

**LAPORAN PENELITIAN
HIBAH FUNDAMENTAL TAHUN KE-1**



**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
Juni 2016**

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.T.P.M.P.
 Perguruan Tinggi : Universitas Lampung
 NIDN : 0030097102
 Jabatan Fungsional : Lektor Kepala
 Program Studi : Teknologi Hasil Pertanian
 Nomor HP : 085841147700
 Alamat surel (e-mail) : hidayati_thpa@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 1 dari rencana 2 tahun
 Biaya Tahun Berjalan : Rp 60.000.000,00
 Biaya Keseluruhan : Rp 148.000.000,00

Mengetahui,
 Wakil Dekan I Fakultas Pertanian

 (Prof. Dr. Dermiyati, M.Agr.)
 NIP/NIK 196508041987032002

Bandar Lampung, 8 - 11 - 2016
 Ketua,


 (Dr. SRI HIDAYATI S.T.P.M.P.)
 NIP/NIK 197109301995122002

Menyetujui,
 Ketua I PPM

 (Warsanto, Ph.D.)
 NIP/NIK 196302161987031003

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. Target khusus dari penelitian adalah untuk mengetahui karakteristik dan perubahan sifat dari lignin hasil pemurnian baik yang dilakukan dengan metode asam maupun metode basa sehingga dapat memberi kontribusi keilmuan dengan mengetahui perubahan struktur kimia pembentuk lignin akibat perlakuan isolasi lignin yang berbeda. Tahun pertama yang dilakukan adalah melakukan pulping TKKS dengan menggunakan metode *formacell* yaitu dengan menggunakan pelarut organik, dan pengamatan terhadap rendemen, kadar lignin, pH, dan padatan total lindi hitam. Perlakuan yang dibuat adalah konsentrasi asam formiat 5, 10, 15, 20, 25, dan 30%.

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, 2016-06-08

Peneliti

DAFTAR ISI

	Halaman
Halaman Judul.....	1
Halaman Pengesahan.....	2
Ringkasan.....	4
BAB 1. PENDAHULUAN.....	5
1.1 Latar Belakang dan Masalah.....	5
1.2 Tujuan Khusus	6
1.3 Urgensi penelitian.....	6
1.4 Temuan yang Ditargetkan.....	8
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....	8
2.1. Delignifikasi	8
2.2 Isolasi Lignin.....	9
BAB III. METODE PENELITIAN.....	11
3.1 Alat dan Bahan.....	11
3.2 Tahapan Penelitian	12
3.3 Pelaksanaan Penelitian	12
3.4 Luaran yang akan dicapai	13
BAB IV. HASIL DAN LUARAN YANG DIHASILKAN.....	16
BAB V. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA.....	
BAB VI. KESIMPULAN DAN SARAN.....	16
DAFTAR PUSTAKA.....	16
LAMPIRAN.....	20

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:

1. Berapakah konsentrasi formaldehid yang optimal yang menghasilkan rendemen lignin yang terbaik pada pulping TKKS?
2. Bagaimana karakteristik lignin yang dihasilkan dengan metode isolasi secara asam dan secara basa?

1.2 Tujuan Khusus

Secara rinci tujuan khusus penelitian adalah:

1. Mendapatkan kondisi proses pulping metode formacell yang terbaik yang menghasilkan rendemen dan kadar lignin yang tertinggi
2. 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, 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- β -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_2SO_4 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_2SO_4 , asam fosfat atau HCl dengan proses pengadukan yang baik. Asam fosfat memiliki tiga ion H^+ diikuti oleh asam sulfat (dua ion H^+), asam klorida dan asam nitrat memiliki satu ion H^+ . Oleh karena itu, asam yang paling baik untuk isolasi lignin adalah asam fosfat (Ibrahim dan Chuah, 2003). 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; Domingus dan Lazslio, 2004; Goncalves *et al.*, 2005; Jahan *et al.*, 2006; Zuidar dkk, 2007).

