

## **II. TINJAUAN PUSTAKA**

### **A. Kelapa Sawit dan Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKS)**

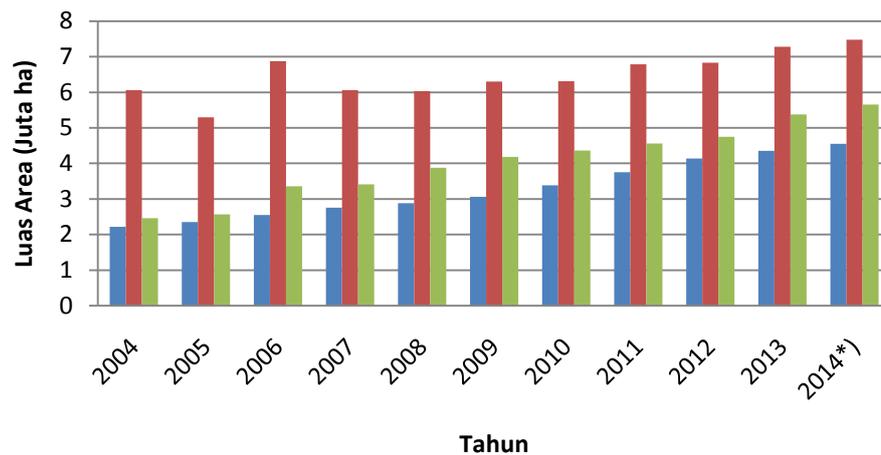
#### **1. Kelapa Sawit**

Kelapa sawit merupakan tumbuhan pohon yang tingginya dapat mencapai 24 meter, bunga dan buahnya berupa tandan serta bercabang banyak. Daging dan kulit dari buahnya mengandung minyak, minyak inilah yang dimanfaatkan oleh manusia sebagai minyak goreng, sabun, dan lilin. Ampasnya biasa digunakan sebagai bahan pembuat pakan ayam sedangkan tempurungnya dapat digunakan sebagai arang. Tanaman kelapa sawit yang tersebar di Indonesia berasal dari Guenia, pantai barat afrika (Loebis, 1992).

Produktivitas kelapa sawit dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu iklim, jenis bibit, jenis tanah, dan teknologi yang diterapkan. Pada kondisi optimal, kelapa sawit akan menghasilkan 20-25 TBS/ha/tahun yang dikalkulasikan akan menghasilkan 4-5 ton minyak sawit (Kiswanto dkk, 2008).

Indonesia terkenal dengan perkebunan kelapa sawitnya yang sangat luas. Pada tahun 2006, Indonesia memiliki perkebunan kelapa sawit seluas 6,70 juta ha dengan produktivitas mencapai 31,98 juta ton pada tahun 2006. Dikarenakan harga CPO di pasar dunia terus meningkat kemungkinan terbesar pada tahun-tahun yang akan datang perkebunan kelapa sawit akan terus meningkat pula.

Dalam waktu 15 tahun terakhir, jumlah produksi minyak kelapa terus meningkat. Pada tahun 1996 CPO yang diproduksi sebesar 19,8 juta ton menjadi 48 jutan ton pada tahun 2010. Perkembangan luas areal kelapa sawit dari tahun 2004 sampai 2014 dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Perkembangan Luas Areal Perkebunan Kelapa Sawit (Ditjen Perkebunan, 2014).

Ket: ■ Petani mandiri  
 ■ Negara  
 ■ Swasta

## 2. Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKS)

Tandan kosong kelapa sawit memiliki kandungan kimia yang sama seperti kayu ataupun tanaman lainnya, TKS mengandung lemak, protein, selulosa, lignin dan hemiselulosa. Berdasarkan komposisi kimiawi ini, lignin dapat dimanfaatkan sebagai substrat (bahan dasar) dalam pembuatan asam- asam organik, pelarut aseton, butanol, etanol, protein sel tunggal, zat antibiotika, *xanthan* dan bahan kimia lainnya melalui biokonversi (Said, 1994). Komponen kimia TKS dari hasil penelitian sebelumnya dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi TKS (persen berat kering)

