessment of Aqueous Ethanol Pulping of Bagasse: The Ecopulp Process. *International Sugar Journal*, 107, pp. 611-615.
- Lam , H.Q., Bigot, Y.L, Delmas, M , and Avignon, G (2001). Formic acid pulping of rice straw. *Industrial Crops and Products* 14, pp 65-71
- Law, K.N., Daud W. R. W, Ghazali A., (2007), Morphological and Chemical Nature of Fiber Strands of Oil Palm Empty-Fruit-Bunch (OPEFB), *Bioresource Technology*, 2(3), pp. 351-362.
- Ljunggren, S., (1980), The Significance of Aryl Ether Cleavage in Kraft Delignification of Softwood. *Sven Papperstidn*, 83(13): 363-369.
- Ligero, P.; Villaverde, J.J.; Vega, A.; Bao, M., (2007), Acetosolv delignification of depithed cardoon (*Cynara cardunculus* ) stalks. *Industrial Crops and Products*, 27, pp. 294-300.
- Ligero, P.; Vega, A.; Bao, M., (2005), Acetosolv delignification of *Miscanthus sinensis* bark – Influence of process variables. *Industrial Crops and Products*, 21, pp. 235-240.

- Muladi, S., E.T. Arung., N.M. Nimz, dan O.Faix. (2002). Organosolv pulping and bleaching of pulp with ozone. Lembaga Penelitian Universitas Mulawarman Samarinda
- Muurinen, E. (2000). Organosolv Pulping (A review and distillation study related to peroxyacid pulping). Fakultas Teknologi Universitas Oulu. *Linnanmaa*. Pp. 1-314.
- Nimz, H.H. and Schoen, M., (1993), Non Waste Pulping and Bleaching with Acetic Acid. *ISWPC Proceeding*, Beijing, pp.258 – 265.
- Pan, XJ.; Sano, Y., (1999), Acetic Acid Pulping Of Wheat Straw Under Atmospheric Pressure. *Journal Wood Science*, 45, pp. 319-325.
- Paorjoozi, M, Rovsshadeh, J,M and Ardeh, S.N., (2004), Bleachibility of Rice Straw Organosolv Pulp. *Iranian Polymer Journal*. 13(4): 275-280.
- Parajo, J.C., Alonso, J.L., Vazquez, D and Santos, V., (1993), Optimization of Catalyzed Acetosolv Fractionation Of Pine. *Holzforchung*, 4, pp. 188 - 196.
- Parajó, J.C.; Alonso, J.L.; Santos, V., (1995), Kinetics of Catalyzed Organosolv Processing of Pine Wood, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, pp. 4333-4342.
- Rodríguez, A. and Jiménez, L., (2008), Pulping with Organic Solvents Others than Alcohols. *Afinidad*, 65(535), pp. 188–196.
- Sahin, H.T. and Young, R.A. (2008). Auto-Catalyzed Acetic Acid Pulping Of Jute, *Industrial Crops and Products*., 28(1):24-28.
- Shatalov, A.A. and Pereira, H., (2004), *Arundo donax* L. Reed: New Perspectives For Pulping And Bleaching. Part 3. Ethanol Reinforced Alkaline Pulping. *Tappi Journal*, 3(2): 27–31.
- Sidiras, D. and Koukios, E., (2004), Simulation of Acid-Catalysed Organosolv Fractionation of Wheat Straw. *Bioresource technology*, 94(1), pp. 91-98..
- Simanjuntak, H. M. (1994). Mempelajari Pengaruh Komposisi Larutan Pemasak dan Suhu Pemasakan pada Pengolahan Pulp Acetosolv Kayu Eucalyptus Deglupta. Skripsi Fakultas Teknologi Pertanian IPB. Bogor. 76 hlm.
- Simkhovich, B.S., Zilbergleit, M.A and V.M Reznikov, V.M., (1987). Papermaking Properties of Acetic Acid Pulp from Hardwoods. *Bum Prom* 7:25-26.
- Tu, Q.; Fu, S.; Zhan, H.; Chai, X.; Lucia, L.A. (2008). Kinetic Modeling Of Formic Acid Pulping of Bagasse, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (9), pp. 3097–3101.
- Wanrosli, W.D., Zainuddin, Z., Law, K.N and Asro, R., (2007), Pulp from Oil Palm Fronds by Chemical Process. *Industrial Crop and Products*, 25, pp. 89-94.
- Wardoyo, A., (2001), Pengaruh Penggunaan Bahan Kimia dalam Pelunakan Serpih Terhadap Sifat Pulp Kimia *Acacia mangium Willd*. Skripsi. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Yawalata, D. and Paszner, L., (2004), Anionic Effect In High Concentration Alcohol Organosolv Pulping. *Holzforchung*, 58(1), pp. 1–6.
- Zuidar, A.S., (2007), Pengaruh Konsentrasi Larutan Pemasak Dan Nisbahnya Dengan Bobot Bagase Terhadap Rendemen Dan Sifat Fisik Pulp Bagase (Acetosolve). *Agritek Institut Pertanian Malang*. 15 (3), pp. 652-657.

- Zhuang, J., L. Lin., J Liu., X. Lou., C. Pang., and P. Ouyang. (2009). Preparation of Xylose And Kraft Pulp From Poplar Based On Formic/Acetic Acid/Water system hydrolysis. *Bioresources*. 4(3): 1147 – 1157.
- Zulfansyah, M.I. Fermi., S.Z. Amraini., H. Rionaldi., dan M.S. Utami. (2011). Pengaruh Kondisi Proses Terhadap Yield Dan Kadar Lignin Pulp Dari Pelepah Kelapa Sawit Dengan Proses Asam Formiat. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*. 9(1): 12 – 19

**Lampiran 2. Draft untuk jurnal di Reaktor, Undip (jurnal terakreditasi) dalam tahap revisi**

**OPTIMASI PRODUKSI PULP *FORMACELL* DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT (TKKS) DENGAN METODE PERMUKAAN RESPON (The Optimization Of Formacell Pulp Production From Empty Oil-Palm Bunches (EOPB) Using Response Surface Methodology)**

**ABSTRACT**

Empty oil-palm bunches (EOPB) contains more enough cellulose so that it can be made as an alternative pulp production. One of the process of pulp production which friendly environment is by using acetate acid and formic acid called by formacell process. The aims of the research is to got optimization models of formic acid concentration, HCl concentration and cooking duration for the EFB pulp production. The optimum result of the EOPB pulp production were 75% of cellulose, 8% of hemiselulosa, 10% of lignin, and 80% of yield with the optimum concentration 20% of formic acid, 0,5% of HCl, and 2 hour of cooking duration.

**Keyword** : pulp *formacell*, EFB, RSM.

**ABSTRAK**

Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) mengandung kadar selulosa yang cukup tinggi sehingga dapat dijadikan sebagai bahan baku alternatif produksi pulp. Salah satu proses produksi pulp ramah lingkungan yaitu dengan menggunakan campuran pelarut asam asetat dan asam formiat sebagai bahan pemasak yang disebut proses *formacell*. Tujuan dari penelitian ini untuk mendapatkan model optimasi dari konsentrasi asam formiat, konsentrasi HCl dan lama pemasakan untuk produksi pulp TKKS. Konsentrasi pemasakan optimum terjadi pada konsentrasi asam formiat 20%, konsentrasi HCl 0,5%, dan lama pemasakan selama 2 jam dengan hasil optimum untuk produksi pulp TKKS yaitu 75 % selulosa, 8 % hemiselulosa, 10% lignin, dan 80% rendemen.

**Kata kunci**: pulp *formacell*, TKKS, RSM.

## PENDAHULUAN

Kayu memberikan kontribusi sampai 90% sebagai bahan baku pulp dan kertas production in this world sehingga hal tersebut sangat berpengaruh terhadap kondisi hutan (Madakadze *et al.*, 1999; Aremu *et al.*, 2015). Residu pertanian merupakan alternatif penting untuk pengganti kayu sebagai bahan baku pada industri pulp dan kertas (Lam *et al.*, 2001; Jimenez *et al.*, 2006). Salah satu residu pertanian yang keberadaannya cukup berlimpah adalah Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS). TKKS memiliki kadar selulosa 50%, lignin 16% dan hemiselulosa 19,6% (Law *et al.* 2007), serta panjang serat rata-rata bagian pangkal 1,2 mm, diameter serat 15 mikrometer, tebal dinding 3,49 mikrometer dan bilangan Runkel 0,87 (Darnoko *et al.*, 1995), sehingga TKKS berpotensi untuk dijadikan alternatif pembuatan pulp non kayu pengganti pulp kayu. Susanto *et al.* (1999) menyatakan bahwa TKKS dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku bagi produk-produk yang berbasis selulosa seperti pulp dan kertas.

Proses pulp merupakan suatu cara untuk memisahkan serat dari komponen lainnya. Proses produksi pulp masih dapat menimbulkan dampak yang kurang baik untuk lingkungan. Salah satu proses pengolahan pulp yang ramah lingkungan adalah menggunakan pelarut organik sebagai larutan pemasak seperti asam asetat dan formiat yang dikenal sebagai proses formacell. Kelebihan penggunaan asam organik yaitu bisa digunakan sebagai pemasak sampai 10 kali siklus (Simkhovich *et al.*, 1987). Proses pulping menggunakan asam seperti proses secara acetosolve, formacell dan milox telah dikembangkan (Li *et al.*, 2012; Pan *et al.*, 2006; de la Torre *et al.*, 2013; Fang dan Sixta, 2015) yang memiliki potensi yang unggul dalam proses pemurnian dan biaya, selain itu kertas yang dihasilkan berkualitas tinggi (Aziz dan Sarkanen, 1989; Hergert, 1998; Sidiras dan Koukios, 2004; ). Pulping organik untuk bahan non kayu telah dilakukan terhadap ampas tebu (Tu *et al.* 2008), jute kulit pohon (Sahin dan Young, 2008), tongkol cardoon (*Cynara cardunculus*) (Ligero *et al.* 2007), kulit kayu (Ligero *et al.* 2005), dan jerami gandum (*Triticum vulgare* CV. Horoshiri) (Pan dan Sano, 1999). Nimz dan Schone (1993) melakukan proses formacell pada kayu, dimana lignoselulosa terdelignifikasi dengan tekanan rendah dan campuran asam asetat (50% – 95%), asam formiat (< 40%), air (<50%), dan suhu antara 130°C - 190°C dengan rasio pelarut dan

kayu dari 1:1 sampai 12:1 menghasilkan nilai Kappa number yang rendah dan kekuatan pulp meningkat. Proses formacell sudah diterapkan dengan bahan baku birch (Zhou *et al.*, 2012), bagas tebu (Zhao dan Liu, 2012), tongkol jagung (Zhang *et al.*, 2010)

Keunggulan proses ini yaitu rendemen yang tinggi, kadar lignin sisa rendah, tinggi kecerahan dan kekuatan yang baik dapat diproduksi (Shatalov dan Pereira, 2004; Yawalata dan Paszner, 2004; Aziz dan Sarkanen, 1989; Poojoozi *et al.*, 2004; Muurinen, 2000; Lavarack *et al.*, 2005.; López *et al.*, 2006.; Rodríguez dan Jiménez, 2008). Selain itu, produk sampingan yang berharga termasuk hemiselulosa dan lignin bebas sulfur fragmen. Ini berguna untuk produksi perekat berbasis lignin dan produk lainnya karena kemurnian tinggi, berat molekul rendah, dan reagen organik mudah dipulihkan.

Faktor yang mempengaruhi keberhasilan pulping secara organik adalah rasio pelarut dengan air, rasio antara jumlah pelarut pemasak dengan bahan yang akan dimasak, suhu pemasakan, dan lama pemasakan (Ibrahim *et al.*, 2004; Domingus dan Lazslio, 2004; Goncalves *et al.*, 2005; Lam *et al.*, 2001). Untuk mempercepat proses delignifikasi perlu dilakukan penambahan katalisator. Katalisator asam yang dapat digunakan adalah HCl dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Ibrahim *et al.*, 2004; Jahan *et al.*, 2006). Katalis berfungsi untuk mengurangi suhu pemasakan dan mempercepat proses pemasakan. Faktor yang berpengaruh adalah jenis katalis asam dan konsentrasi (Ligero *et al.*, 2004; Ibrahim *et al.*, 2004). Kayu tidak dapat dilakukan proses pemasakan dengan asam asetat dengan suhu dibawah 200°C tanpa penambahan katalis asam.

Domingus dan Lazslio (2004) menyatakan bahwa dengan penambahan konsentrasi katalis berupa HCl 1% proses pulping dapat dilakukan pada suhu 108°C dengan tekanan 1 atm dibandingkan tanpa penggunaan katalis dimana suhu pulping dapat mencapai 170°C. Penambahan konsentrasi katalis menyebabkan penghancuran polisakarida dan proses kondensasi lignin yang cepat. Hasil penelitian Goncalves *et al.* (2005) menunjukkan bahwa rasio pelarut 1:14 (w/v) dengan suhu pulping 110°C, dan lama pemasakan selama 2 jam dengan katalis HCl memberi hasil yang baik pada pulp. Ibrahim *et al.* (2004) dan Jahan *et al.* (2006) menyatakan bahwa penggunaan katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebanyak 0,5% akan mempercepat proses delignifikasi pulp. Vila *et al.* (2000) melaporkan penggunaan HCl pada asam asetat menghasilkan rendemen mencapai 50%

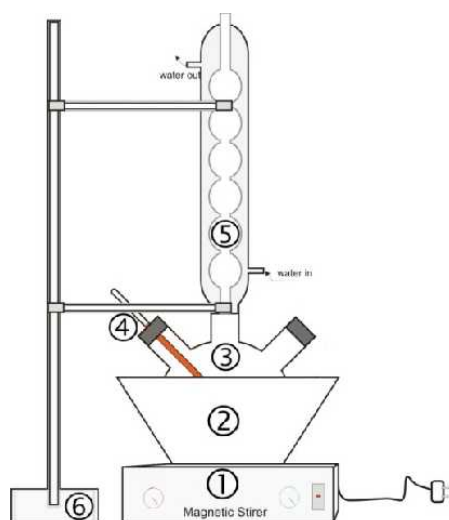
dengan kadar selulosa mencapai 81,4%, lignin 5,8% dan bilangan Kappa 25 sedangkan Pan dan Sano (2005) menyatakan bahwa adanya katalis  $H_2SO_4$  mampu mengurangi xilosa pada jerami gandum sebesar 60%.