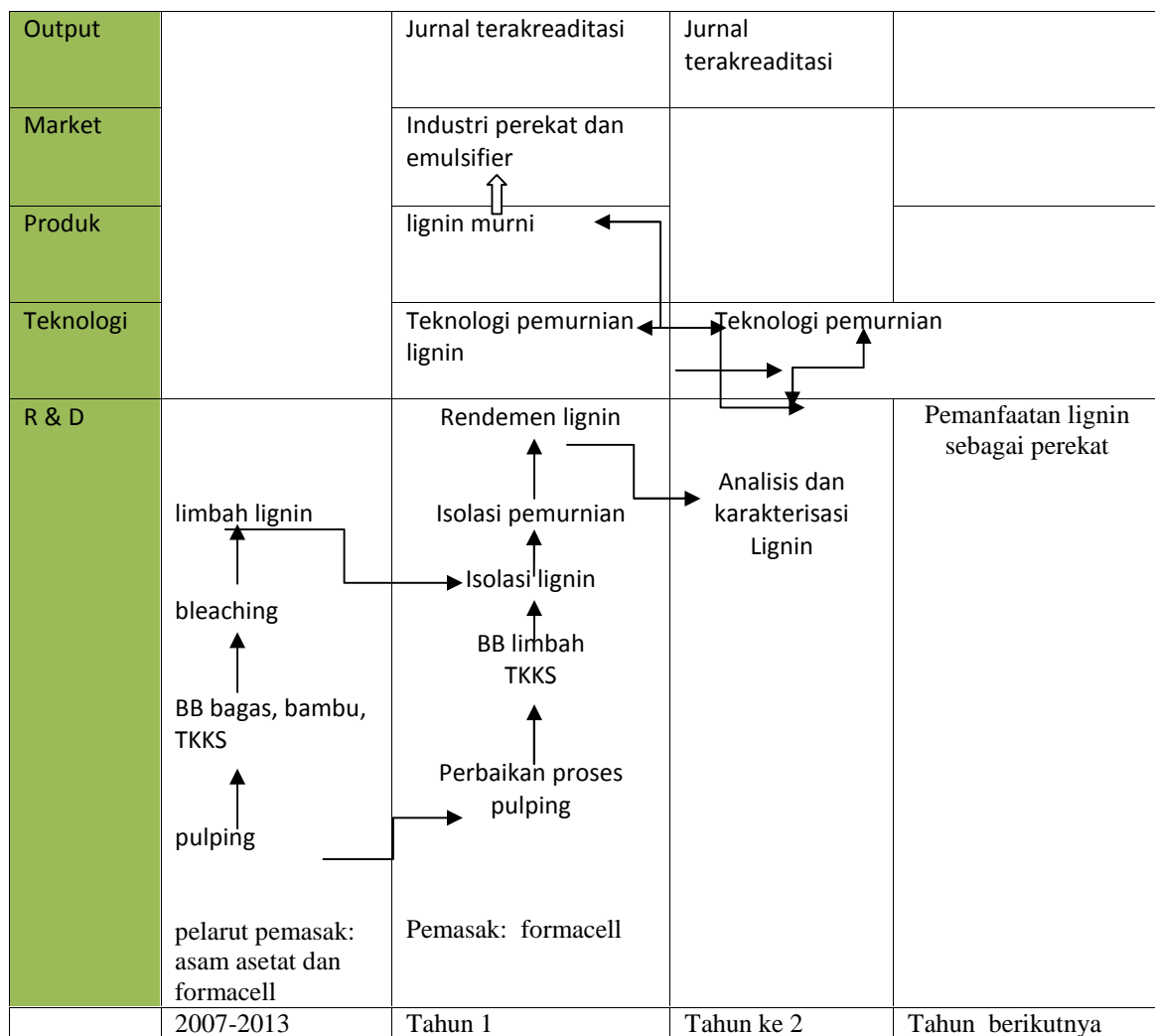
Menurut Syafii (2000), pulping organosolv menggunakan asam asetat (*acetocell*) menghasilkan sifat pulp yang baik dibandingkan dengan proses *alcell* dan *organocell*. Proses ini tidak menghasilkan emisi sulfur diudara sehingga relatif lebih ramah lingkungan (Muurinen, 2000; Jahal *et al*, 2006). Penggunaan 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 CO₂, 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 H₂SO₄ 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⁺ diikuti oleh asam sulfat (dua ion H⁺), asam klorida dan asam nitrat memiliki satu ion H⁺. Oleh karena itu, asam yang paling baik untuk isolasi lignin adalah asam fosfat (Ibrahim dan Chuah, 2003). Hasil penelitian Heradewi (2007) diketahui interaksi antara katalis basa dan asam berpengaruh nyata terhadap rendemen, tingkat kemurnian dan keasaman (pH) isolat lignin. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa penambahan katalis basa (NaOH) pada larutan pemasak delignifikasi *organosolv* dan bertambahnya konsentrasi asam sulfat pada proses pengasaman lindi hitam dapat meningkatkan rendemen dan tingkat kemurnian isolat lignin. Namun, penambahan katalis basa (NaOH) lebih dari 10% dan penggunaan konsentrasi asam sulfat lebih dari 20% menyebabkan rendemen dan tingkat kemurnian isolat lignin semakin kecil karena adanya degradasi komponen non lignin dan reaksi kondensasi yang berlebihan. 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, HPO_3 , KMNO_4 , KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HCl, H_2SO_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°C pada tekanan yang terjadi pada suhu 150°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

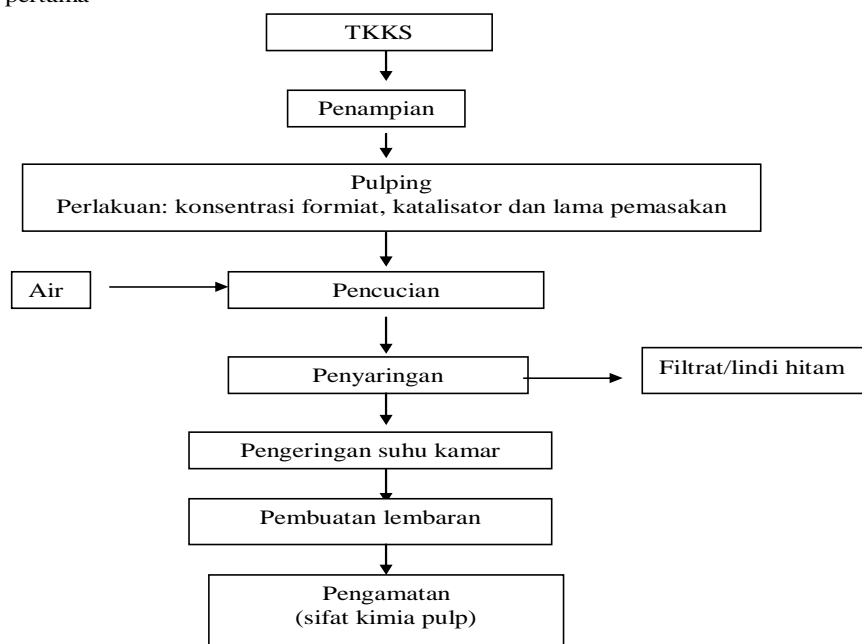
Pulp disaring dengan menggunakan Hidrolic Screener. Hidrolic screener bekerja menyaring pulp yang telah menjadi serat-serat yang pada kisaran 80 mesh. Filtrat yang berupa liquor atau lindi hitam dianalisis kadar ligninnya. Dianalisis pulp dan filtrat yang diperoleh yaitu kadar selulosa, hemiselulosa, 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