| Komposisi<br>(dalam %) | Tun Tedja<br>Irwandi,<br>1991 | Pratiwi <i>et al</i> ,<br>1988 | Azemi <i>et al</i> ,<br>1994 | Darnoko <i>et al</i> ,<br>1995 |
|------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Lemak                  | 5,35                          | -                              | -                            | -                              |
| Protein                | 4,45                          | -                              | -                            | -                              |
| Selulosa               | 32,55                         | 35,81                          | 40                           | 38,76                          |
| Lignin                 | 28,54                         | 15,70                          | 21                           | 22,23                          |
| Hemiselulosa           | 31,70                         | 27,01                          | 24                           | -                              |
| Sari                   | -                             | -                              | -                            | 6,37                           |
| Pentosan               | -                             | -                              | -                            | 26,69                          |
| Holosekulosa           | -                             | -                              | -                            | 67,88                          |
| Abu                    | -                             | 6,04                           | 15                           | 6,59                           |
| Pektin                 | -                             | -                              | -                            | 12,85                          |
| Kelarutan dalam:       | -                             | -                              | -                            | -                              |
| - 1% NaOH              | -                             | -                              | -                            | 29,96                          |
| - Air panas            | -                             | -                              | -                            | 13,89                          |
| - Air dingin           | -                             | -                              | -                            | 16,17                          |

(Heradewi, 2007).

## B. Komponen Tandan Kosong Kelapa Sawit

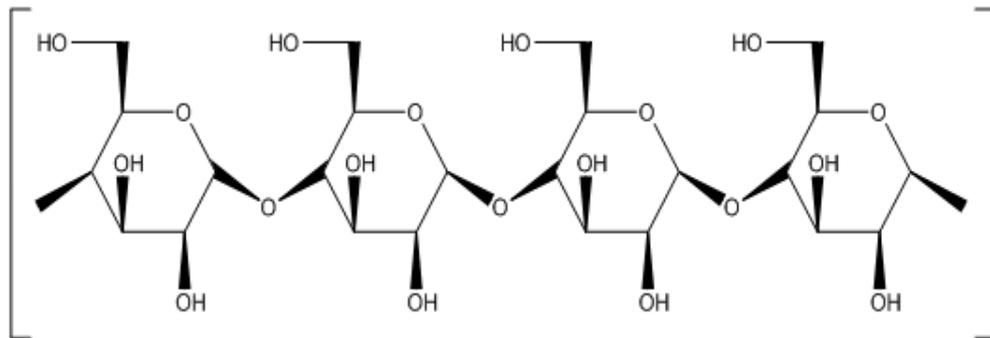
### 1. Selulosa

Selulosa merupakan polimer linear yang dihasilkan oleh tanaman. Strukturnya merupakan polisakarida dan jumlahnya sangat berlimpah dalam polimer alam. Selain itu, selulosa merupakan senyawa hidrofilik, polimer kristalin dengan bobot molekul tinggi. Nilai derajat polimerisasi selulosa sebesar 1500 memiliki berat molekul lebih dari  $2,4 \times 10^6$  g/mol. Senyawa ini hanya larut dalam pelarut ionik dan tidak dapat diproses secara termal karena dapat terdegradasi sebelum meleleh.

Selulosa merupakan homopolimer linear dengan ikatan (1→4) β unit glukopiranososa. Pada tahun 1838 kimiawan Prancis Anselme Payen melaporkan bahwa hampir semua dinding sel tanaman tersusun atas substansi yang sama yang

disebut *cellules*. Sponsler dan Dore pada tahun 1926 mengemukakan gagasan bahwa selulosa tersusun atas rantai paralel yang panjang yang terdiri dari unit glukopiranososa yang dideteksi dengan diagram x-ray (Kuutti, 2013). Dalam satu molekul selulosa terdiri atas 14.000 monomer D-glulosa (Fessenden, 1986).

Struktur selulosa dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur Selulosa (Pushpamalar, 2006).