Salah satu metode optimasi kondisi proses adalah Response Surface Methodology (RSM) (Rao *et al.*, 2002; Nogales *et al.* 2005; Linder *et al.*, 2005). RSM dapat digunakan untuk mempelajari hubungan antara respons dengan beberapa faktor yang berpengaruh. Kelebihan RSM yaitu dapat digunakan untuk analisis dan pemodelan dari suatu permasalahan dengan satu atau lebih perlakuan dalam penelitian (Montgomery, 2001; Bas dan Boyaci, 2007; Raissi dan Farsani, 2009). Menurut Radojkovic *et al.* (2012), RSM adalah kumpulan statistik dan matematika teknik yang berguna untuk mengembangkan, meningkatkan, dan mengoptimalkan proses, yang mana respon dipengaruhi oleh beberapa faktor (variabel independen) dan mendapatkan model hubungan antara variabel bebas dan respon serta mendapatkan kondisi proses yang menghasilkan respon terbaik. Tujuan dari penelitian ini untuk mendapatkan model optimasi dari konsentrasi asam formiat, konsentrasi HCl dan lama pemasakan untuk produksi pulp TKKS

## **BAHAN DAN METODE**

### **Bahan dan Alat**

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian adalah tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dari PTPN (Persero) VII Unit Usaha Bekri Lampung Tengah. Bahan kimia yang digunakan asam asetat glacial (Merck), asam formiat (Bratachem), HCl (Merck),  $H_2SO_4$  (Merck) dan aquades. Alat yang digunakan adalah pemasak pulp menggunakan Erlenmeyer Pyrex 5.000 ml, hotplate (Polyscience), pendingin balik, timbangan digital 4 digit (Ohaus), tanur, oven, ruang asam dan alat-alat gelas analisis uji kimia.



Gambar 1. Proses produksi pulp TKKS (1. Hot plate/pemanas, 2. Panci pemasak, 3. Labu leher tiga, 4. Termometer, 5. Kondensor/pendingin balik, 6. Statif).

Penelitian dilakukan untuk menentukan nilai optimum pada proses pulp dari TKKS dengan mengoptimasi konsentrasi asam formiat, konsentrasi HCl, dan lama pemasakan. Metode yang digunakan yaitu metode permukaan respon (*Response Surface Methode*) (Box dan Diaper, 1987). Pada percobaan pembuatan model kuadratik dengan 3 variabel bebas dilakukan dengan rancangan komposit terpusat (*Central Composite Design*) menggunakan  $\alpha = 1,68$ , merupakan  $2^{k/4}$  dimana k merupakan banyaknya variabel yang dicobakan. Percobaan disusun dalam bentuk  $2^3$  faktorial dengan tiga variabel bebas yang dicobakan yaitu (1) konsentrasi formiat ( $X_1$ ) terdiri dari: 3,2; 10; 20; 30 dan 36,8% (v/v), (2) konsentrasi HCL ( $X_2$ ) terdiri dari: 0,08; 0,25; 0,5; 0,75 dan 0,92% (v/v) (3) lama pemasakan ( $X_3$ ) terdiri dari: 0,32; 1; 2; 3 dan 3,68 jam. Rancangan disajikan pada Tabel 1 dan 2.

Model persamaan kondisi optimum dengan desain faktorial  $2^3$  untuk kadar selulosa adalah:

$$Y = S_0 + S_1X_1 + S_2X_2 + S_3X_3 + S_{12}X_1X_2 + S_{13}X_1X_3 + S_{23}X_2X_3 + S_{11}X_1^2 + S_{22}X_2^2 + S_{33}X_3^2 \quad (1)$$

Pengolahan data menggunakan perangkat lunak Minitab versi 15 untuk mendapatkan bentuk permukaan respon dan plot kontur serta analisis keragaman dari respon .

Tabel 1. Faktor, kode, dan taraf kode pada proses pembuatan pulp dari TKKS

No.	Faktor	Kode	Taraf kode				
			-	Rendah	Tengah	Tinggi	
			-1,68	-1	0	1	+1,68
1	Asam formiat (%)	X1	3,2	10	20	30	36,8
2	HCl (%)	X2	0,08	0,25	0,5	0,75	0,92
3	Lama pemasakan (jam)	X3	0,32	1	2	3	3,68



Tabel 2. Rancangan percobaan proses produksi pulp TKKS

Run	Asam formiat	HCl	Lama pemasakan	Parameter uji
1	-1	-1	-1	
2	1	-1	-1	
3	-1	1	-1	
4	1	1	-1	
5	-1	-1	1	
6	1	-1	1	
7	-1	1	1	
8	1	1	1	
9	0	0	0	
10	0	0	0	
11	0	0	0	
12	0	0	0	
13	0	0	0	
14	0	0	0	
15	-1,68	0	0	
16	1,68	0	0	
17	0	-1,68	0	
18	0	1,68	0	
19	0	0	-1,68	
20	0	0	1,68	

Berat bahan baku yang digunakan dalam setiap kali pemasakan dalam penelitian ini yaitu 100 gram TKKS dan larutan pemasak 1500 ml sesuai konsentrasi perlakuan. Perlakuan yaitu konsentrasi asam formiat, konsentrasi katalisator HCl dan lama pemasakan. Sebanyak 100 gram bahan baku dimasukkan ke dalam erlenmeyer 5.000 ml, direndam dengan asam asetat, asam formiat (3,2; 10; 20; 30 dan 36,8% (v/v) dan katalis HCl (0,08; 0,25; 0,5; 0,75 dan 0,92% v/v) selama 1 jam dengan perbandingan 1:15, kemudian direndam dan dimasak dengan suhu pemasakan 130°C dengan tekanan yang terjadi pada suhu tersebut dan lama pemasakan (0,32; 1; 2; 3 dan 3,68) jam. Setelah itu dilakukan penyaringan dan pencucian dengan air mengalir yang bersuhu ruang sampai netral atau hingga jernihnya air hasil pencucian. Pulp basah hasil pencucian kemudian dikeringkan pada suhu kamar sehingga diperoleh pulp kering.

### Pengamatan

Pulp *formacell* yang diperoleh diuji rendemen dan sifat kimianya. Sifat kimia yang diuji untuk masing-masing pulp yaitu rendemen, selulosa, hemiselulosa, dan lignin metode Chesson (Datta , 1981).

### Rendemen

Pulp hasil pemasakan ditimbang dalam keadaan basah (A gram), kemudian diambil contoh pulp sebanyak B gram dan dikeringkan dalam oven pada suhu 102°C sampai dicapai bobot konstan (C gram). Rendemen dihitung dengan rumus:

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{C/B \times A}{\text{bobot TKKS kering}} \times 100 \% \quad (2)$$

### Analisis selulosa, hemiselulosa, dan lignin

Sebanyak 1 gram sampel dimasukkan dalam gelas beker dan ditambah aquades 150 ml. Panaskan selama 2 jam di dalam penangas suhu 100°C. Saring dan cuci dengan aquades sampai volume filtrat 300 ml. Residu dikeringkan pada oven bersuhu 105°C hingga beratnya konstan (a). Residu kering (a) dimasukkan dalam erlenmeyer 250 ml ditambah 150 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, di panaskan pada penangas air 100°C selama 1 jam. Disaring dan residu dicuci dengan aquades sampai volume filtrat 300 ml. Residu dikeringkan hingga beratnya konstan dan ditimbang (b). Selanjutnya residu kering (b) dimasukkan lagi ke dalam erlenmeyer 250 ml dan ditambahkan 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%. Diredam, selama 4 jam pada suhu kamar kemudian ditambahkan 150 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N (untuk pengenceran), dipanaskan pada penangas air suhu 100°C selama 2 jam. Dilakukan penyaringan dan dicuci dengan aquades hingga volume filtrat 400 ml. Residu dikeringkan hingga beratnya konstan dan di timbang (c). Residu (c) tersebut kemudian diabukan selama 6 jam (600°C). Kadar lignoselulosa dapat dihitung dengan rumus :

$$\text{Kadar Hemiselulosa} = \frac{a - b}{\text{Berat sampel}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Kadar Selulosa} = \frac{b - c}{\text{Berat sampel}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Kadar Lignin} = \frac{c - \text{berat abu}}{\text{Berat sampel}} \times 100\% \quad (5)$$

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Selulosa

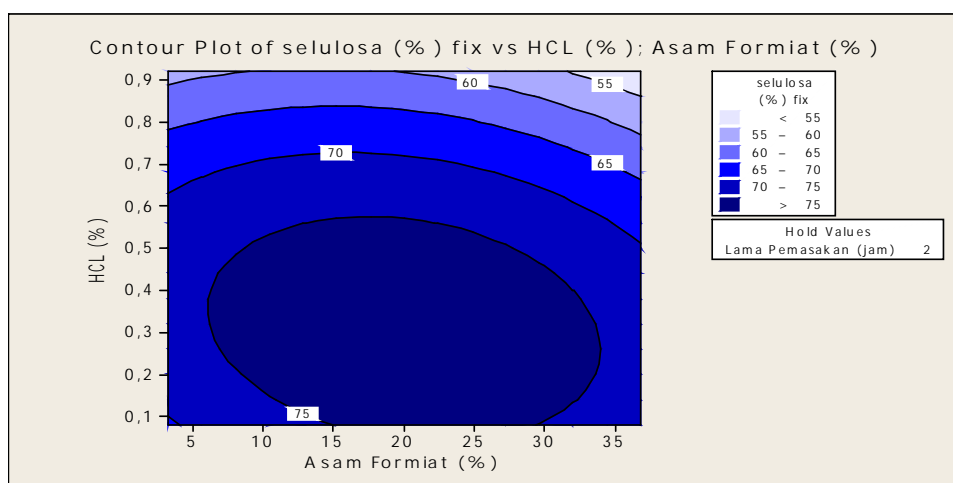
Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa model yang cocok adalah kuadratik ( $p$ -value = 0,020) yaitu lebih kecil daripada level signifikansi 5%. Sedangkan untuk uji kecukupan model (*Lack of Fit*) menunjukkan bahwa model telah sesuai dengan data yang berarti model yang dibuat dapat mewakili data nilai Selulosa dari pulp TKKS. Hasil tersebut ditunjukkan dengan nilai *Lack of Fit* sebesar 0,196 yakni lebih besar dari level signifikansi 5%. Untuk pengujian asumsi kenormalan residual dilakukan dengan uji *Kolmogorov-Smirnov* dimana nilai statistik *Kolmogorov-Smirnov* (KS hitung) adalah 0,105, sementara nilai *Kolmogorov-Smirnov* dari tabel (KS tabel) untuk  $\alpha = 0,05$  dan jumlah pengamatan 20 adalah 0,294 (Tabel Kuantil Uji Statistik *Kolmogorov-Smirnov*). Karena  $KS \text{ hitung} < KS \text{ tabel}$  maka residual dari model yang diperoleh telah terdistribusi normal. Untuk persamaan statistika adalah :

$$\hat{Y} = 64,2554 + 0,6934X_1 + 41,0702X_2 + 1,1666X_3 - 0,0182X_1^2 - 49,3826X_2^2 - 0,5423X_3^2 - 0,3429X_1X_2 + 0,0686X_1X_3 - 1,9307X_2X_3.$$

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai selulosa pulp yang dihasilkan berkisar 63,18% sampai 79,58% dengan rata-rata sebesar 72,87%. Konsentrasi katalisator dan jumlah asam formiat berpengaruh nyata sedangkan untuk lama pemasakan tidak berpengaruh nyata terhadap kadar selulosa. Kondisi optimum diperoleh pada konsentrasi asam formiat dan HCl untuk kadar selulosa berkisar antara konsentrasi 15% sampai 20% untuk asam formiat dan konsentrasi 0,2% sampai 0,5% untuk HCl dan lama pemasakan 2 jam menghasilkan selulosa berkisar 75%.