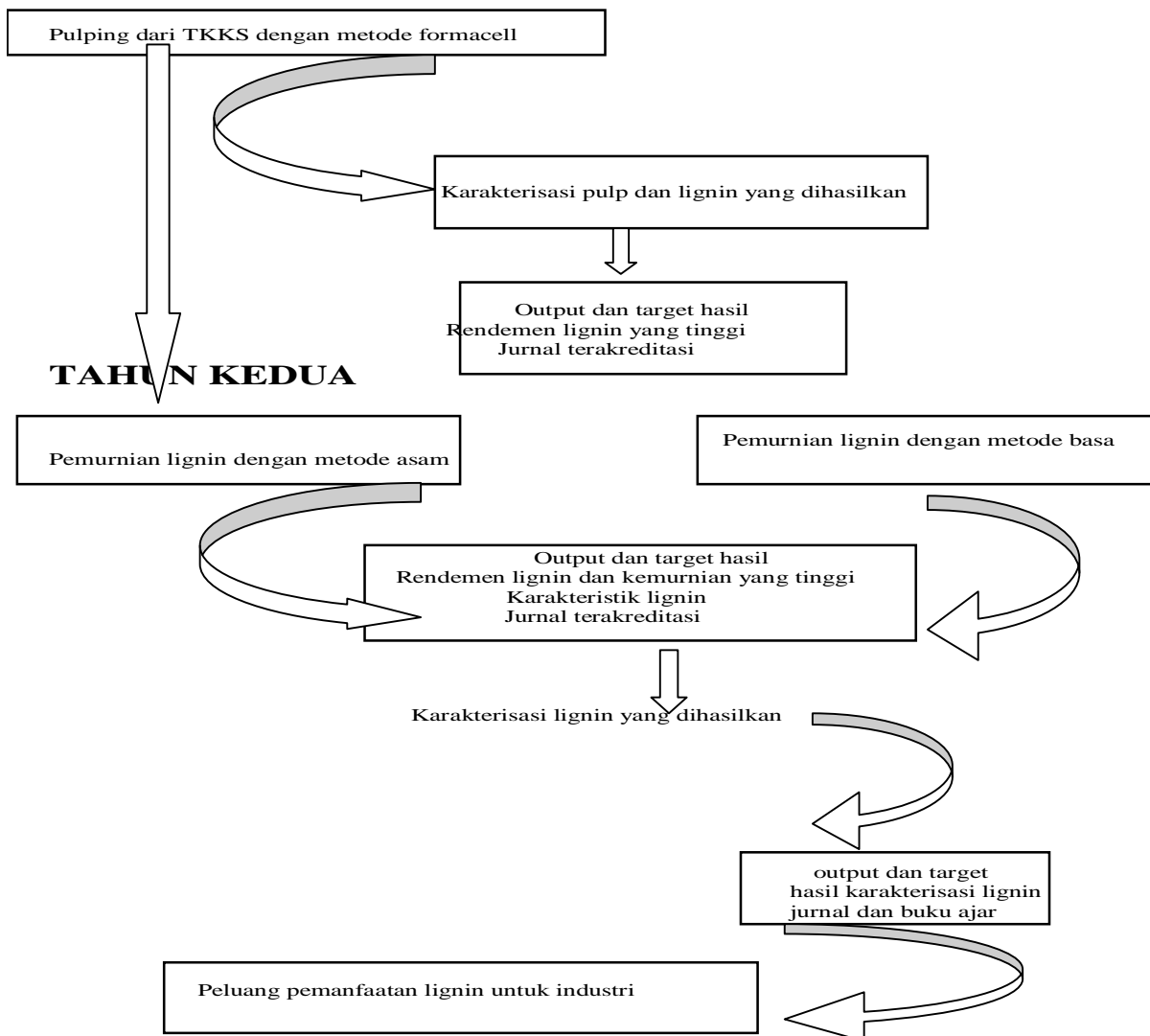
1. Menghasilkan rancangan kondisi isolasi dan pemurnian lignin menghasilkan rendemen lignin tertinggi
2. Menghasilkan 1 jurnal terakreditasi dan draft buku ajar.

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

Tahap pertama

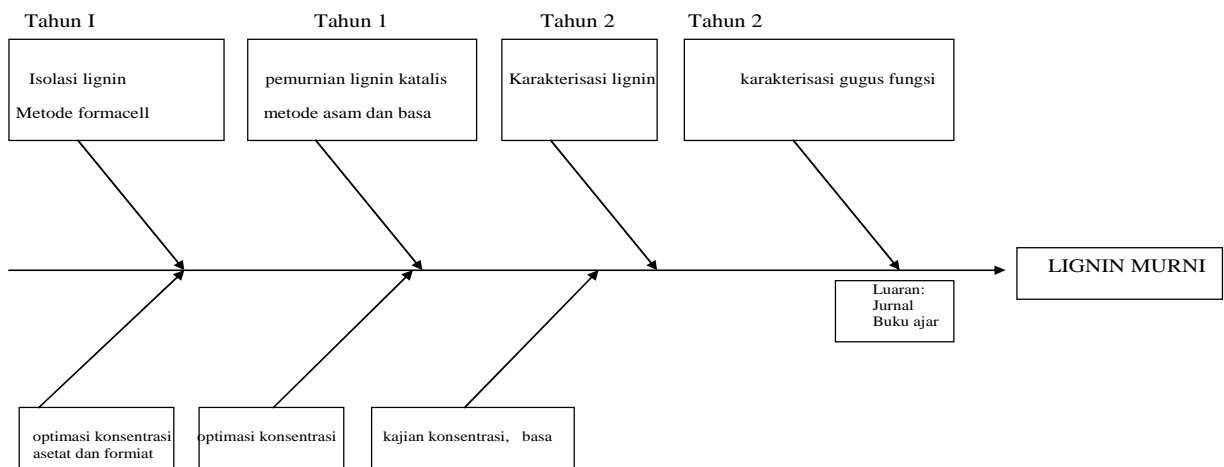


Gambar 2. Diagram proses pemasakan pulp

TAHUN PERTAMA

Gambar 4. Skema kegiatan yang akan dikerjakan

Diagram Tulang ikan Bagan Alir Sistematika Kegiatan



BAB IV. KEGIATAN PENELITIAN YANG TELAH DILAKUKAN

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).