Selulosa merupakan material yang relatif higroskopis yang menyerap 8-14 % air dibawah tekanan normal. Meskipun demikian, senyawa ini tidak larut dalam air, tetapi mengembang. Selulosa juga tidak larut dalam larutan asam pada suhu rendah. Kelarutan polimer berhubungan erat dengan derajat hidrolisis. Akibatnya, faktor yang mempengaruhi laju hidrolisis selulosa juga mempengaruhi kelarutannya. Pada temperatur yang lebih tinggi kelarutannya akan meningkat karena energi yang disediakan cukup untuk memutus ikatan hidrogen yang terjadi pada struktur kristal molekul. Selulosa juga larut dalam asam dengan konsentrasi tinggi, tetapi menyebabkan degradasi kuat dari polimer tersebut. Dalam larutan basa terjadi pengembangan secara luas seiring pemutusan fraksi polimer dengan berat molekul rendah. Larutan selulosa yang telah dipakai dalam industri dan

praktek laboratorium terdiri dari kompleks dan tidak umum seperti *Cupriethylenediamine hydroxyde* atau *Cadmium Complex Dadoxen* (Harmsen, 2010).

## 2. Hemiselulosa

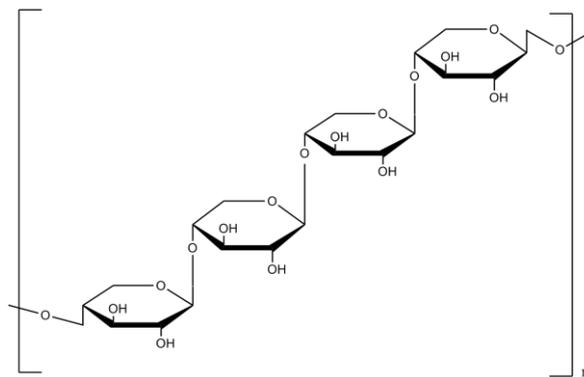
Hemiselulosa merupakan polimer dari pentosa (xilosa, arabinosa); heksosa (manosa, glukosa, galaktosa); dan asam gula. Berbeda dengan selulosa, hemiselulosa tidak homogen secara kimia. Hemiselulosa *hardwood* mengandung paling banyak xilan, sedangkan hemiselulosa *softwood* mengandung paling banyak glukomanan. Xilan merupakan heteropolisakarida dengan kerangka rantai homopolimerik dengan ikatan 1,4- $\beta$ -D unit xylopiranosa. Selain xilan dan xilosa, hemiselulosa juga mengandung arabinosa, asam glukoronat, atau 4-o-metil eter, dan asetat, ferulat, dan asam-p-kumarat.

Frekuensi dan komposisi dari cincin tergantung pada sumber xilan. Kerangkanya juga terdiri dari o-asetil,  $\alpha$ -L-arabinofuranosil, ikatan  $\alpha$ -1,2-glukoronat atau substituen asam 4-o-metil glukoronat. Xilan linear tanpa substituen telah diisolasi dari tangkai tembak. Xilan dapat dibagi menjadi homoxilan linear, arabinoxilan, glukoronoxilan, dan glukoronoarabinoxilan (Saha, 2003). Struktur hemiselulosa dapat dilihat pada Gambar 3.

Secara umum, model hidrolisis hemiselulosa berdasarkan pada katalis asam merusak rantai hemiselulosa yang panjang menjadi oligopolimer yang lebih pendek dilanjutkan dengan pemutusan kembali menjadi monomer gula. Model ini hanya berlaku pada pH dibawah 2 karena pada nilai pH diatas dua katalis ion

hidronium berkompetisi dengan katalis hidroksil. Asumsi kunci dari beberapa model kinetik bahwa laju reaksi oligomer menjadi monomer jauh lebih cepat daripada laju pembentukan oligomer. Di sisi lain, rendemmen xilosa pada model lain mengandung monomer dan oligomer tanpa menjelaskan jalur pembentukan oligomer. Walaupun fraksi gula hidroksilat merupakan oligomer, studi lebih mendalam dan klasifikasi tipe ini tidak dapat dijelaskan.

Hidrolisis kedua menggunakan asam 3,25 % telah dipertimbangkan untuk hidrolisis lebih lanjut beberapa produk oligomer ke dalam bentuk monomer, tetapi ketika xylosa diberi asam pada waktu lama, senyawa ini akan berubah menjadi furfural (Wyman, 2000). Hemiselulosa tidak larut dalam air pada suhu rendah. Hidrolisis hemiselulosa dimulai pada suhu yang lebih rendah daripada selulosa yang mana kelarutannya akan bertambah seiring dengan naiknya suhu (Harmsen, 2010).