Hasil penelitian Zhuang *et al.* (2009) menunjukkan bahwa penggunaan asam formiat, asam asetat, dan air (30:50:20) dengan lama pemasakan 90 menit menghasilkan selulosa 56,87% dengan bahan baku kayu poplar. Goncalves *et al.* (2005) melaporkan bahwa rasio pelarut: TKKS 1:14 (w/v) dengan suhu pulping 110°C, dan lama pemasakan selama 2 jam dengan katalisator HCl memberi hasil yang baik pada pulp. Hasil penelitian Yanto (2011) menunjukkan nilai rata-rata selulosa pulp yang dihasilkan berkisar 58,25%–68,12% untuk konsentrasi katalisator HCl 0,125%, 0,25% dan 0,5% dan lama waktu pemasakan 2 sampai 4 jam dimana konsentrasi HCl berpengaruh sangat nyata terhadap kadar selulosa dari ampas tebu dan bambu betung yang dihasilkan. Lama waktu pemasakan dan interaksi antara keduanya tidak berpengaruh nyata terhadap kadar selulosa yang dihasilkan. Gambar 3 menunjukkan bahwa peningkatan asam

formiat lebih besar dari 35% dan konsentrasi HCl lebih besar dari 0,5% dengan lama pemasakan lebih dari 2 jam dapat menurunkan kadar selulosa sebesar 20%. Hal tersebut diduga karena adanya hidrolisis polisakarida secara kimia pada saat proses pemasakannya. Sahin dan Young (2008) menyatakan bahwa lama waktu masak yang semakin panjang akan menyebabkan reaksi depolimerisasi dari karbohidrat sehingga menyebabkan penurunan kadar selulosa yang berimplikasi akan mengurangi kekuatan sobek kertas dari 10-50%. Fengel dan Wegener (1995) juga menyatakan bahwa hidrolisis secara kimia dalam pembuatan pulp dengan suasana asam merupakan reaksi degradasi yang paling khas terhadap glikosida-glikosida yang terikat secara glikosidik di-, oligo dan polisakarida. Dengan demikian rantai-rantai panjang selulosa akan menjadi pendek dan senyawa-senyawa hasil degradasi seperti asam-asam hidroksi akan larut saat pencucian sehingga kadar selulosa akan menjadi lebih rendah. Hal ini pun diperkuat dengan pernyataan Wanrosli *et al.* (2007) yang menyatakan bahwa tingginya konsentrasi asam formiat tidak hanya melarutkan lignin ke dalam pelarut organik, tetapi selulosa juga turut terdegradasi.



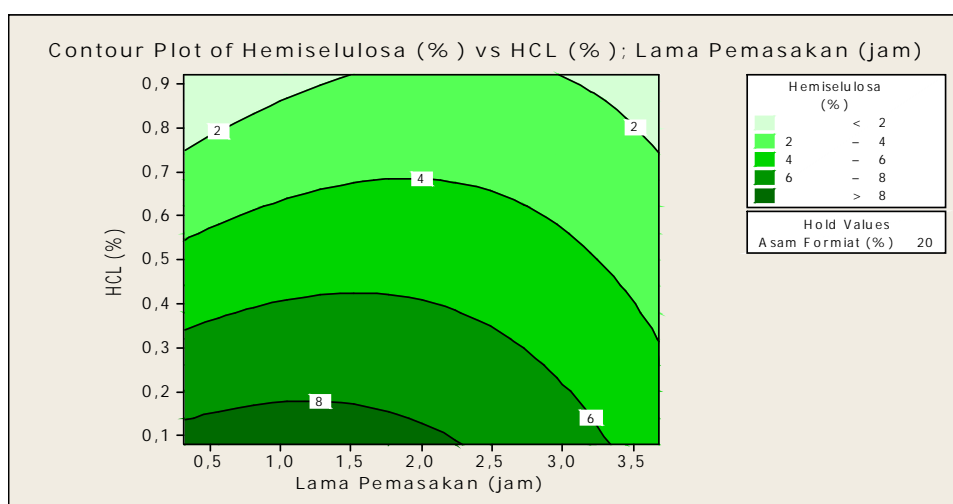
Gambar 3. Kontur respon selulosa sebagai fungsi dari HCl dan asam formiat pada proses pulp TKKS

### Hemiselulosa

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai rata-rata hemiselulosa yang dihasilkan pada penelitian ini berkisar antara 2,6% sampai 8,9% dengan rata-rata sebesar 5,3%. Konsentrasi katalisator HCl dan jumlah asam formiat berpengaruh nyata sedangkan

untuk lama pemasakan tidak berpengaruh nyata terhadap kadar hemiselulosa. Kondisi optimum diperoleh pada konsentrasi HCl 0,1% sampai 0,2%, asam formiat 20% dengan lama pemasakan berkisar 0,5 jam sampai 2 jam (Gambar 4). Hasil penelitian Yanto (2011) menyatakan bahwa pembuatan pulp berbahan baku ampas tebu dan bambu betung menggunakan pelarut asam asetat dengan katalisator HCl pada suhu 150°C selama 2 dan 4 jam menghasilkan kadar hemiselulosa berkisar antara 6,94% –12,34%, dimana kadar hemiselulosa semakin menurun seiring dengan peningkatan konsentrasi larutan HCl.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan Jahan *et al.* (2006) diketahui bahwa penggunaan asam formiat dan lama pemasakan 2 jam diperoleh hasil hemiselulosa berkisar 7,8%. Konsentrasi asam formiat yang tinggi dapat menyebabkan penurunan kadar hemiselulosa (Wanrosli *et al.*, 2007) karena degradasi yang dialami oleh hemiselulosa. Konsentrasi asam formiat lebih besar 20% dan peningkatan konsentrasi katalisator HCl lebih besar dari 0,2%, dengan lama pemasakan lebih besar dari 2,25 jam akan menurunkan kadar hemiselulosa yang dihasilkan (Gambar 4). Hal ini diduga karena sifat hemiselulosa mirip dengan selulosa yang mudah terdegradasi dengan larutan asam. Hemiselulosa terikat dengan polisakarida, protein dan lignin dan lebih mudah larut dibandingkan dengan selulosa (Anindyawati, 2009). Menurut Clark (1985) senyawa polisakarida seperti selulosa dan hemiselulosa terdapat ikatan glikosida yang menghubungkan rantai-rantai senyawa tersebut. Ikatan glikosida mudah sekali dihidrolisis oleh asam melalui reaksi kimia dan keadaan ini dipercepat dengan adanya pemanasan. Hemiselulosa akan mengalami reaksi oksidasi dan degradasi terlebih dahulu daripada selulosa, karena rantai molekul hemiselulosa lebih pendek dan bercabang. Hemiselulosa tidak larut dalam air tapi larut dalam larutan alkali encer dan lebih mudah dihidrolisa oleh asam daripada selulosa (Fengel dan Wenger, 1995).



Gambar 4. Permukaan respon hemiselulosa sebagai fungsi dari HCl dan lama pemasakan pada proses pulp TKKS

### Lignin

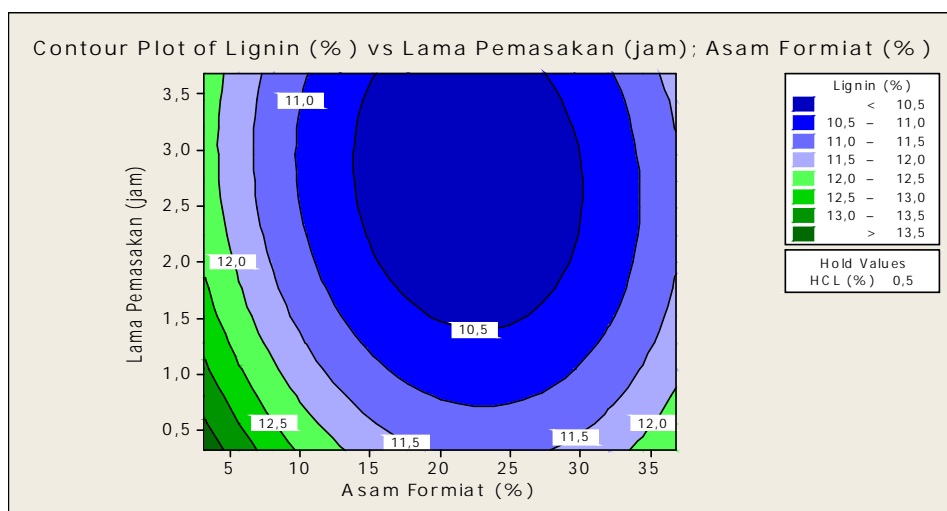
Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai rata-rata lignin yang dihasilkan pada penelitian ini berkisar antara 6,1% sampai 15,9% dengan rata-rata sebesar 11,2%. Konsentrasi asam formiat, HCl dan lama pemasakan berpengaruh nyata terhadap kadar lignin. Kadar lignin terkecil diperoleh pada konsentrasi HCl lebih dari 0,5%, asam formiat 15% sampai 25% dengan lama pemasakan berkisar 1,5 jam sampai 3 jam. Penggunaan asam formiat kurang dari 15% dan lama pemasakan kurang dari 1,5 jam menyebabkan lignin masih tinggi. Hal ini diduga karena proses delignifikasi masih belum terjadi pada saat pemasakan (Gambar 5). Zulfansyah *et al.* (2011) melaporkan bahwa kadar lignin setelah pemasakan menggunakan asam formiat dan lama pemasakan 1 jam – 3 jam diperoleh kadar lignin pulp TKKS yang dihasilkan sebesar 11,20% - 19,12% dengan waktu pemasakan yang lebih lama menjadi faktor yang paling berpengaruh terhadap kadar lignin pulp TKKS yang dihasilkan. Zhuang *et al.* (2009) menyatakan bahwa asam formiat dan asam asetat dapat mendelignifikasi lignin dikarenakan sifatnya yang asam sehingga dapat mendegradasi lignin dengan baik. Asam formiat:asam asetat: air (30:50:20), rasio pelarut dengan bahan 1:12 dan dengan suhu 105 °C selama 90 menit menghasilkan lignin sebesar 18,17%.

Penurunan lignin pada proses pemasakan pulp TKKS diduga karena adanya proses delignifikasi pada saat pemasakan. Delignifikasi adalah proses pemecahan lignin menjadi lebih sederhana dengan bantuan asam, suhu dan lama pemasakan. pembuatan pulp acetosolv mampu fraksionasi yang bahan lignoselulosa menjadi selulosa (serat pulp), lignin asam dan monosakarida. Itu dikonfirmasi bahwa proses delignifikasi asam ini disebabkan oleh hidrolisis ikatan eter -aril (Gierer, 1980, Ljunggren, 1980). Sebuah model kinetik yang disarankan terdiri dari dua proses berturut-turut yaitu lignin pelarutan diikuti oleh lignin kondensasi (Davis *et al.* 1986, Parajó *et al.* 1995). Kadar lignin pulp pelepah sawit yang dihasilkan dengan pemasakan menggunakan larutan asam formiat cenderung berkurang dengan bertambahnya lama pemasakan pada setiap konsentrasi asam formiat yang digunakan

(Zulfansya *et al.*, 2011). Akan tetapi pemasakan terlalu lama dan bertambahnya konsentrasi larutan asam diduga mengakibatkan lignin mengalami kondensasi kembali ke bahan (TKKS) sehingga mengakibatkan lignin yang dihasilkan kembali tinggi.

Hal tersebut terjadi karena pemakaian konsentrasi asam organik yang lebih pekat cenderung mendorong terjadinya reaksi polimerisasi kembali lignin yang telah larut dalam cairan pemasak, sehingga kadar lignin pulp kembali meningkat (Parajo *et al.*, 1993; Muurinen, 2000). Zuidar (2007) menyatakan bahwa kadar lignin yang tinggi hasil pemasakan pulp diduga akibat terjadinya proses kondensasi sehingga lignin mengendap pada permukaan pulp sehingga warna menjadi lebih gelap (Gambar 6). Proses kondensasi terbentuk dengan penggabungan rantai-rantai karbon yang membentuk rantai lebih panjang, dimana senyawa yang terbentuk merupakan zat antara ion karbonium misalnya dapat dilihat dari perubahan warna yang terbentuk pada pulp (Fengel dan Wegener, 1995).

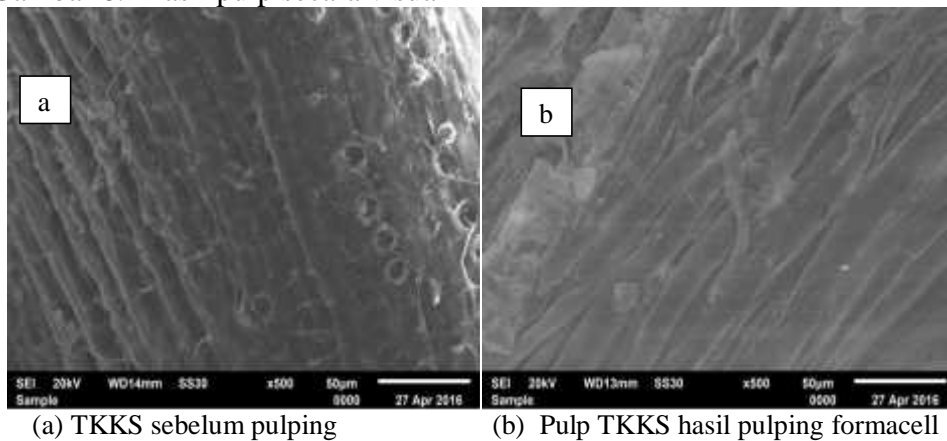
Morfologi TKKS sebelum dan perlakuan formacell diuji dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dengan perbesaran 500x (Gambar 7). Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses pulping TKKS dengan menggunakan metode formacell menghasilkan perubahan morfologi permukaan TKKS. Permukaan TKKS setelah mengalami proses pulping secara formacell terlihat lebih lebar dibandingkan TKKS sebelum mengalami pulping dan bulatan yang ada di dalam serat TKKS yang diduga lignin sudah mulai hilang pada proses pulping secara formacell dan sifat kristalinitas dari TKKS mulai berkurang ditandai dengan bentuk TKKS yang semula rigid menjadi agak mengacak. Kondisi serat yang panjang dan susunan serat yang kompak memungkinkan pulp formacell akan menghasilkan pulp dan kertas dengan kekuatan yang relatif baik.