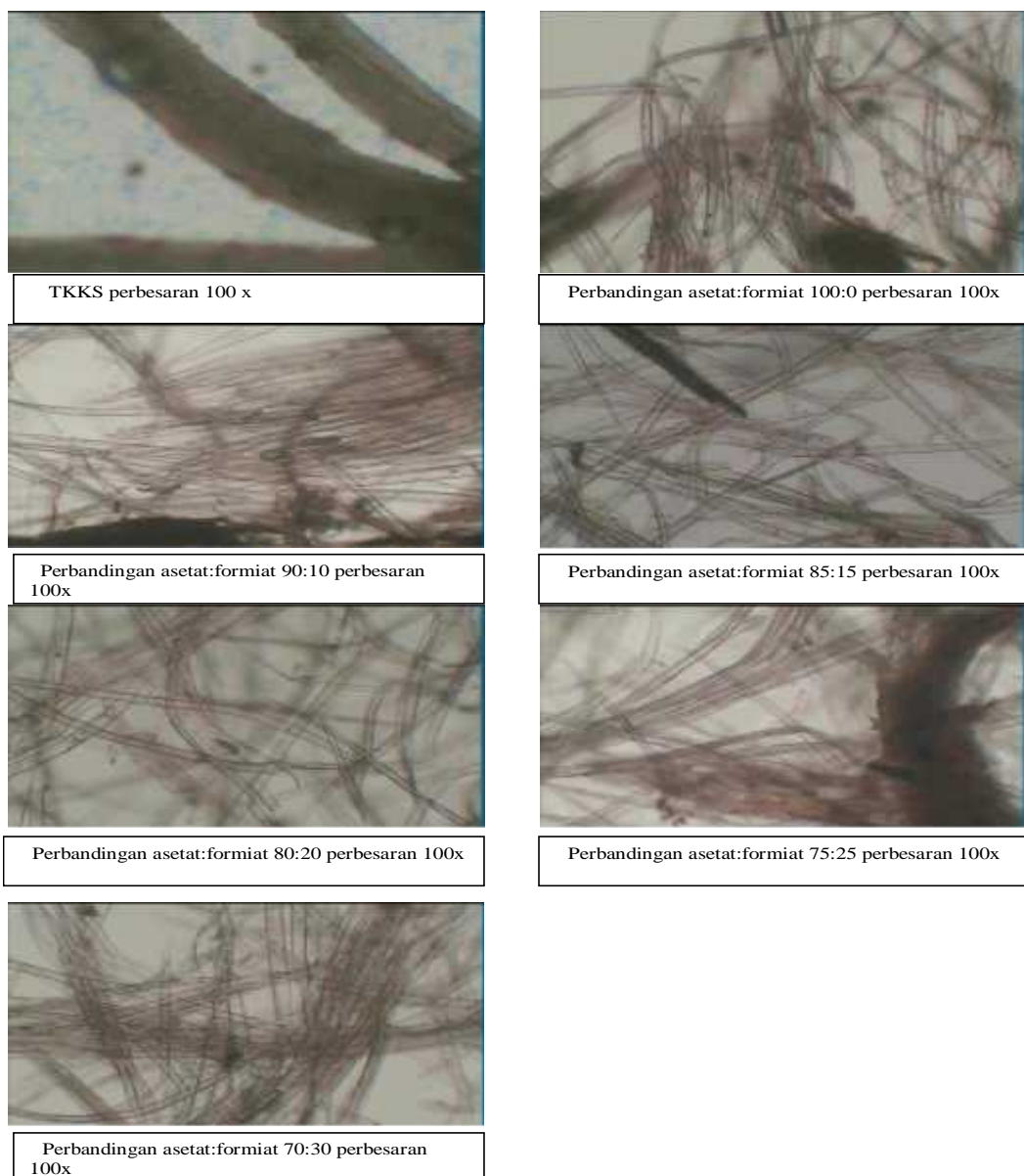
Rendemen Pulp

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).

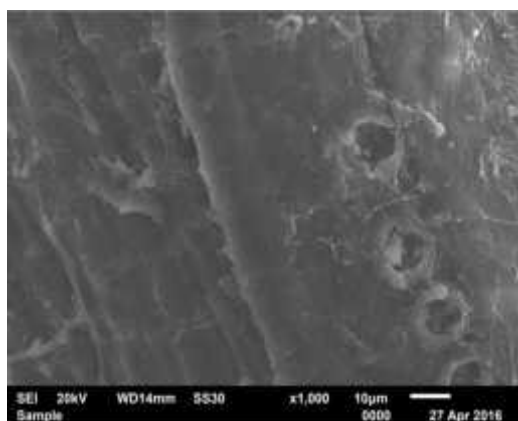


Gambar 4. Pengaruh perbandingan asam asetat:asam formiat terhadap rendemen pulp TKKS

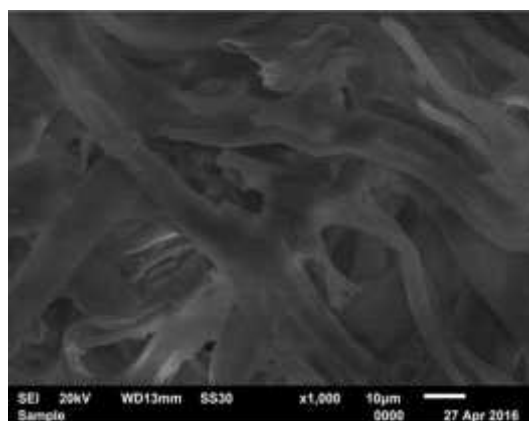
Hal ini diduga karena pemasakan dengan larutan asam memiliki sifat reaktif, sehingga dapat memutuskan ikatan kompleks lignin-polisakarida yang mengakibatkan semakin rendahnya rendemen pulp yang dihasilkan karena penurunan kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin. Menurut Wardoyo (2001) menyatakan bahwa 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.

C. Masalah yang dihadapi

Indent bahan kimia yang lama, sehingga menghambat pelaksanaan penelitian selanjutnya. Selain itu, masalah pemadaman listrik secara bergilir dari PLN mengganggu pelaksanaan penelitian.