Gambar 3. Struktur Hemiselulosa (Carpita, 2000)

### 3. Lignin

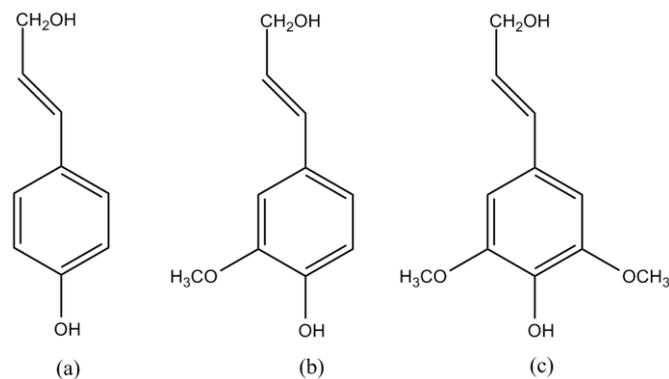
Lignin berasal dari bahasa Latin yaitu *lignum* yang artinya adalah kayu. Senyawa lignin merupakan senyawa polimer aromatik yang memiliki bobot molekul yang tinggi dengan unit dasar fenilpropana (kumaril alkohol, koniferil alkohol dan siringil alkohol) yang dihubungkan dengan ikatan – ikatan karbon (C–C) dan eter (C-O-C) yang relatif stabil (Casey,1980). Struktur lignin tidak teratur dan sulit dikarakterisasi dikarenakan tidak memiliki bentuk yang tetap. Lignin merupakan senyawa turunan alkohol kompleks yang menyebabkan dinding sel tanaman menjadi keras.

Lignin termasuk dalam heteropolimer dikarenakan sebagian besar monomernya terdiri dari para- hidroksifenilpropana dan semua lignin mengandung koniferil alkohol. Lignin terbentuk dari gugus aromatik yang saling dihubungkan dengan rantai alifatik yang terdiri dari 2-3 karbon. Radikal fenoksi yang bermacam-macam menyebabkan polimer lignin tidak linier melainkan bercabang dan membentuk struktur tiga dimensi. Disebutkan pula bahwa lebih dari (2/3) unit fenilpropana dalam lignin dihubungkan melalui ikatan eter, sedangkan sisanya melalui (1/3) melalui ikatan karbon. Berdasarkan strukturnya lignin dapat dibagi ke dalam dua kelompok, yaitu :

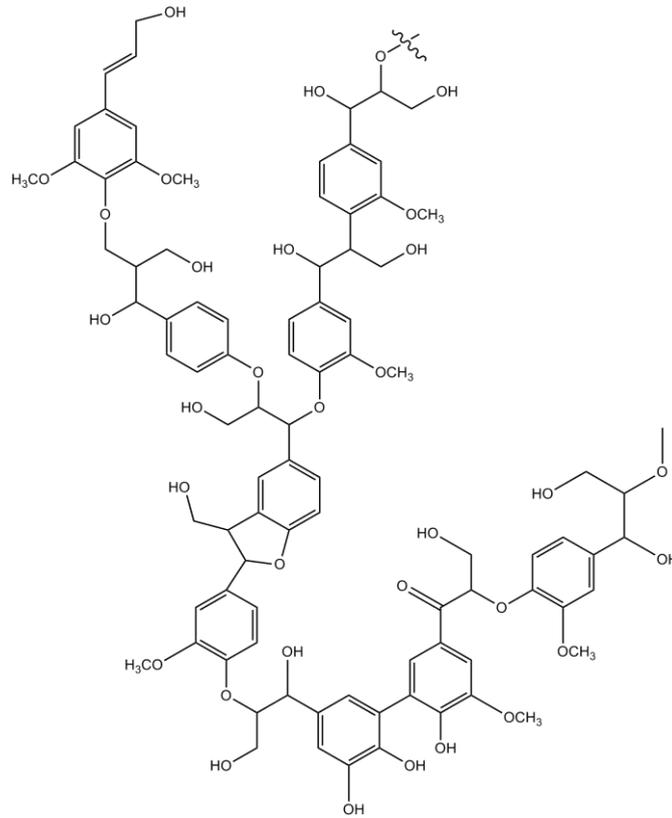
- a. Lignin Guaiasil merupakan polimer dari unit koniferil alkohol dan banyak terkandung dalam kayu daun jarum (*softwood*) dengan kadar lignin 23 -32% dan terdapat pada kayu daun jarum yang bersifat lebih homogen yang terutama disusun oleh unit guaiasil sekitar 90% dan sisanya p-hidroksi kumaril.