Gambar 5. Permukaan respon lignin sebagai fungsi dari asam formiat dan lama pemasakan pada proses pulp TKKS



Gambar 6. Hasil pulp secara visual



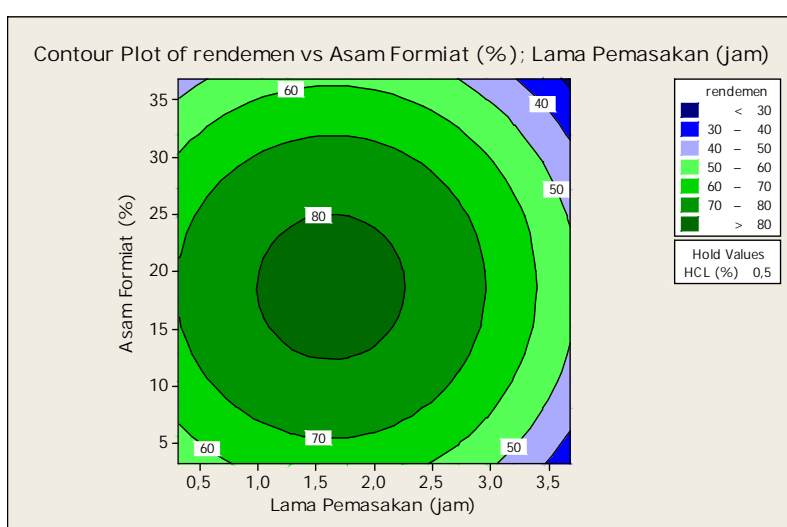
Gambar 7. Hasil analisis SEM TKKS sebelum dan sesudah di pulping (perbesaran 500x)



## Rendemen Pulp

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai rata-rata rendemen yang dihasilkan pada penelitian ini berkisar antara 41,4% sampai 86,4% dengan rata-rata sebesar 68,5%. Lama pemasakan dan konsentrasi asam formiat berpengaruh nyata sedangkan konsentrasi katalisator HCl tidak berpengaruh nyata terhadap rendemen pulp yang dihasilkan. Kondisi optimum diperoleh pada konsentrasi HCl 0,5%, asam formiat 15% sampai 20% dengan lama pemasakan berkisar 1,5 jam sampai 2 jam. Fatriasari *et al.* (2010) menyatakan bahwa nilai rata-rata keseluruhan rendemen pulp TKKS adalah 62,74%. Rendemen berkurang tajam dengan bertambahnya pekatnya asam formiat dalam larutan pemasak. Yanto (2011) melaporkan bahwa lama pemasakan berpengaruh sangat nyata terhadap rendemen pulp yang dihasilkan dengan waktu pemasakan 2 jam. Nilai rata-rata rendemen pulp yang dihasilkan berkisar antara 53,26–58,56%.

Penggunaan asam formiat lebih dari 25% dan lama pemasakan lebih dari 2,5 jam menyebabkan rendemen berkurang (Gambar 7). Hal ini diduga karena pemasakan dengan larutan asam memiliki sifat reaktif, sehingga dapat memutuskan ikatan kompleks lignin-polisakarida yang mengakibatkan semakin rendahnya rendemen pulp yang dihasilkan. Menurut Wardoyo (2001) menyatakan bahwa peningkatan konsentrasi bahan kima cenderung menurunkan rendemen total pulp. Hal tersebut terjadi karena dengan konsentrasi yang semakin tinggi maka jumlah lignin yang terdegradasi semakin banyak dan terjadi juga peningkatan degradasi komponen kayu yang lain seperti selulosa dan zat ekstraktif kayu.



Gambar 7. Permukaan respon rendemen sebagai fungsi dari HCl dan asam formiat pada proses pulp TKKS

## KESIMPULAN

### Kesimpulan

Hasil penelitian menghasilkan model persamaan statistika  $\hat{Y} = 64,2554 + 0,6934x_1 + 41,0702x_2 + 1,1666x_3 - 0,0182x_1^2 - 49,3826x_2^2 - 0,5423x_3^2 - 0,3429x_1x_2 + 0,0686x_1x_3 - 1,9307x_2x_3$  dan nilai optimum untuk menghasilkan selulosa tertinggi terjadi pada konsentrasi asam formiat sebesar 20%, konsentrasi HCl sebesar 0,5%, dan lama pemasakan 2 jam dengan nilai pada hasil optimum pulp TKKS untuk setiap parameter ujiannya berturut-turut adalah 75% selulosa, 8% hemiselulosa, 10% lignin, dan 80% rendemen.

## DAFTAR NOTASI

Y	=	respons selulosa,
$\beta_0$	=	adalah intersep
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ dan $\beta_4$	=	koefisien regresi variabel $X_1, X_2, X_3$
$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ ,	=	koefisien interaksi antar faktor
$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$	=	koefisien kuadratik $X_1^2, X_2^2, X_3^2$
A	=	Bobot total pulp basah (g)
B	=	Bobot contoh pulp basah (g)
C	=	Bobot contoh pulp kering (g)
a	=	berat residu awal kering (g)
b	=	berat residu kering setelah penambahan $H_2SO_4$ 1 N (g)
c	=	berat residu kering setelah penambahan $H_2SO_4$ 72% dan $H_2SO_4$ 1 N (g)

## DAFTAR PUSTAKA

- Anindyawati, T., (2009), Prospek enzim dan limbah lignoselulosa untuk produk bioetanol, *Jurnal LIPI*, 44(1), pp. 49-56.
- Aremu, M. O., Aperolola, S. O and Dabonyan, O. O., (2015), Suitability Of Nigerian Corn Husk And Plantain Stalk For Pulp and Paper Production, *European Scientific Journal*, Vol.11 (30), pp. 146-152.
- Aziz, S. and Sarkanen, K., (1989), Organosolv pulping. A review. *Tappi Journal*, 72(3), pp. 169–175.
- Bas, D and Boyaci, I.H., (2007), Modelling and optimization I: Usability of Response Surface Methodology, *Journal of Food Engineering*, 78 (3), pp. 836–845.

- Box, G.E.P and Diaper, N.R., (1987), Empirical Model Building and Respon Surfaces, John Willy and Son, New York, pp. 1-688.
- Clark J. A., (1985), Pulp Technology and Treatment for Paper, 2nd Ed., Miller Freeman Publications Inc., San Francisco, California, pp. 1-751.
- Darnoko, Guritno, P., Sugiharto, A dan Sugesty, S., (1995), Pembuatan Pulp Dari Tandan Kosong Sawit Dengan Penambahan Surfaktan, *Jurnal Penelitian Kelapa Sawit*. 3(1), pp. 75-87.
- Datta, R., (1981). Acidogenic Fermentation Of Linocellulose Acid Yield Conversion of Components, *Biotechnology and Bioengineering*, 23 (9), pp 2167-2170.
- Davis, J.L.; Young, R.A.; Deodhar, S.S, (1986), Organic Acid Pulping of Wood. III. Acetic Acid Pulping of Spruce, *Mokuzai Gakkaishi*, 32 (11), pp. 905-914.
- de la Torre, M.J., Moral, A., Hernández, M.D., Cabeza, E., Tijero, A., (2013), Organosolv Lignin for Biofuel, *Industrial Crops and Products Journal*, 45, pp. 58-63.
- Dominggus, Y dan Laszio, P., (2004), Anionic Effect in High Concentration Alcohol Organosolv Pulping, *Holzforchung*, 58 (1), pp. 1-6.
- Fengel, D. dan G. Wegener. 1995. Kayu : Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi. Diterjemahkan oleh Hardjonosastro Hamidjojo, Universitas Gajah Mada Press, Yogyakarta, pp. 1-729.
- Fatriasari, W., Sita, H. A., Faizul, F., Triyono, N.A dan Euis, N.A., (2010), Biopulping Bambu Betung Menggunakan Kultur Campur Jamur Pelapuk Putih (Trametes Versicolor, Pleurotus Ostreatus dan Phanerochaete Crysosporium), *UPT BPP Biomaterial LIPI Bogor*, 45(2): 44 – 56.
- Fang, W., Sixta, H., (2015), Advanced Biorefinery Based on The Fractionation of Biomass in Valerolactone and Water, *ChemSusChe Journal*, 8, pp. 73-76.
- Gierer, J., (1980), Chemical Aspects of Kraft Pulping, *Wood Science Technology*, 14, pp. 241-266.
- Goncalves, A. R., Denise, D., Moriya, R and Oliveria, L. R. M., (2005), Pulping of Sugarcane Bagasse and Straw and Biobleaching of The Pulps: Conditions Parameters and Recycling of Enzymes, *Appita Conference*, Auckland, 16-19 May.
- Hergert, H.L., (1998), Developments in organosolv pulping. An overview. *In: Environmental Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Eds. R.A. Young, M. Akhtar. Wiley, New York. pp. 5-67.
- Hoang, Q.L., Bigot, Y.L., Delmas, M and Avignon, G., (2001), Formic Acid Pulping of Rice Straw. *Industrial Crops and Products*, 14, pp. 65-71
- Ibrahim, M., Sarwar, M.J dan Ali, H., (2004), Effect of inorganic acid catalyst on the Acetosolv pulping of maize stalk, *Journal Cellulose Chemistry dan Technology*, 38 (2), pp. 87-94.
- Jahan, M., Sarwar; Lee, Z.Z and Jin, Y., (2006), Organic Acid Pulping of Rice Straw, Part-I: Cooking, *Turkish Journal of Agricultural Forestry*, 30(3), pp. 231-239.
- Jiménez, L., Pérez, A., De La Torre, M.J., Moral, A. and Serrano, L., (2007), Characterization of Vine Shoots, Cotton Stalks, *Leucaenaleucocephala* and *Chamaecytisus proliferus*, and of Their Ethylenglicol Pulps, *Bioresource Technology*, 98 (8), pp. 3487-3490.
- Jimenez, L.V., Angulo, E., Ramos, M.J., De la Torre, J.L and Ferrer, (2006), Comparison of Various Pulping Processes for Producing Pulp from Vine Shoots, *Industrial Crops and Products*, 23, pp. 122-130.

- Lam, H., Bigot, Y.L., Imas, M and Avignon, G., (2001), Formic Acid Pulping of Rice Straw. , *Industrial Crops and Products*. 14, pp. 65-71.
- Lavarack, B.P., Rainey, T.J., Falzon, K.L. and Bullock, G.E., (2005), A Preliminary Assessment of Aqueous Ethanol Pulping of Bagasse: The Ecopulp Process, *International Sugar Journal*, 107, pp. 611-615.
- Law, K.N., Daud W. R. W, Ghazali, A., (2007), Morphological and Chemical Nature of Fiber Strands of Oil Palm Empty-Fruit-Bunch (OPEFB), *Bioresource Technology*, 2(3), pp. 351-362.
- Li, M.F., Sun, S.N., Xu, F., Sun, R.C., (2012), Organosolv Fractionation of Lignocelluloses for Fuels, Chemicals and Materials: A Biorefinery Processing Perspective. In: Biomass Conversion, *The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science*, Editors, Springer Berlin, Heidelberg, pp. 341-379.
- Ljunggren, S., (1980), The Significance of Aryl Ether Cleavage in Kraft Delignification of Softwood, *Sven Papperstidn*, 83(13): 363-369.
- Ligero, P., Villaverde, J.J., Vega, A., Bao, M., (2007), Acetosolv delignification of depithed cardoon (*Cynara cardunculus* ) stalks, *Industrial Crops and Products*, 27, pp. 294-300.
- Ligero, P., Vega, A., Bao, M., (2005), Acetosolv delignification of *Miscanthus sinensis* bark – Influence of process variables, *Industrial Crops and Products*, 21, pp. 235-240.
- Linder, M., Kochanowsk, Ni and Parmentier, (2005), Response Surface Optimisation of Lipase-Catalysed Esterification of Glycerol and n-3 Polyunsaturated Fatty Acids from Salmon Oil, *Process Biochemistry*, 40, pp 273-279.
- López, F., Alfaro, A., Jiménez, L. and Rodríguez, A., (2006), Alcohols as Organic Solvents for The Obtainment of Cellulose Pulp, *Afinidad*, 63(523), pp. 174–182.
- Madakadze, I.C., Radiotis, T., . Li, J., Goel, K and. Smith, D.L., 1999. Kraft pulping characteristics and pulping properties of warm season grasses, *Bioresource Technology*, 69: 75-78.
- Montgomery, D.C., (2001), Design and Analysis of Experimental. John Wiley & Sons Inc, New York, pp. 1-500.
- Muurinen, E. 2000. Organosolv Pulping (A review and distillation study related to peroxyacid pulping), Fakultas Teknologi Universitas Oulu, *Linnanmaa*, pp. 1-314.
- Nimz, H.H. and Schoen, M., (1993), Non Waste Pulping and Bleaching with Acetic Acid, *ISWPC Proceeding*, Beijing, pp. 258 – 265.
- Nogales, J.M.R., Roura, E. and. Contreas, E., (2005), Biosynthesis of Ethyl Butyrate Using Immobilized Lipase: A Statistic Approach, *Process Biochemistry*, 40, pp. 63-68.
- Pan, X. and Sano, Y., (2005), Fractionation of Wheat Straw by Atmospheric Acetic Acid Process, *Bioresource Technology*, 96, pp. 1256-1263.
- Pan, XJ.; Sano, Y., (1999), Acetic Acid Pulping of Wheat Straw Under Atmospheric Pressure, *Journal Wood Science*, 45, pp. 319-325.
- Pan, X., Gilkes, N., Kadla, J., Pye, K., Saka, S., Gregg, D., Ehara. K., (2006) Bioconversion of Hybrid Poplar to Ethanol and Co-Products using An Organosolv Fractionation Process: Optimization of Process Yields. *Biotechnology and Bioengineering*, 94, pp. 851- 861.
- Paorjoozi, M, Rovsshandeh, J,M and Ardeh, S.N., (2004), Bleachibility of Rice Straw Organosolv Pulp, *Iranian Polymer Journal*. 13(4): 275-280.