BAB 5. RENCANA KEGIATAN SELANJUTNYA

Pelaksanaan penelitian selanjutnya yaitu melanjutkan analisis total padatan dari hasil lindi hitam yang dihasilkan.

BAB 6. 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, 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. *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. *Holzforschung*, 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

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. *Holzforschung*, 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, 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.
- 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. *Holzforschung*, 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 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% respectively.

Keywords: EFBOP, acetic 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, pendaauran 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).

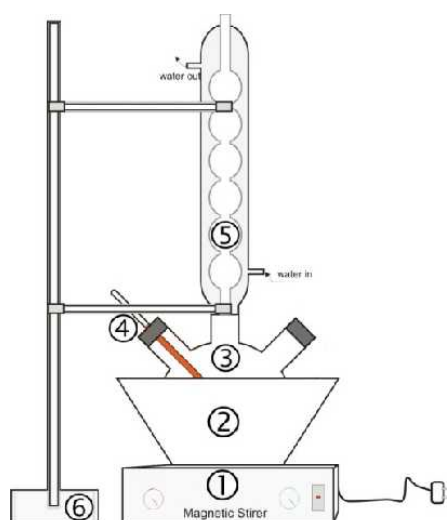
Faktor yang mempengaruhi keberhasilan pulping acetosolv adalah rasio pelarut dengan air, rasio antara jumlah pelarut pemasak dengan bahan yang akan dimasak, suhu pemasakan, dan lama pemasakan (Ibrahim *et al.*, 2004; Domingus dan Lazslio, 2004; Goncalves *et al.*, 2005). Untuk mempercepat proses delignifikasi perlu dilakukan penambahan katalisator. Katalisator asam yang dapat digunakan adalah HCl dan H₂SO₄. (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 mNm²/g dan indeks sobek 2,52 kPa²/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_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).

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, (K(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 H₂SO₄ 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 H₂SO₄ 72%. Direndam, selama 4 jam pada suhu kamar kemudian ditambahkan 150 ml H₂SO₄ 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).

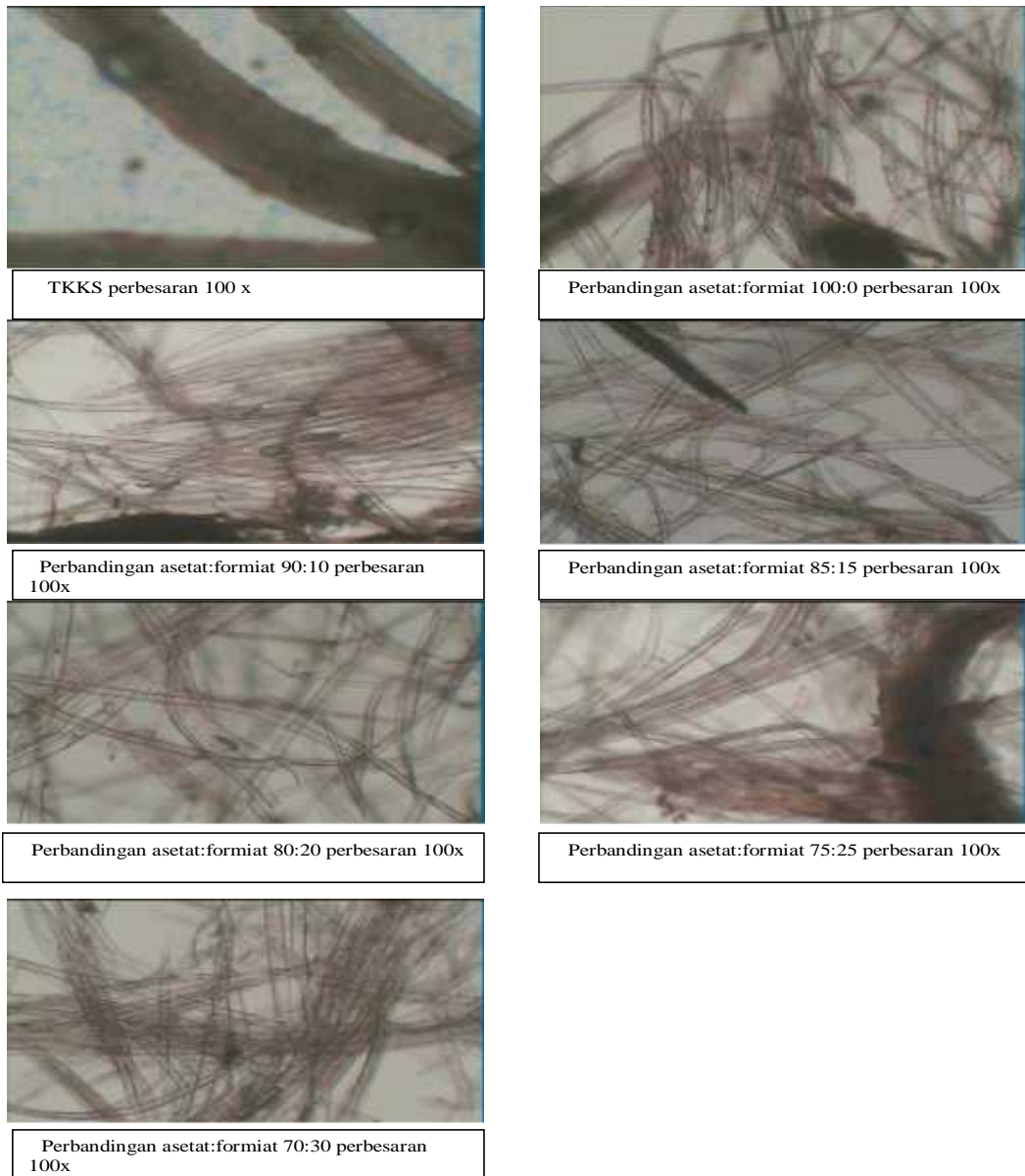
Rendemen Pulp

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).