- b. Lignin Guaiasil – Siringil merupakan polimer dari unit koniferil alkohol dan sinapil alkohol bersifat lebih heterogen karena tersusun atas guaiasil dan siringil dan terdapat pada kayu daun lebar (*hardwood*) dengan kadar lignin 20% - 28% dan juga terdapat pada kayu tropis dengan kadar lignin 30% (Achmadi,1990).

Menurut Sjostrom (1995), konsentrasi lignin tertinggi terdapat dalam lamela tengah pada dinding sel suatu tanaman. Lignin yang terdapat pada tanaman biasanya memiliki heterogenitas yang secara botani berbeda dalam segi kelas, ordo, genus maupun pada jaringan selnya bahkan pada lapisan sel satu spesies tanaman. Keragaman proporsi siringil dan guaiasil terdapat diantara jenis kayu yang berbeda. Fengel dan Wegener (1995) menyatakan bahwa unit pembentuk lignin dan senyawa induk (*precursor*) primer yaitu p-hidroksikoumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Unit-unit Penyusun Lignin  
(a) p-koumaril alkohol, (b) koniferil alkohol (Guaiasil), (c) sinapil alkohol (Siringil)



Gambar 5. Struktur Lignin (Gregory, 2007).

Pada Gambar 5 menunjukkan struktur lignin yang tersusun dari 16 unit fenil propana dan struktur lignin sangat bervariasi menurut sumbernya. Lignin termasuk ke dalam kelompok polimerisasi cara ekor (*endwise polymerization*) yaitu penambahan polimer yang terjadi karena satu monomer bergabung dengan polimer yang sedang tumbuh (Fengel dan Wegener, 1995).

### C. Sifat dan Kegunaan Lignin

#### 1. Sifat Lignin

Secara fisis lignin berwujud amorf (tidak berbentuk), berwarna kuning cerah dengan bobot jenis berkisar antara 1,3-1,4 bergantung pada sumber ligninnya.

Indeks refraksi lignin sebesar 1,6. Sifatnya yang amorf menyebabkan lignin sulit dianalisa dengan sinar-X. Lignin juga tidak larut dalam air, dalam larutan asam dan larutan hidrokarbon. Karena lignin tidak larut dalam asam sulfat 72%, maka sifat ini sering digunakan untuk uji kuantitatif lignin. Lignin tidak dapat mencair, tetapi akan melunak dan kemudian menjadi hangus bila dipanaskan. Lignin yang diperdagangkan larut dalam alkali encer dan dalam beberapa senyawa organik (Kirk dan Othmer, 1952).

Menurut Damris *et al.* (1999), lignin mempunyai kelarutan yang sangat rendah dalam kebanyakan pelarut dan sangat sedikit larut dalam air. Fengel dan Wegener (1995) menyatakan pelarut-pelarut yang cocok untuk lignin analitik yang diisolasi dengan pelarut-pelarut organik adalah dioksana, dimetilsulfoksida (DMSO), formamida, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofuran (THF), piridin, dikloroetana dan etilenaglikol-monoetileter (metil selosolv). Pelarut yang lain adalah asetil bromida dalam asam asetat dan heksa fluoropropanol. Lignin asam hampir tidak larut dalam semua pelarut. Lignin alkali teknis dan lignin sulfonat umumnya larut dalam air, alkali encer, larutan garam dan buffer.

Titik didih lignin secara pasti tidak dapat ditentukan. Namun, pemanasan kayu secara bertahap dengan suhu tinggi dapat dilihat penguraian termal dari komponen kayu. Hemiselulosa terurai pada suhu 200-260°C, selulosa pada suhu 240-350°C dan lignin terurai pada rentang temperatur yang lebih luas yaitu 280-500°C (Sjostrom, 1995).