- Parajo, J.C., Alonso, J.L., Vazquez, D and Santos, V., (1993), Optimization of Catalyzed Acetosolv Fractionation Of Pine, *Holzforschung*, 4, pp. 188 - 196.
- Parajó, J.C.; Alonso, J.L.; Santos, V., (1995), Kinetics of Catalyzed Organosolv Processing of Pine Wood, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, pp. 4333-4342.
- Radojkovic, M., Zekovic, Z., Jokic, S., and Vidovic, S., (2012), Determination of Optimal Extraction Parameters of Mulberry Leaves Using Response Surface Methodology (RSM), *Romanian Biotechnological Letters*. 17(3), pp. 7295–7308.
- Raissi, S., and Farzani, R.E., (2009), Statistical Process Optimization Through Multi-Response Surface Methodology, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 51, pp. 267–271.
- Rao, R.B., Manohar, K., Sambiah and Lokesh, B.R., (2002). Enzymatic Acidolysis In Hexane To Produce N-3 Or N-6 FA-Enriched Structured Lipids from Coconut Oil: Optimization of Reactions by Response Surface Methodology, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70 (9), pp. 885 - 890.
- Rodríguez, A. and Jiménez, L., (2008), Pulping with Organic Solvents Others than Alcohols, *Afinidad*, 65(535), pp. 188–196.
- Sahin, H.T. and Young, R.A. (2008). Auto-Catalyzed Acetic Acid Pulping of Jute, *Industrial Crops and Products*., 28(1):24-28.
- Shatalov, A.A. and Pereira, H., (2004), *Arundo donax* L. Reed: New Perspectives For Pulping And Bleaching. Part 3. Ethanol Reinforced Alkaline Pulping, *Tappi Journal*, 3(2): 27–31.
- Sidiras, D. and Koukios, E., (2004), Simulation of Acid-Catalysed Organosolv Fractionation of Wheat Straw, *Bioresource Technology*, 94(1), pp. 91-98..
- Simkhovich, B.S., Zilbergleit, M.A and V.M Reznikov, V.M., (1987). Papermaking Properties of Acetic Acid Pulp from Hardwoods, *Bum Prom* 7:25-26.
- Susanto, H. Rusmanto dan Sudrajat, A., (1999), Production of Lignosulfonat From Lignin in Black Liquor of Ethanosolv-Pulping, Prosiding. *Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknologi Kimia* (2), pp. 1–6.
- Tu, Q.; Fu, S.; Zhan, H.; Chai, X.; Lucia, L.A. 2008. Kinetic Modeling Of Formic Acid Pulping of Bagasse, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (9), pp. 3097–3101.
- Vila, C., Santos, V and Parajo, J.C., (2000). Optimization Of Beech Wood Pulping Incatalyzed Acetic Acid Media, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, pp. 964-973..
- Wanrosli, W.D., Zainuddin, Z., Law, K.N and Asro, R., (2007), Pulp from Oil Palm Fronds by Chemical Process, *Industrial Crop and Producs*, 25, pp. 89-94.
- Wardoyo, A., (2001), Pengaruh Penggunaan Bahan Kimia dalam Pelunakan Serpih Terhadap Sifat Pulp Kimia *Acacia mangium Willd*, Skripsi. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Yanto, F., (2011), Kajian Penggunaan Asam Klorida dan Asam Perasetat Pada Proses Produksi Pulp Acetosolv dari Ampas Tebu dan Bambu Betung, Tesis, Universitas Lampung. Bandar Lampung. 96 hlm.
- Yawalata, D. and Paszner, L., (2004), Anionic Effect In High Concentration Alcohol Organosolv Pulping, *Holzforschung*, 58(1), pp. 1–6.

- Zhou, S., Liu, L., Wang, B., Xu, F and Sun, R.C., (2012), Microwave-Enhanced Extraction of Lignin from Birch in Formic Acid: Structural Characterization and Antioxidant Activity Study. *Process Biochemistry Journal*, 47, pp. 1799-1806.
- Zhao, X and Liu, D., (2012), Fractionating Pretreatment of Sugarcane Bagasse by Aqueous Formic Acid with Direct Recycle of Spent Liquor to Increase Cellulose Digestibility– The Formiline Process, *Bioresources Technology*, 117, pp. 25-32.
- Zhang, M., Qi, W., Liu, R., Su, R., Wu, S and He, Z., (2010), Fractionating Lignocellulose by Formic Acid: Characterization of Major Components. *Biomass Bioenergy*, 34, pp. 525-532.
- Zhuang, J., L. Lin., J Liu., X. Lou., C. Pang., and P. Ouyang. 2009. Preparation of Xylose and Kraft Pulp from Poplar Based on Formic/Acetic Acid/Water System Hydrolysis, *Bioresources*. 4(3): 1147 – 1157.
- Zuidar, A.S., (2007), Pengaruh Konsentrasi Larutan Pemasak Dan Nisbahnya Dengan Bobot Bagase Terhadap Rendemen Dan Sifat Fisik Pulp Bagase (Acetosolve), *Agritek Institut Pertanian Malang*. 15 (3), pp. 652-657.
- Zulfansyah, M.I. Fermi., S.Z. Amraini., H. Rionaldi., dan Utami, M.S., (2011). Pengaruh Kondisi Proses terhadap Yield dan Kadar Lignin Pulp dari Pelepah Kelapa Sawit dengan Proses Asam Formiat, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*. 9(1): 12 – 19

#### Isolation and Characterization of Formacell Lignins from Oil Empty Fruits Bunches

Sri Hidayati<sup>1)</sup>, A. Sapta Zuidar, Wisnu Satyajaya, Murhadi<sup>1)</sup>, and Dian Retnowati<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Departement of Agriculture Technology, Lampung University  
Prof. Soemantri Brojonegoro Street, No. 1 Bandar Lampung, Lampung 35145 (Hp.  
085841147700, e-mail: [hidayati\\_thp@unila.ac.id](mailto:hidayati_thp@unila.ac.id))

<sup>2)</sup> Alumni Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung

#### ABSTRACT

Lignin is a largest component in black liquor, it is about 46% of solids total and can be isolated by precipitation using acid and base method. The purpose of this study are to get the best NaOH concentration to produce lignin with yield, solids total content, metoxyle lignins content, weights equivalent of lignin in the black liquor by pulping *formacell* process from oil empty fruits bunches. This study was done with isolation lignin process in black liquor used by NaOH concentration were 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, and 30% from volume black liquor and then precipitated for 10 hours. The result of this research showed the isolation of lignin with NaOH concentration 30% get the pH 5,42%, yield of lignin are 5,67%, solids black liquor total are 65,11%, levels of metoxyle lignin 14,61%, and equivalent weights of lignin are 1787,23. The result of FT-IR identifications of isolates lignin in NaOH concentration 25 and 30% showed a pattern infiltration spektro IR that almost a part that have the same infiltration at the

wave numbers that shows lignin have one of the rings lignin is guaiasil, it is building blocks of non wood lignin.

**Keywords:** *lignin, black liquor, lignin isolation, NaOH concentration.*

## INTRODUCTION

Black liquor is dark liquid from byproduct of the process that transforms wood into pulp, which is then dried to make paper. Black liquor contains lignin, which is the material in trees that binds wood fibers together and makes them rigid, and which must be removed from wood fibers to create paper. Black liquor is a problem in the pulp and paper industry because it is highly polluting the environment (Rodriguez-Mirasol *et al.*, 1996; Zhang and Chuang, 2001), and the rejection of this effluent in nature without any treatment is responsible for serious damage to the environment and constitutes a threat for human health (Lara *et al.*, 2003). The black liquor consists of almost all the inorganic chemicals used in pulping and organics in the form of dissolved wood constituents (Louhelainen *et al.*, 2002). Lignin in the black liquor, is a mixture of polyphenolic compounds with complex chemical structure that resists to conventional biological treatment processes due to their non-biodegradable nature (Helmy *et al.*, 2003; Zaied and Bellakhal, 2008). The presence of dark colored lignin cause s limiting ligh trasmission in aquatic plants (Panchapakesan, 1991). Lignin in black liquor also contains aliphatic acids, acids, resins and polysaccharides increase the burden of oxygen demand in water (Mahesh *et al.*, 2006). Component of black liquor is lignin which is about 46% of its total solid (Sjostrom, 1995), therefore isolation and separation of lignin is more likely. Black liquor can be a source of lignin feedstock (Abdelwahab and Nassar, 2011; Alonso *et al.*, 2004; Khan *et al.* 2004b .; Mankar *et al.*, 2012 Sarkar and Adhikari, 2001; Tejado *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2013c). Lignin structure and physico chemical properties depends on isolation method and raw material source (Glasser *et al.*, 1983; Glasser and Kelley, 1987; Bykov, 2008; Sahoo *et al.*, 2011). Black liquor can be isolated alkaline method or acid method to obtain pure lignin. The research trend is an attempt to harness lignin into more useful chemicals (Angles *et al.*, 2003). Commercial use of lignin maybe used carbon fiber, adhesive, polyurethane, polyester, bioplastic, and bio oil for petroleum mixtures of fossils (Bonini *et al.*, 2005; Kleinert

and Barth, 2008; Xu *et al.*, 2006; Alonso *et al.*, 2004; Tejado *et al.*, 2007). The presence of phenolic ring inside lignin can be utilized for phenolic formaldehyde resins (Abdelwahab and Nassar, 2011; Alonso *et al.*, 2004; Cheng *et al.*, 2013; Khan *et al.*, 2004b; Mankar *et al.*, 2012). Beside lignin can be used as a filler and reinforcing phases for polymer blends (Cazacu *et al.*, 2004; Gosselink *et al.*, 2004c; Hatakeyama *et al.*, 2005; Kadla *et al.*, 2002; Lora and Glasser, 2002; Reza Barzegari *et al.*, 2012; Schorr *et al.*, 2014). The advantage of lignin is to have a high number hydroxyl group can be used for the production of polyol and either through direct utilization or after chemical modification for the production of certain polymers such as polyurethane (Cateto *et al.*, 2008; Huang and Zhang, 2002; Mahmood *et al.*, 2013).

In the world it is attempting to utilize black liquor as a source of lignin feedstock (Min *et al.*, 2013). Some lignin isolation methods include: 1). Klason Method; 2). The Björkman method is also called "Milled Wood Lignin / MWL"; 3). CEL Method, Cellulolytic Enzyme Lignin or "lignin of cellulolytic enzymes"; 4). Technical Lignin Isolation Method, namely the lignin isolation method of residual pulp liquor (Guerra *et al.*, 2006). The process of lignin isolation from black liquor can use acids such as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), or HCl (Li, 2011; Vishtal and Kraslawski, 2011). While the basic method can use bases such as NaOH and KOH (Setyawardhani, 2014). In this step about 75% of the lignin is precipitated as the sodium salt. Finally, lignin is separated through a screening process (Vishtal and Kraslawski, 2011). Lignin hydrolysis contains solid lignin residues and large amounts of unhydrolyzed cellulose (Vishtal and Kraslawski, 2011).

The characterization of softwoods and hardwoods black liquor from the pulping of non-wood fibers such as reed canary grass, sugarcane baggasse, wheat straw have been investigated lately (Lora & Escudero, 2000; Baudel *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 2001). However, none works had been done on the black liquor from black liquor formacell EOFB pulping process. Formacell is one of the organosolved pulping methods that use acetic acid and formic acid as cooking solution (Poppius *et al.*, 1991; Jiménez *et al.*, 1998; Lam *et al.*, 2001; Kham *et al.*, 2005a,b; Hidayati *et al.*, 2017). The pressure and temperature can be lower when formic acid is used in pulping compared to those used in alcohol or acetic acid pulping. The advantage of organic acid lignin is an optimal



feedstock for many value-added products, due to its lower molecular weight and higher reactivity (Kubo *et al.*, 1998; Cetin and Ozmen, 2002) and organic acid pulping is the retention of silica on the pulp fiber that facilitates the efficient recovery of cooking chemicals (Seisto and Poppius, 1997).

Sun *et al.* (1999) and Ibrahim and Chuah (2004) reported that only concentrated on lignin isolation from oil palm black liquor and minor on characterization of lignin. Kraft Black liquor from EOFB resulted optimum lignin precipitation was obtained at pH 2 and comparably result could be obtained at pH 4.5 followed by 1 hour heating (Nie, 2008) by addition of anthraquinone (AQ) in the pulping process showed an improved carbohydrates stabilization and better delignification. Cheng *et al* (2007) have use NaOH extraction in order to obtain lignin for use production of polyurethane. The aim of this research is to know the effect of NaOH concentration in isolation process and lignin characterization on the formacell black liquor from empty palm oil bunches. The use of NaOH in the isolation process can be used to precipitate lignin from black liquor.

## MATERIALS AND METHODS

### **Raw material**

The materials used in this research are black liquor from EOFB formacell pulping, NaCl, NaOH, HCl, water, aquades, ethanol, KBr, filter paper, phenolphthalin indicator, aluminum foil, and clip. The tools used in this research are acid cabinet, acid stove, aluminum cup, digital scales, porcelain cup, oven, desiccator, beaker glass, erlenmeyer, pH meter, dropper drop, volume pipette, stirrer, measuring cup, Funnel, centrifuge, stirrer, titration device and FT-IR (Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy) spectrophotometer and SEM (Scanning Electron Microscopy)

### **Research methods**

This research begins with the process of purifying liquid waste from pulp filtration (black liquor) by using lignin isolation method which refers to isolation

method developed by Lubis (2007) as shown in Figure 1. A total of 100 ml of filtered black liquor (filtrate) precipitated lignin by stirring and adding by NaOH with concentrations of 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, and 30% (percent v / v) of black liquor volume which then homogenized using a stirrer. Stirring process is done slowly then measured pH of each treatment, then subsequently settled for 10 hours for perfect deposition. The lignin deposit is separated from black liquor using centrifuge (2500 rpm, 20 min). The observations were: pH value, total solids content in black leachate EOFB, lignin yield, lignin methoxyl content, lignin equivalent weight, and lignin analysis with FT-IR spectrophotometer and Scanning electron microscopy (SEM) has been most useful technique for quantification of lignin structural details.