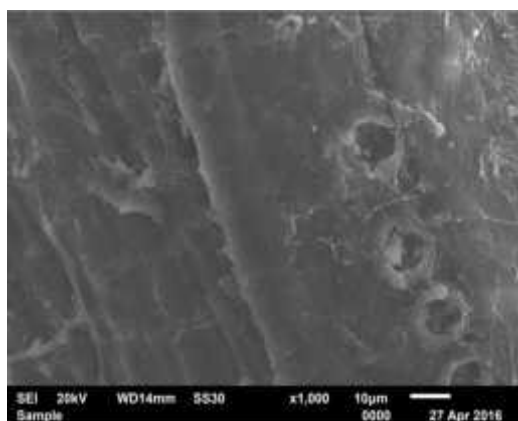


Gambar 4. Pengaruh perbandingan asam asetat:asam formiat terhadap rendemen pulp TKKS

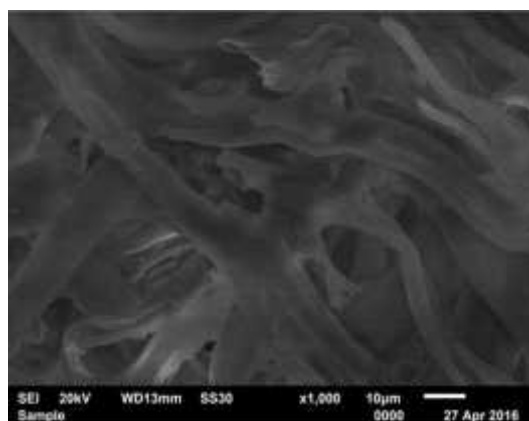
Hal ini diduga karena pemasakan dengan larutan asam memiliki sifat reaktif, sehingga dapat memutuskan ikatan kompleks lignin-polisakarida yang mengakibatkan semakin rendahnya rendemen pulp yang dihasilkan karena penurunan kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin. Menurut Wardoyo (2001) menyatakan bahwa 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; Poujoozi *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; Dominggus 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 H₂SO₄. (Ibrahin *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.

Dominggus 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 H₂SO₄ 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

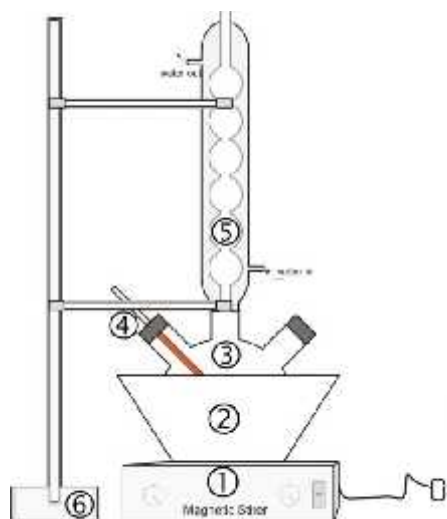
Pan dan Sano (2005) menyatakan bahwa adanya katalis H_2SO_4 mampu mengurangi xilosa pada jerami gandum sebesar 60%.

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 penelitian.

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 H₂SO₄ 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 H₂SO₄ 72%. Direndam, selama 4 jam pada suhu kamar kemudian ditambahkan 150 ml H₂SO₄ 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.

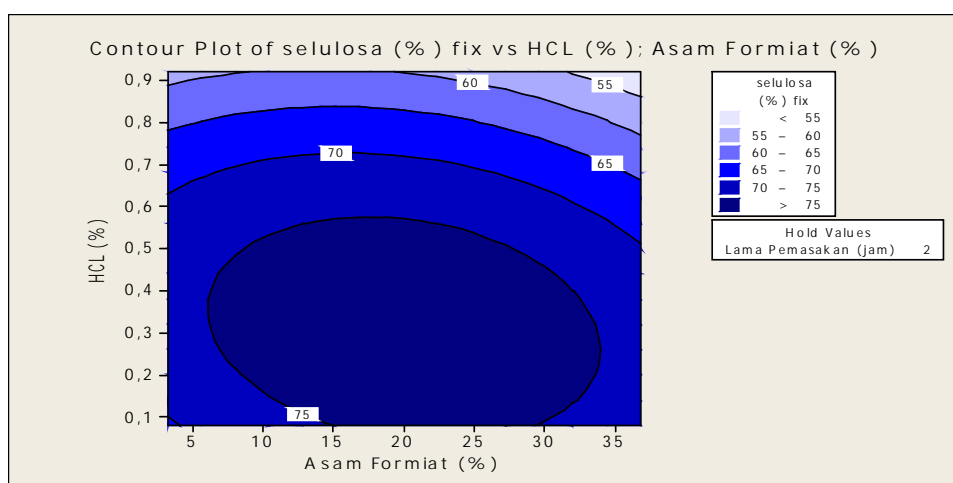
Hasil tersebut ditunjukkan dengan nilai *Lack of Fit* sebesar 0,196 yakni lebih besar dari level signifikansi 5%. Untuk pengujian asumsi kenormalan residual dilakukan dengan uji *Kolmogorov-Smirnov* dimana nilai statistik *Kolmogorov-Smirnov* (KS hitung) adalah 0,105, sementara nilai *Kolmogorov-Smirnov* dari tabel (KS tabel) untuk $\alpha = 0,05$ dan jumlah pengamatan 20 adalah 0,294 (Tabel Kuantil Uji Statistik *Kolmogorov-Smirnov*). Karena KS hitung < KS 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.