Salah satu faktor yang mempengaruhi fungsi lignin adalah bobot molekul. Bobot molekul rata-rata lignin tidak seragam karena beragamnya proses

pembuatan pulp, proses isolasi lignin, degradasi makromolekul selama isolasi, efek kondensasi terutama pada kondisi asam dan ketidakteraturan sifat fisis lignin terlarut. Lignin umumnya tidak larut dalam pelarut sederhana, namun lignin alkali dan lignin sulfonat larut dalam air dan alkali encer. Lignin yang terlarut mempunyai distribusi bobot molekul yang bersifat ganda. Beberapa dari komponennya memiliki bobot molekul yang lebih tinggi. Lignin yang bobot molekulnya rendah, dalam larutan bobot molekulnya menjadi lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa lignin mempunyai berat molekul yang lebih tinggi ketika terlarut (Salminah, 2001).

Menurut Kirk dan Othmer (1952), lignin terdiri dari 61-65 % karbon, 5 sampai 6,1 % hidrogen dengan panas pembakarannya sebesar 11.300 Btu/lb (6.280 kal/gram). Jumlah gugus metoksil dalam lignin bergantung pada sumber lignin dan proses isolasi yang digunakan. Casey (1980) juga menyatakan bahwa selain mengandung karbon dan hidrogen, lignin juga mengandung gugus metoksil.

Karakteristik kimia lignin dapat diperoleh dengan analisis unsur dan penentuan gugus metoksil. Di samping itu, komponen-komponen non lignin diperhitungkan dengan cara penentuan abu dan polisakarida. Karakteristik analitik lebih lanjut adalah kandungan gugus fungsional lain (misalnya gugus fenolat dan hidroksil alifatik, gugus karbonil, karboksil) yang menunjukkan perubahan-perubahan struktur lignin yang disebabkan oleh prosedur isolasi atau perlakuan kimia (Fengel dan Wegener, 1995).

## 2. Kegunaan Lignin

Damris *et al.* (1999) juga menyatakan bahwa lignin dapat digunakan sebagai bahan bakar, produk polimer dan sumber bahan-bahan kimia berberat molekul rendah. Bahan-bahan kimia berberat molekul rendah yang dapat dihasilkan dari lignin adalah vanilin, aldehida, asam vanilat, fenol, asam karbonat, benzena dan sebagainya. Lignin juga merupakan bahan mentah yang sangat baik untuk pembuatan serat sintetik seperti nilon, bahan farmasi dan pewarna yang baik.

Kemampuan lignin untuk meredam kekuatan mekanis yang dikenakan pada kayu, memungkinkan usaha pemanfaatan lignin sebagai bahan perekat dan bahan pengikat pada papan partikel atau kayu lapis. Ketahanan terhadap perlakuan biokimia (fisiologis) dan perlakuan kimia di dalam batang melalui mekanisme enzimatik dan reaksi redoks memungkinkan lignin untuk diolah menjadi zat antioksidan (Rudatin, 1989). Mengingat lignin memiliki banyak manfaat, maka lignin berpotensi besar jika diaplikasikan dalam berbagai industri.

Lignin dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar jika dibuat dalam jumlah besar dan dalam keadaan benar-benar kering. Lignin relatif lebih tinggi kandungan atom C dan H-nya, namun kandungan O-nya lebih rendah dibandingkan selulosa dan hemiselulosa, dan lignin sebagai bahan bakar lebih bernilai dibanding selulosa dan hemiselulosa karena nilai panas pembakarannya lebih besar (Judoamidjojo *et al.*, 1989).

Menurut Setiawan (2001), penggunaan lignin alkali adalah berdasarkan sifat-sifat

kimia dan fisika dari lignin itu sendiri seperti dispersitas, daya rekat, dan stabilitas.

Beberapa penggunaan lignin dan sifat produknya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Penggunaan lignin dan sifat produknya

| No. | Penggunaan                      | Sifat Produknya   |
|-----|---------------------------------|-------------------|
| 1.  | Bahan pewarna                   | Dipersitas        |
| 2.  | Perekat kayu                    | Daya rekat        |
| 3.  | Bahan pengemulsi                | Kestabilan emulsi |
| 4.  | Dispersan bahan kimia pertanian | Dispersitas       |
| 5.  | Pengkondisi tanah               | Daya rekat        |
| 6.  | Pengeboran sumur minyak         | Dispersitas       |
| 7.  | Resin fenolformaldehida         | Daya rekat        |

Lubis (2007).