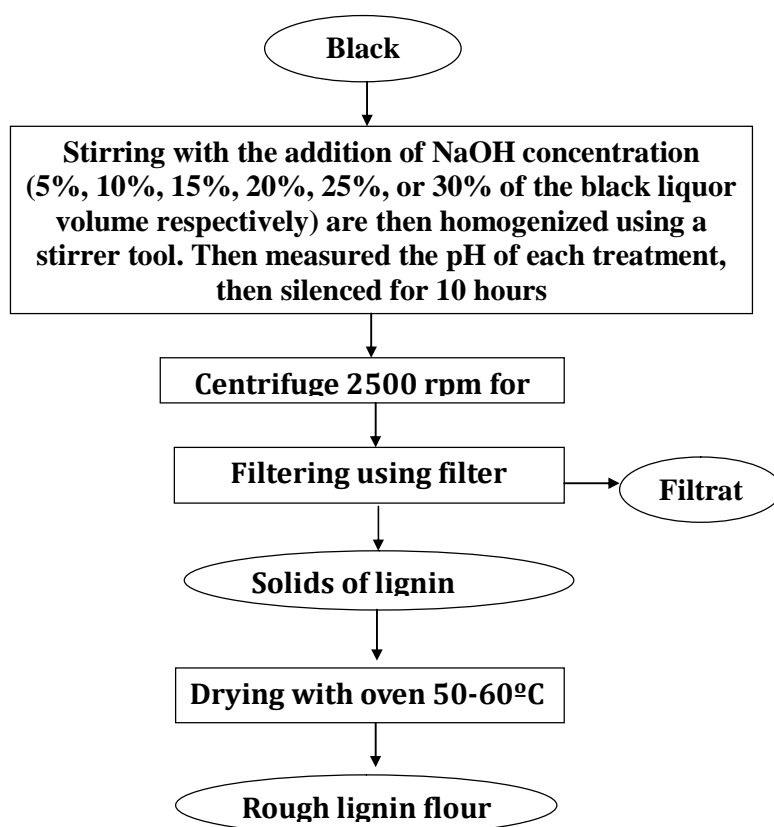


Figure 1. The modified lignin isolation diagram (Source: Lubis (2007))

## RESULTS AND DISCUSSION

### Yield of Lignin

The yield was also found to increase for black liquor with a higher total dry solid (TDS) content (Zhu and Theliander, 2015). The average value of lignin isolate content from various concentrations ranged from 1.48% - 5.67% (Figure 2). The result of variance analysis showed that the NaOH concentration treatment had highly significant effect on yield of lignin.

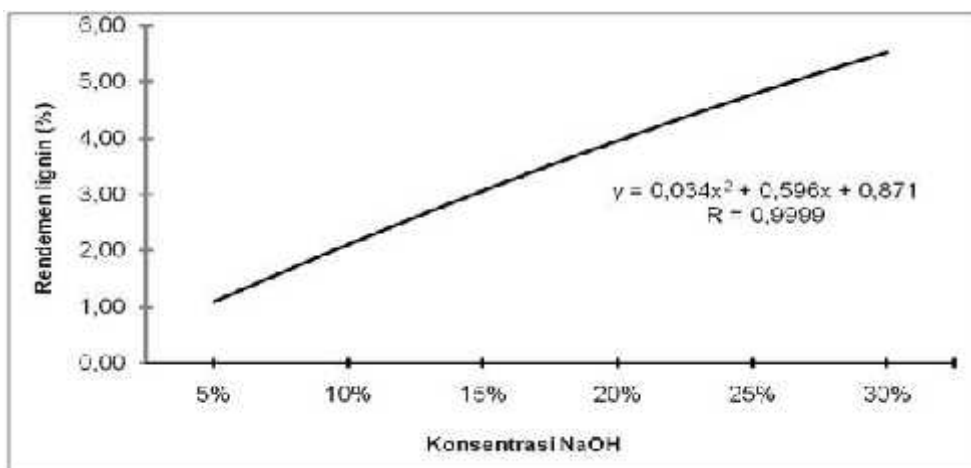


Figure 2. Effect of NaOH concentration on lignin yield

The coagulation of lignin from black liquor occur because the protonation of ionized phenolic group on the lignin molecule. The protonation of phenolic group reduces the electrostatic repulsive forces between lignin molecules (Sundin, 2000, Vainio *et al*, 2004) which then become less hydrophylic, leading to precipitation. The highest yield of lignin isolate was found at 30% NaOH concentration with an average of 5.67%. The yield of precipitated activated lignin was influenced by NaOH concentration (Vasileva, *et al*, 2007). According to Heradewi (2007), the yield of isolate lignin due to the influence of addition factor of NaOH concentration give effect to yield yield of lignin isolate. Theliander (2010); Zhu *et al*, (2013) according on how yield/equilibrium in the precipitation step of lignoboost process is influenced by different process condition, i.e, the pH, temperature and ion strength of black liquor). In this study showed that the yield of lignin isolate tended to increase according to the addition of NaOH concentration as lignin sedimentation solution. The increase of lignin isolate content in the deposition process using NaOH with concentration of 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, and 30%, due to the more basic precipitation process where the higher the NaOH concentration the higher the level of base, It is suspected that there is an increasing condensation reaction in the lignin-making units such as para-koumaril alcohol, coniferyl alcohol, and sinapyl alcohol, which will initially undergo repolymerization and form larger molecules of lignin polymer. In the opinion of Lin (1992), the higher the concentration, the higher the lignin deposits produced. It is suspected that because of the higher concentration of added NaOH, the OHO ions are consumed by acetyl groups of wood shale during

cooking, so the  $\text{OH}^-$  ion not only dissolves lignin but dissolves other non-lignin components (Heradewi, 2007). In this study, the highest lignin precipitate was obtained at an average pH of 5.42 with a 30% NaOH concentration. Increasing the concentration of NaOH results in an increase in pH value due to the addition of base or high alkalinity of the substance increases many  $\text{OH}^-$  ions in water. The greater the pH value of a substance the stronger the degree of base. The strength of base can be determined from the scale of basicity which is also expressed by pH value (Setyawardhani, 2014).

### Lignin Methoxyl Levels

Methoxyl lignin content in this study has an average value ranges between 14.61 - 20.77% (Figure 3). The result of variance analysis showed that the NaOH concentration treatment had very significant effect on lignin methoxyl content.

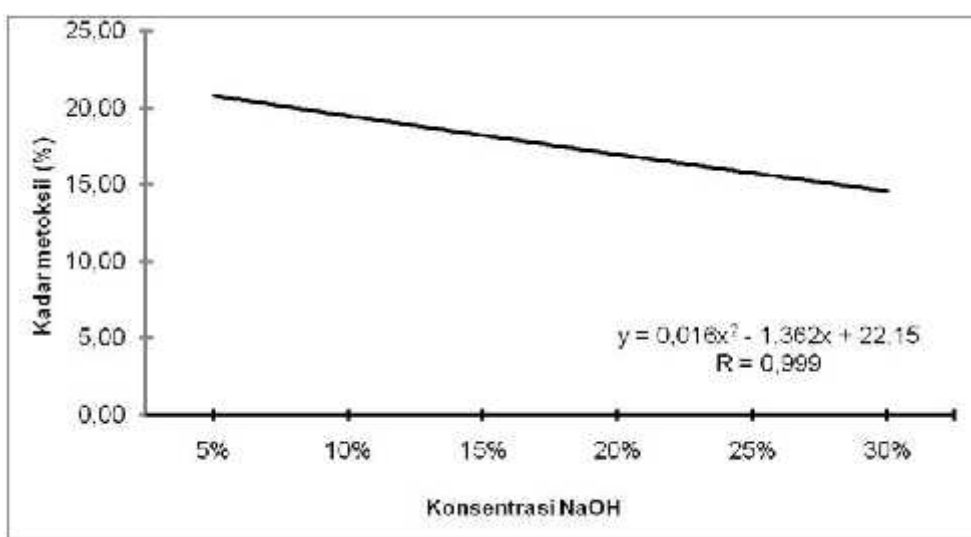


Figure 3. Effect of NaOH concentration on methoxyl lignin levels

The highest levels of methoxyl lignin are present in the addition of 5% NaOH concentration with an average of 20.77%. While the lowest methoxyl lignin levels were found in the addition of 30% NaOH concentration with an average of 14.61%. In general, high methoxyl levels will inhibit lignin reactivity during resin use. Lignin contains phenolic hydroxyl groups which are mostly bonded with adjacent propane phenyl units, allowing the occurrence of lignin bonds with formaldehyde similar to those of a reaction between phenol and formaldehyde (Syahmani, 2000). However, in

its use as a raw material of lignosulfonate (surfactant), lignin with high methoxyl content is more advantageous because the more -OCH<sub>3</sub> groups contained in lignin, the lignin is increasingly dissolved in water. Such properties are indispensable to lignosulfonate feedstocks.

Meanwhile, low methoxyl levels are suspected because some of the methoxyl groups are degraded and turned into other compounds due to the overuse of acid or base. In alkaline process, phenolic hydroxyl groups are generated by hydrolysis of -O-4 bond (Zhao and Ouyang, 2012). According to Kirk and Othmer (1952), low methoxyl levels are caused by changes in methoxyl groups to methyl mercaptan, methyl sulfide, and dimethyl disulfide. According to Fengel and Wegener (1995), this low methoxyl value is probably caused by the influence of harsh chemicals during isolation, causing the lignin structure to undergo many changes. According to Damat (1989), low lignin methoxyl levels can be utilized in their use as an adhesive, lignin with a lower methoxyl content is more advantageous than high methoxyl levels, since lignin with low methoxyl content is easier to form gel.

### Lignin's Equivalent Weight

The average value of the lignin equivalent weight ranges from 1327.64 - 1787.23 (Figure 4). The result of variance analysis showed that the NaOH concentration treatment had very significant effect on the weight of lignin equivalent.

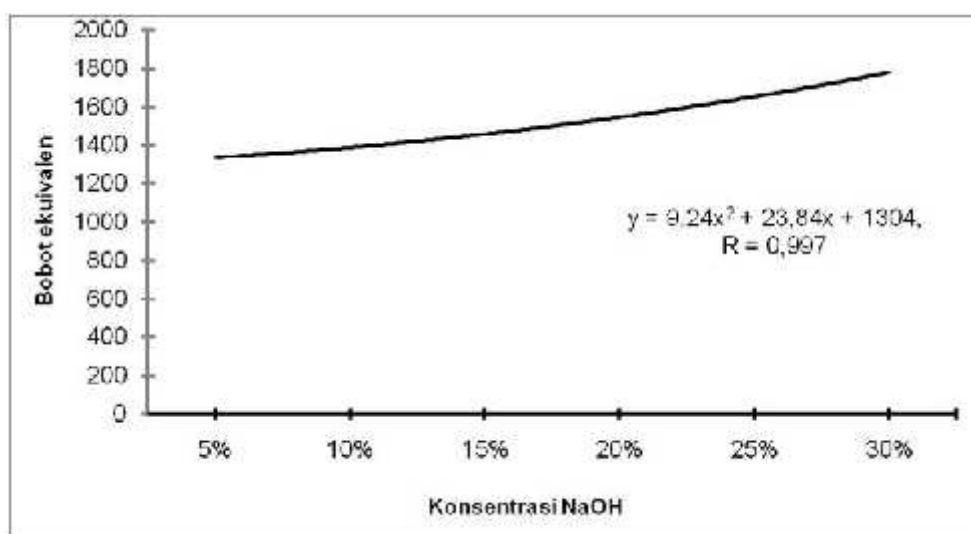


Figure 4. Effect of NaOH concentration on lignin equivalent weight level

At 30% NaOH concentration yields the highest weight of lignin equivalent weight with an average of 1787.23. Meanwhile, the lowest equivalent weight was generated in isolation condition using 5% NaOH concentration with an average of 1327.64. The higher the NaOH concentration as the settling solution, causing the higher lignin equivalent weight. The higher the equivalent weight of a lignin indicates that in lignin insulation, the polymerization proceeds perfectly. In addition, according to Achmadi (1990), the more basic concentrations used at the time of isolation cause lignin to tend to condensate. The condensed lignin composing units form larger molecules so that the weight of the lignin equivalent is increased. The high equivalent weight of EOFB lignin isolates is caused by the lignin structure of EOFB fibers more complex than the lignin structure extracted from the wood. This is due to the complex arrangement of siringil and guaiasil propane units with para-koumaril propane units in EOFB fibers. The standard molecular weight is unknown but is a multiple of 840, the molecular weight of the lignin-making unit (Casey, 1952). Zhu (2013) states the results show that the precipitation yield of lignin increases with decreasing pH and temperature and/or with increasing ion strength of kraft black liquor used. The concentration of carbohydrates in lignin decreases with decreasing pH or with increasing temperature, and that an increasing amount of lower molecular weight lignin is precipitated at a higher precipitation yield. This principle is similar to the lignin isolation process using NaOH. According to Santoso (2003), the distribution of molecular weight of lignin varies greatly. Lignin is a very complex organic compound, composed of a number of highly variable constituent components, it is difficult to obtain definite molecular weights. According to Connors *et al.* (1978) by means of chromatographic separation obtained data of lignin molecule weights range of 370-44300. While the results of research Santoso (2003) states the molecular weight of lignin isolates from black liquor ranged from 304-4010. Based on the equivalent weight obtained in this study, it meets the criteria based on according to Connors *et al.* (1978) and Santoso (2003).