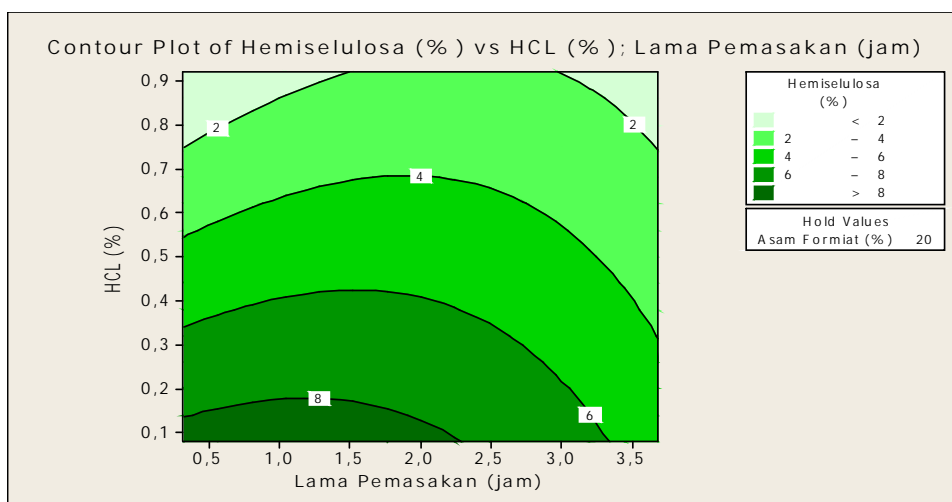
Gambar 3. Kontur respon selulosa sebagai fungsi dari HCl dan asam formiat pada proses pulp TKKS

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

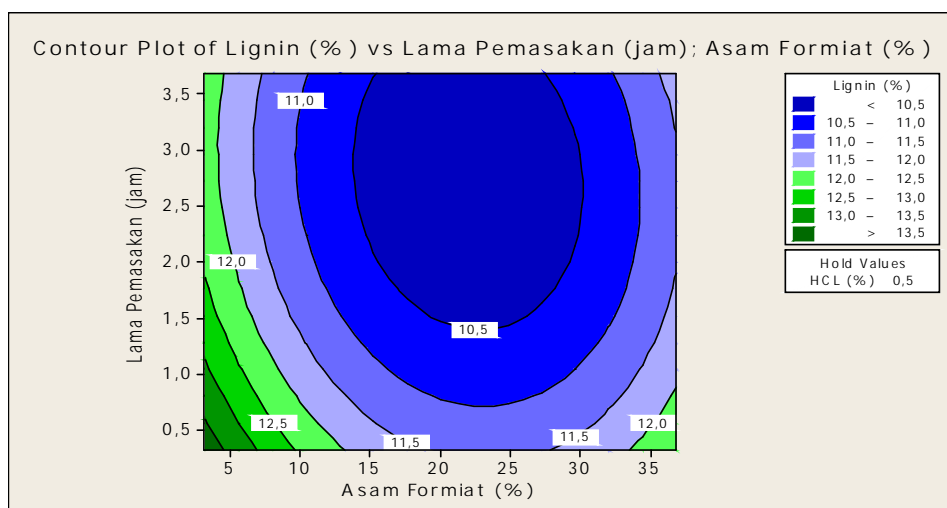
Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai rata-rata lignin yang dihasilkan pada penelitian ini berkisar antara 6,1% sampai 15,9% dengan rata-rata sebesar 11,2%. Konsentrasi asam formiat, HCl dan lama pemasakan berpengaruh nyata terhadap kadar lignin. Kadar lignin terkecil diperoleh pada konsentrasi HCl 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).

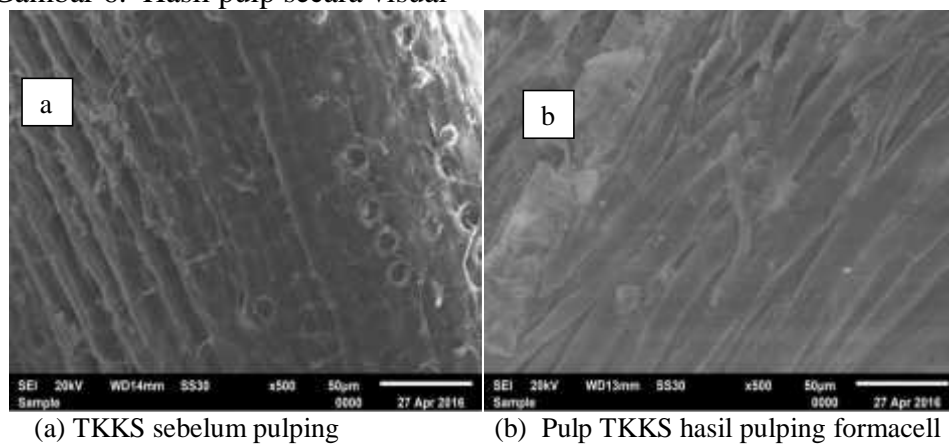
Morfologi TKKS sebelum dan perlakuan formacell diuji dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dengan perbesaran 500x (Gambar 7). Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses pulping TKKS dengan menggunakan metode formacell menghasilkan perubahan morfologi permukaan TKKS. Permukaan TKKS setelah 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

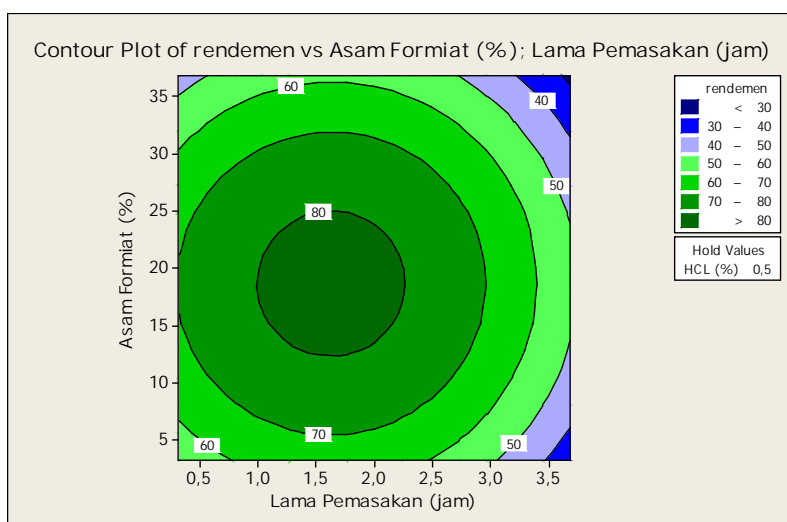


Gambar 7. Hasil analisis SEM TKKS sebelum dan sesudah di pulping (perbesaran 500x)

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 ujinya berturut-turut adalah 75% selulosa, 8% hemiselulosa, 10% lignin, dan 80% rendemen.