## Lignin Analysis with FT-IR Spectrophotometer

The following is the result of lignin analysis using FT-IR spectrophotometer, using the best sample that is the addition of 25% NaOH concentration is presented in Figure 5 and the addition of 30% NaOH concentration is presented in Figure 6. FTIR was performed to analyze the differences in the functional groups of the different lignin samples obtained (Namane *et al*, 2016). The FTIR spectrum of commercial kraft lignin (Indulin AT) was utilized as reference.

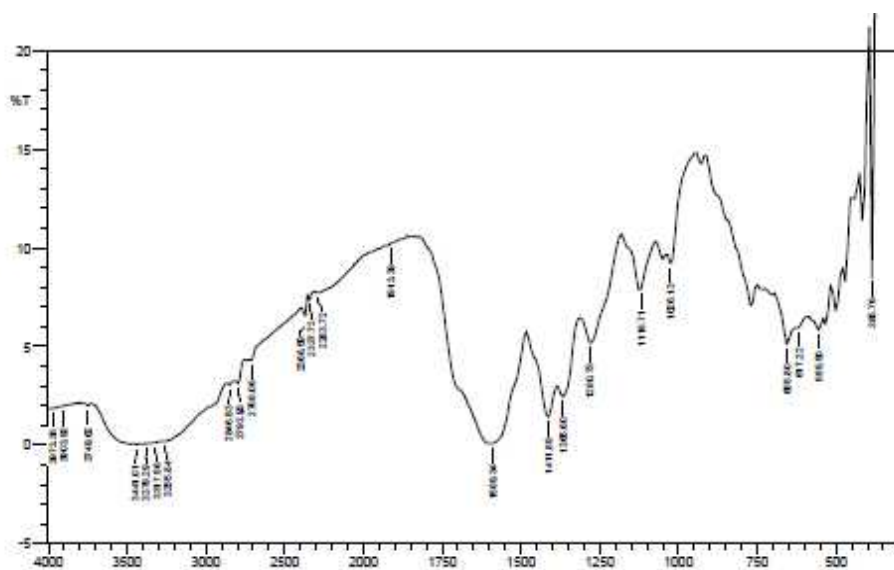


Figure 5. Results of identification with FT-IR spectrophotometer on lignin isolates from EOFB formacell black liquor results in the addition of NaOH concentration of 25%

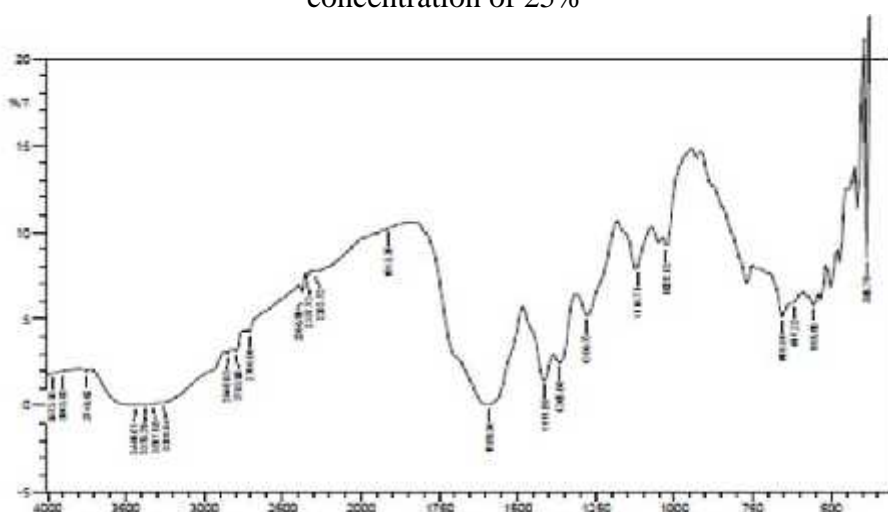




Figure 6. Results of identification with FT-IR spectrophotometer on lignin isolates from EOFB formacell black liquor results in addition of 30% NaOH concentration

Table 1. Fourier transform infrared of two lignin samples

No	Lignin isolate	Lignin isolate	Indulin-AT	Band Position (cm-1)*	Assignment
	NaOH 25%	NaOH 30%			
1	3441.01		3411.36	3450-3400	OH stretch
2	2846.93		2936.36	2940-2820	OH strain on the methyl and methylene groups
3	-		-	1715-1710	The C = O range is unconjugated with an aromatic ring
4	-		1668.18	1675-1660	The C = O range is unconjugated with an aromatic ring
5	-		1602.27	1605-1600	Vibration of aromatic rings
	1589.35	1573.91		1595	Aromatic skeletal vibration, C=O stretching (conjugated)
6	-		1511.36	1515-1505	Vibration of aromatic rings
7	-		1465.91	1470-1460	C-H deformation (asymmetry)
8	-		1427.27	1430-1425	Vibration of aromatic rings
9	1365.60		1365.91	1370-1365	In-plane deformation vibration of phenolic OH
10	-		-	1330-1325	Vibration of siringyl ring

11	1273	1273.03	1270.45	1270-1275	Vibration of guaiacyl rings
12	-		1031.82	1085-1030	Deformation of C-H and C-O
	1026.13	1026.13		1030	C-O of syringyl and guaiacyl ring, C-H bond in guaiacyl ring

---

\*) Sorce: Hergert (1971) and Zhu (2013).

The best isolation conditions were lignin isolates with 25% and 30% NaOH concentrations. The lignin isolates were compared with the standard lignin used ie lignin indulin-AT. The purpose of the functional group analysis is to know the functional groups present in lignin from the isolated and standard lignin products used. The two bands at 2900  $\text{cm}^{-1}$  and 2800  $\text{cm}^{-1}$  correspond to methyl ( $-\text{CH}_3$ ) and methylene ( $-\text{CH}_2$ ) groups. The phenolic OH groups in lignin (band at 1365  $\text{cm}^{-1}$ ), are produced during chemical process when  $-\text{O}-4$  linkages are cleaved and generate non-etherified hydroxyls. Low intensity of this band in NaOH 30% spectrum shows that small portion of phenolic OH group is generated (due to less  $-\text{O}-4$  linkage cleavage). The intensity of absorption bands at 1268  $\text{cm}^{-1}$  (C-O stretching of guaiacyl ring) spectra is stronger than other lignins because guaiacyl is dominant lignin unit in EOFB. The absorption band range 1030-1025  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to deformation vibration of C-H bonds in the guaiacyl ring and also assigned to C-O bonds in both syringyl and guaiacyl (Zhu, 2013). Bands at 1330-1325  $\text{cm}^{-1}$  were attributed to syringyl with C-O stretching. Bands at 1217  $\text{cm}^{-1}$  for OPEFB can be attribute to phenolic OH and ether in syringil and guaiacyl (Lubis *et al*, 2012). The bands observed at 1030-620  $\text{cm}^{-1}$  were attributed to hemicelluloses and silicates contribution (Garcia *et al*, 2009).

Lignin is a complex polymer synthesized mainly from three hydroxycinnamyl alcohols differing in their degree of methoxylation: *p*-coumaryl, coniferyl, and sinapyl alcohols (Higuchi, 1997; Boerjan *et al.*, 2003; Ralph *et al.*, 2004a). Each of these monolignols gives rise to a different type of lignin unit called *p*-hydroxyphenyl (H), guaiacyl (G), and syringyl (S) units, respectively, when incorporated into the polymer.

Lignin is a polymer of phenolic hydroxyl groups, hydroxyl benzylic and carbonyl groups. The lignin polymer contains characteristic methoxyl groups, hydroxyl phenol groups, and some end-aldehyde groups in the side chain (Sjostrom, 1995). The presence of absorption bands at wave numbers with a strong intensity of about 1.270-1330  $\text{cm}^{-1}$  in lignin isolates resulting from black liquor of this organosolve delignification process with a 30% NaOH concentration suggests the presence of one of the lignin ligands, ie guaiasil which are the units Lignin constituents in non-wood lignin.

### Assessment of the structure of OPFEB formacell lignin

The Scanning Electron Microscope (SEM) studies revealed the details on structural and morphologies of lignin. Lignin was analyzed by using SEM that is lignin with treatment of NaOH concentration that is 5% and 30% (Figure 7).

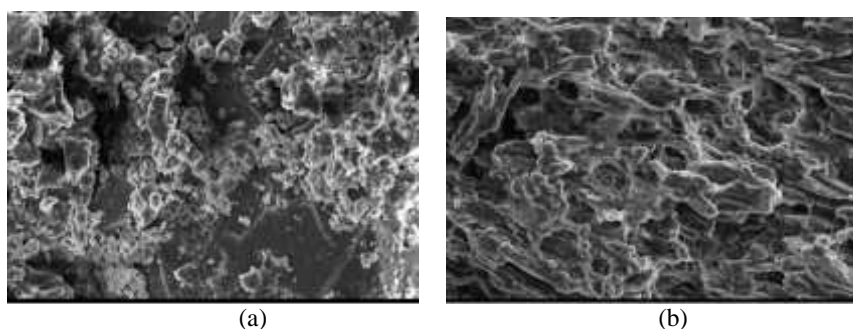


Figure 7. SEM micrographs of lignin samples (a) isolation by 5% NaOH, (b) isolation by 30% NaOH

The result of SEM analysis showed that lignin isolation treatment using 30% NaOH concentration had a more compact form of agglomeration compared with isolation using 5% NaOH. At the high pH of typical kraft black liquor, the repulsive forces between the ionized hydrophilic groups (mainly phenolic hydroxyl and carboxylate groups) stabilize the colloidal lignin and keep it in solution, thereby preventing lignin agglomeration and precipitation (Herman, 1984). The results of Namane *et al* (2016) showed that the lignin isolation process from liquor derived from formacell produces a constant granular structure.

## CONCLUSION

Based on the research that has been done can be concluded that The best lignin isolates were on lignin deposition with 30% NaOH concentration by total solids content in EOFB black liquor, lignin of yield, lignin methoxyl content, lignin equivalent weight, The average lignin yield is 5.67%, the total solid black liquor with an average of 65.11%, the lignin methoxyl content with an average of 14.61% and the weight of the lignin equivalent with an average of 1787.23.. The result of FT-IR identification from lignin isolate at 30% NaOH concentration shows IR spectral absorption pattern which almost most have the same absorption pattern at wave number region. Isolates of lignin at a 30% NaOH concentration showed that lignin has one lignin ring ie guaiasil which is lignin composing units in non-wood lignin.

## ACKNOWLEDGMENT

This research work was supported by Fundamental Research Grant 2017, No. 071/SP2LH/LT/DRPM/IV/2017. The authors would also like to acknowledge the contributions and financial support from Ministry of Research, Technology, and Higher Education of the Republic of Indonesia.

## BIBLIOGRAPHY

- Achmadi, S.S. (1990). Wood Chemistry. Department of Education and Culture. Directorate General of Higher Education. Inter-University Center. Life Sciences. Bogor Agricultural Institute. Bogor.
- Abdelwahab, N., Nassar, M., (2011). Preparation, optimisation and characterisation of lignin phenol formaldehyde resin as wood adhesive. *Pigment & Resin Technology* 40, 169-174.
- Alonso, M.V., Oliet, M., Perez, M., Rodriguez, F., Echeverría, J. (2004). Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. *Thermochimica Acta* 419, 161-167.
- Anglès, M.N., Reguant, J., Garcia-Valls, R., Salvadó, J. (2003). Characteristics of lignin obtained from steam-exploded softwood with soda/anthraquinone pulping. *Wood Science and Technology* 37, 309-320.
- Bonini, C., M. Auria., L. Emmanuel., R. Ferri., R. Pucciarello, and A.R. Sabia. (2005). Polyurethanes and Polyester from Lignin. *Journal Applied Polymer Science*, 98 (3): 1451-1456.
- Boerjan W, Ralph J, Baucher M. (2003) Lignin biosynthesis. *Annu Rev Journal of Plant Biology*, 54: 519-546

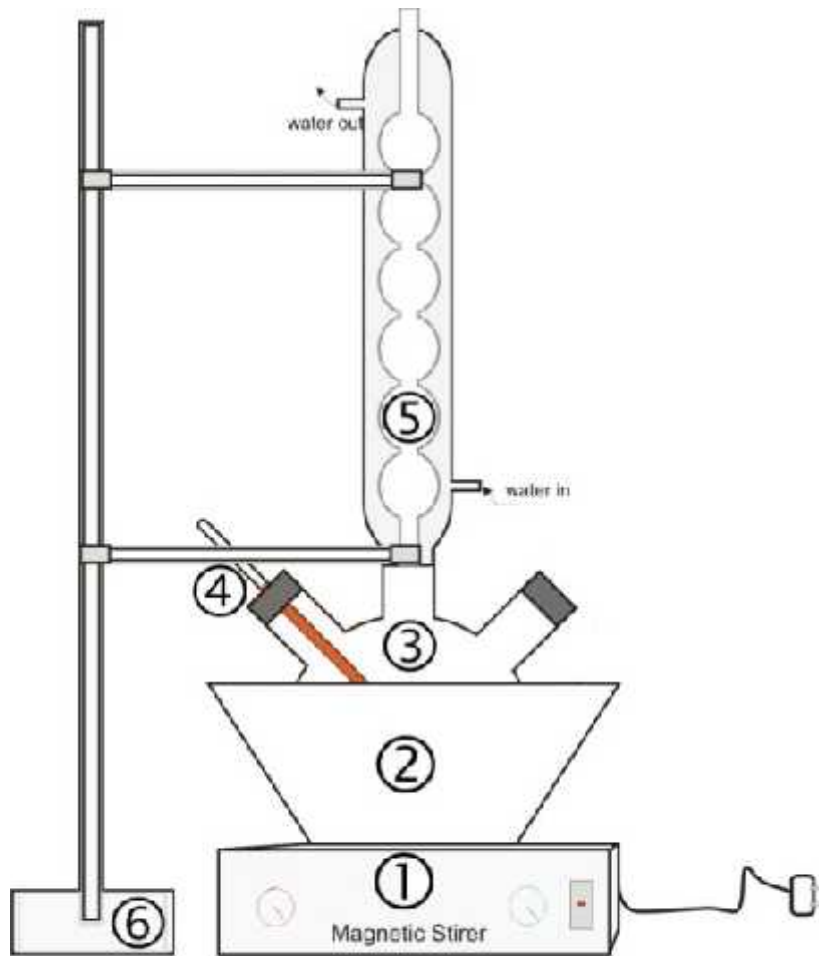
- Bykov, I. (2008). Characterization of Natural and Technical Lignins using FTIR Spectroscopy. PhD thesis, Lulea University of Technology.
- Casey, P. (1980): Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology. Third Edition, Vol 1. Wiley Interscience Publication.
- Casey, P.J. (1952). Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology Vol. 1: Pulping and Paper Making. The Wiley Interscience Publisher, Inc., New York.
- Cazacu, G., Pascu, M.C., Profire, L., Kowarski, A.I., Mihaes, M., Vasile, C. (2004). Lignin role in a complex polyolefin blend. *Industrial Crops and Products*, 20, 261-273.
- Cheng, S. (2011). Bio-Based Phenolic Resins And Adhesives Derived From Forestry Residues/Wastes And Lignin. Dissertation. Faculty of Natural Resources Management Lakehead University Thunder Bay, Ontario, Canada
- Cateto, C.A., Barreiro, M.F., Rodrigues, A.E., Brochier-Solan, M.C., Thielemans, W., Belgacem, M.N. (2008). Lignins as macromonomers for polyurethane synthesis: A comparative study on hydroxyl group determination. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 3008-3017.
- Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, M., Anderson, M., Xu, C. (2013). Highly efficient depolymerization of organosolv lignin using a catalytic hydrothermal process and production of phenolic resins/adhesives with the depolymerized lignin as a substitute for phenol at a high substitution ratio. *Industrial Crops and Products* 44, 315-322.
- Connors, W.J, L.F. Lorenz and T.K. Kirk. (1978). Chromatographic Separation of Lignin Models by Molecular Weight using Sepandhex LH-20. *Holzforschung* 31.
- Damat. (1989). Isolation of Lignin from Cooking Solution by Pulp Factory Using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl. (Essay). Department of Agricultural Industrial Technology, Faculty of Agricultural Technology, Bogor Agricultural University. Bogor. 3 p.
- Fengel. and G. Wegener. (1984). "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions" de Gruyter, Berlin, Pp. 1-729. X111, 613 S. ISBN 3-11-008481-3.
- Garcia, A. A. Toledano, L. Serrano, I. Egues, M. Gonzalez, F. Marin, and J. Labidi. (2009). "Characterization of lignin obtained by selective precipitation", *Separation and Purification Technology*, vol. 68, pp. 193-198.
- Gosselink, R.J.A., Abächerli, A., Semke, H., Malherbe, R., Käuper, P., Nadif, A., van Dam, J.E.G. (2004). Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin. *Ind. Crop. Prod.* 19, 271–281.
- Hatakeyama, H., Nakayachi, A., Hatakeyama, T. (2005). Thermal and mechanical properties of polyurethane-based geocomposites derived from lignin and molasses. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36, 698-704.
- 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.
- Heradewi. (2007). Lignin Isolation from Black Leafy Process of Organosolv Bunching of Cluster Fibers Empty Palm Oil (EOFB). (Essay). Bogor Agricultural Institute. Bogor. 109 p.
- Hergert, H. L. (1971). *Infrared Spectra*. Wiley Interscience, New York. 267-297.
- Hermans, M. A. (1984). High intensity black liquor oxidation, PhD. Thesis, Lawrence University,
- Hidayati, S. Zuidar, A.S and Satjaya, W. 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*, 12(12): 3802-3807

- Higuchi T. (1997) *Biochemistry and Molecular Biology of Wood*. Springer-Verlag, London
- Jimenez, L., F. Maestre, J.L. Ferrer, and I. Pérez. (1998). Delignification of wheat straw by use of low-molecularweight organic acids. *Holzforschung* 52 (2):191–196.
- Kadla, J.F., Kubo, S., Venditti, R.A., Gilbert, R.D. (2002). Novel hollow core fibers prepared from lignin polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science* 85, 1353-1355.
- Kadla, J. F., Kubo, S., Venditti, R. A., and Gilbert, R. D. (2002). Novel hollow core fibers prepared from lignin polypropylene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 1353–1355. doi:10.1002/app.10640
- Khan, M.A., Ashraf, S.M., Malhotra, V.P. (2004a). Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 24, 485-493.
- Khan, M.A., Ashraf, S.M., Malhotra, V.P. (2004b). Eucalyptus bark lignin substituted phenol formaldehyde adhesives: A study on optimization of reaction parameters and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* 92, 3514-3523.
- Kirk R.E. And D.F. Othmer. (1952). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol.3. The Interscience Encyclopedia, Inc., New York. Pp.327-338
- Kleinert, M. and T. Barth. (2008). Towards in Lignicellulosic Biorefinery: Direct One Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. *Energy Fuels*. Vol. 22 (2): 1371-1379.
- Lam, H.Q., Bigot, Y.L., Delmas, M., and Avignon, G. (2001). Formic acid pulping of rice straw. *Ind. Crops Prod.*, 14(1): 65-71.
- Li, J. (2011). Isolation of lignin from wood, BSc thesis, Faculty of Technology. SAIMAA University of applied science, USA.
- Lora, J.H., Glasser, W.G., 2002. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.* 10, 39-48.
- Lin, S.Y. and W.D. Carlton. (1992). *Methods in Lignin Chemistry*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 69: 627-642.
- Lora J. H., Glasser W.G. (2002). Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to non renewable materials. *J.Polym. Environ.* 10(1-2), 39-48.
- Louhelainen, J., Alen, R., Zielinski, 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," *Journal of Pulp and Paper Science* 28(9), 285 - 291
- Lubis, A.A. (2007). *Lignin Isolation from Black Linde (Black Liquor) Pulp Cooking Process Soda and Pulp Sulphate (Kraft)*. (Essay). Bogor Agricultural Institute. Bogor. 81 p.
- Lubis, M.A.R, A.R Dewi, L Risantoa, LH Zaini, E Hermiatia. (2012). Isolation and Characterization of Lignin from Alkaline Pretreatment Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit Bunch and Sugarcane Bagasse. *Mechatronics, Electrical Power, and Vehicular Technology XX . XX-XX 2.* 1-5 p.
- Mankar, S., Chaudhari, A., Soni, I., (2012). Lignin in phenol-formaldehyde adhesives *International Journal of Knowledge Engineering* 3, 116-118.

- Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., Xu, C. (2013). Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters. *Bioresource Technology* 139, 13-20.
- Namane, M.; García-Mateos F.J., Sithole, B.; Ramjugernath, D.; Rodríguez-Mirasol, J. And Cordero, T. Characteristics of Lignin Precipitated with Organic Acids as A Source for Valorisation of Carbon Products. *Cellulose Chemistry and Technology*. Vol. 50 (3-4): 355-360
- Poppius –Levlin, K., Mustonen, R., Huovila, T., and Sundquist, J. (1991). Milox pulping with acetic –acid . *paperi ja Puu-Paper Timber.*, 73(2): 154-158.
- Ralph SA, Ralph J, Landucci L. (2004) NMR Database of Lignin and Cell-Wall Model Compounds. U.S. Forest Products Laboratory, Madison, WI: <http://ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=10491> (July 3, 2006)
- Santoso, A. (2003). Synthesis and Establishment of Lignin Resolsinol Formaldehyde Resins for Adhesives Lamina Wood. Dissertation. Post Graduate Program, Bogor Agricultural University, Bogor.
- Schorr, D., P. N. Diouf, and T. Stevanovic. (2014). “Evaluation of industrial lignins for biocomposites production”, *Industrial Crops and Products*, vol. 52, pp. 65-73.
- Setyawardhani, D. A. (2014). Practical Guidelines for Quantitative Chemistry Analysis. Surakarta.
- Sahoo, S., Seydibeyolu, M.Ö., Mohanty, A.K., Misra, M., (2011). Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. *Biomass and Bioenergy* 35, 4230-4237.
- Sarkar, S., Adhikari, B. (2001). Jute felt composite from lignin modified phenolic resin. *Polymer Composites* 22, 518-527.
- Schorr, D., Diouf, P.N., Stevanovic, T. (2014). Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. *Industrial Crops and Products* 52, 65-73.
- Sun, R.R., Tomkinson, J.J., Lloyd Jones, G.G. (2000). Fractional characterization of ash-AQ lignin by successive extraction with organic solvents from oil palm EFB fibre. *Polymer Degradation and Stability* 68, 111-119.
- Sjostrom, E. (1981). *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York, 223 p.
- Syahmani. (2000). Isolation, Sulfonation and Lignin Acetylation of Oil Palm Bunches and Studies Its effect on Urea Dissolution Process. (Thesis). Faculty of Mathematics and Science, Bandung Institute of Technology. Bandung.
- Sundin, J. (2000). *Precipitation of kraft lignin under alkaline conditions*. Ph.D thesis, 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
- Theliander, H. (2010). The LignoBoost process: Solubility of lignin. International Chemical Recovery Conference 29<sup>th</sup> March - 1<sup>st</sup> April 2010 Williamsburg, VA, USA. 33-42.
- Vainio, U., Maximova, N., Hortling, B., Laine, J., Stenius, P., Simola, L. K., Gravitis, J. & Serimaa, R. (2004). Morphology of Dry Lignins and Size and Shape of Dissolved Kraft Lignin Particles by X-ray Scattering. *Langmuir*, 20, 9736-9744.
- Vasileva, T, S. Nenkova, K. Stanulov. (2007). Obtaining of Phenolic Compounds through Alkaline Depolymer-ization of Technical Hydrolysis Lignin, *Cellulose Chem. Technol.*, 41, 7-8:379-384.

- Vishtal, A. And Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioRes.* 6, 3547–3568.
- Xu, F., Sun, J.-X., Sun, R., Fowler, P., Baird, M.S. (2006). Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Ind. Crops Prod.* 23, 180–193.
- Zhang, A.P., Liu C.F., Sun R.C and Xie, J. (2013). Extraction, purification and characterization of lignin fractions from sugarcane bagasse. *Bioresources.* 8 (2): 1604-1641.
- ZHU, W. (2013). Equilibrium of Lignin Precipitation The Effects of pH, Temperature, Ion Strength and Wood Origins. *THESIS. Forest Products and Chemical Engineering Department of Chemical and Biological Engineering Chalmers University Of Technology Gothenburg, Sweden.*

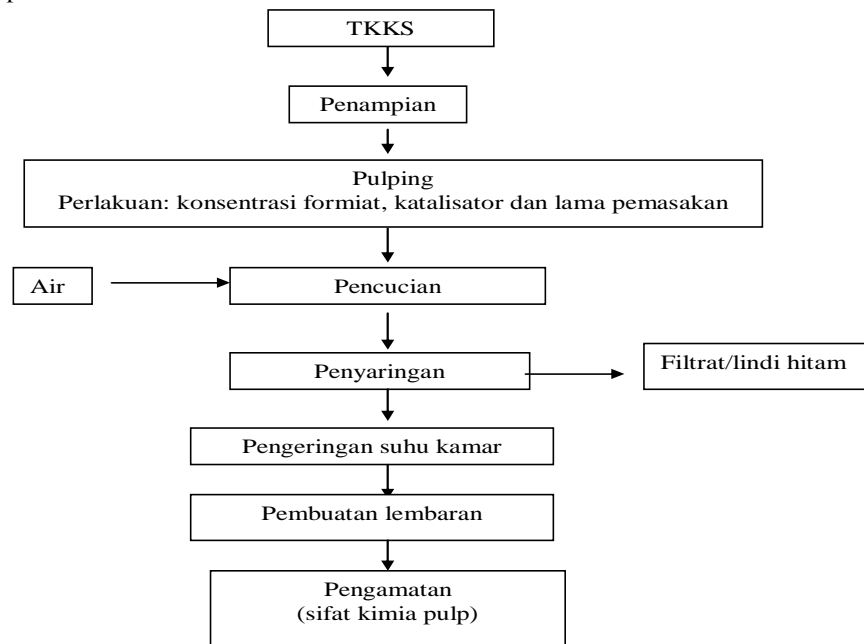


**Lampiran 3. Desain alat untuk pulping pada tingkat lab**

Gambar 1. Proses produksi pulp TKKS (1. Hot plate/pemanas, 2. Panci pemasak, 3. Labu leher tiga, 4. Termometer, 5. Kondensor/pendingin balik, 6. Statif).

### Lampiran 3. Teknologi Tepat Guna

Tahap pertama



Gambar 2. Diagram proses pemasakan pulp