DAFTAR NOTASI

Y	=	respons selulosa,
β_0	=	adalah intersep
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ dan β_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

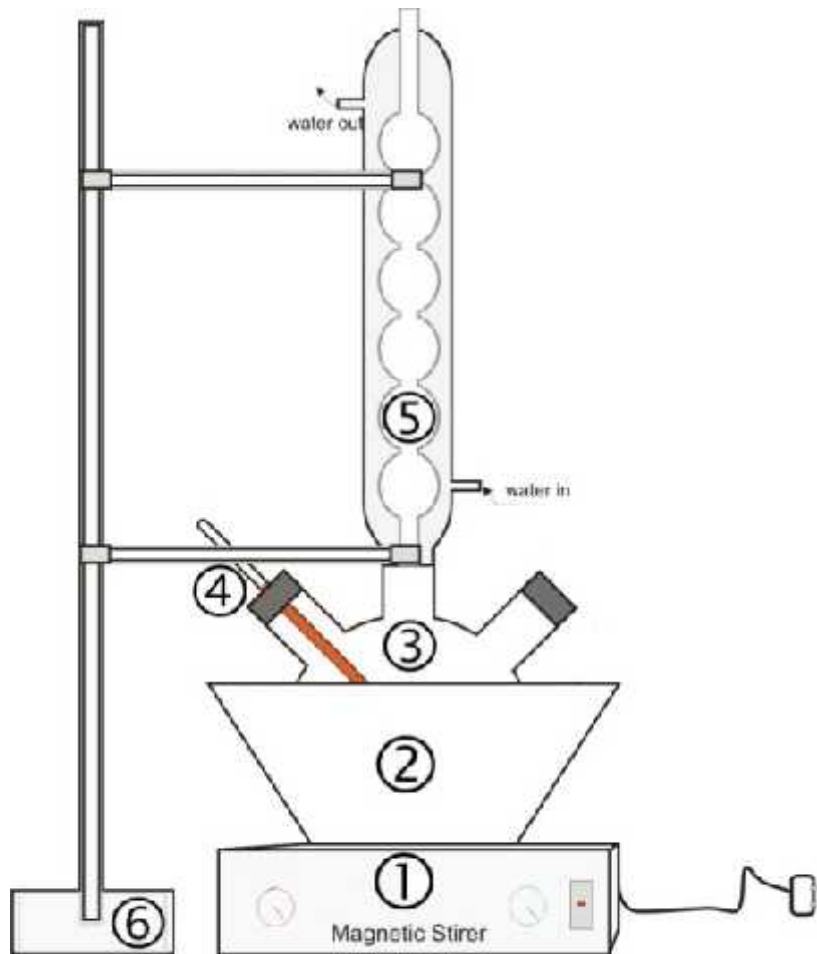
- Anindyawati, T., (2009), Prospek enzim dan limbah lignoselulosa untuk produk bioetanol, *Jurnal LIPI*, 44(1), pp. 49-56.
- Aremu, M. O., Aperolola, S. O and Dabonyan, O. O., (2015), Suitability Of Nigerian Corn Husk And Plantain Stalk For Pulp and Paper Production, *European Scientific Journal*, Vol.11 (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 Response Surfaces, John Wiley 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.

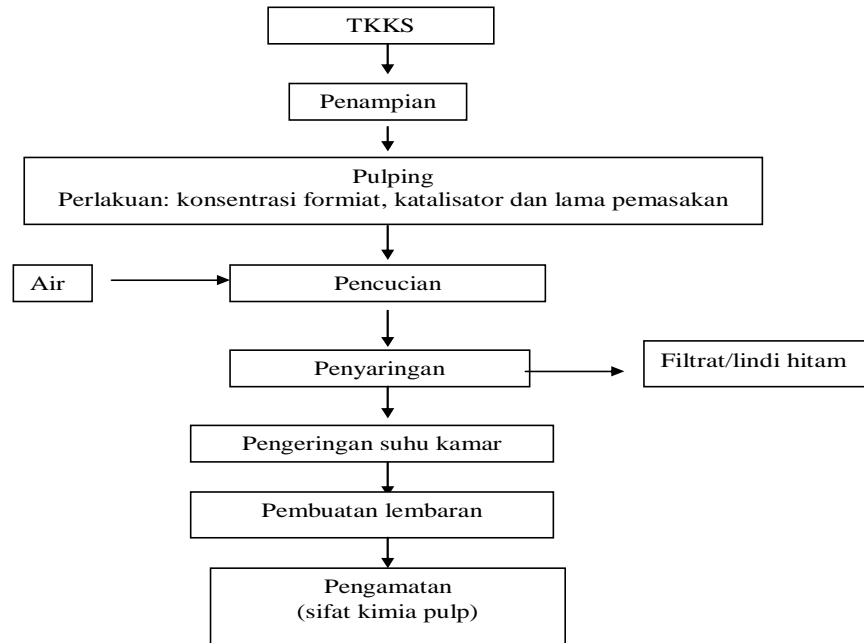
- Paorjoozi, M, Rovsshandeh, J,M and Ardeh, S.N., (2004), Bleachibility of Rice Straw Organosolv Pulp, *Iranian Polymer Journal*. 13(4): 275-280.
- Parajo, J.C., Alonso, J.L., Vazquez, D and Santos, V., (1993), Optimization of Catalyzed Acetosolv Fractionation Of Pine, *Holzforchung*, 4, pp. 188 - 196.
- 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.
- 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

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).

Tahap pertama



Gambar 2. Diagram proses pemasakan pulp