## D. Isolasi Lignin

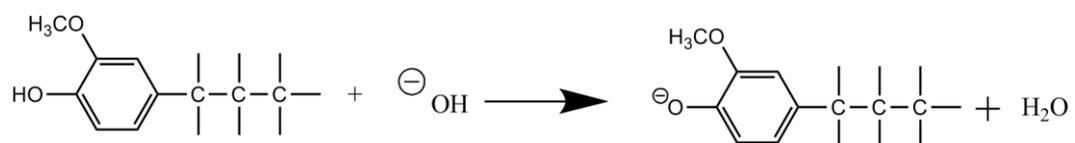
### 1. Delignifikasi

Delignifikasi merupakan proses pelarutan lignin dalam proses pembuatan bubur dalam industri kertas (*pulping*). Gullichsen (2000) mengatakan bahwa prinsip proses delignifikasi tergantung pada struktur kayu, metode *pulping* dan komponen bahan kimia yang akan digunakan. Proses delignifikasi yang umum digunakan adalah mekanis, semi kimia, kimia (alkali, sulfat/kraft, sulfit), dan proses non konvensional yang lebih berwawasan lingkungan. Salah satu proses delignifikasi yang sering digunakan adalah proses kimia menggunakan larutan alkali atau yang dikenal dengan proses *pulping* alkali. Delignifikasi dengan alkali dapat menyebabkan terputusnya ikatan eter antar unit-unit fenil propane, menurunkan bobot molekul dan menghasilkan gugus hidroksil fenol bebas. Reaksi yang terjadi akan menaikkan hidrofilitas lignin sehingga mudah larut. Alkali tidak mampu

melarutkan selulosa alam, hanya sebagian selulosa terdepolimerisasi dengan derajat polimerisasi rendah yang dapat larut dalam alkali (Achmadi, 1990).

Selain itu, suhu, tekanan dan konsentrasi larutan pemasak yang digunakan selama proses *pulping* sangat mempengaruhi kecepatan pelarutan lignin, hemiselulosa, dan selulosa. Dimana selulosa tidak akan rusak pada proses pelarutan lignin jika konsentrasi pelarut yang digunakan rendah dan suhu yang dipakai juga sesuai. Akan tetapi, pemakaian suhu di atas 180°C akan menyebabkan degradasi selulosa lebih tinggi, dimana pada suhu tersebut lignin sudah habis terlarut dan sisa bahan pemasak akan mendegradasi selulosa.

Sodium hidroksida (NaOH) umumnya digunakan dalam delignifikasi menggunakan larutan alkali (*pulping* alkali). Penambahan NaOH dapat menyebabkan tingginya konsentrasi ion hidroksil dalam larutan pemasak sehingga mempercepat pemutusan ikatan intra-molekul lignin pada saat proses delignifikasi sehingga lignin akan larut dalam larutan pemasak (Simatupang, 2012). Larutnya lignin disebabkan oleh terjadinya transfer ion hidrogen dari gugus hidroksil pada lignin ke ion hidroksil (Gilligan, 1974) seperti yang disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Reaksi Lignin Dengan Gugus Hidroksil Pada Proses Delignifikasi (Gilligan, 1974).

## 2. Lindi Hitam (*Black Liquor*)

Lignin merupakan komponen terbesar yang terdapat dalam larutan sisa pemasak pulp atau lindi hitam. Lignin yang terkandung dalam lindi hitam *kraft* kayu lunak sekitar 46 % dari padatan kering (Sjostrom, 1995). Lindi hitam merupakan larutan sisa pemasak yang dihasilkan dari proses pembuatan pulp (proses *pulping*). Lindi hitam sangat mencemari lingkungan jika dibuang sehingga dilakukan usaha untuk mengurangi pembuangannya. Senyawa organik dalam lindi hitam biasanya digunakan sebagai bahan bakar dan senyawa anorganiknya diambil kembali.

Menurut Sjostrom (1995), lindi hitam merupakan campuran yang sangat kompleks yang mengandung sejumlah besar komponen dengan struktur dan susunan yang berbeda. Bahan organik dalam lindi hitam yang dihasilkan setelah pembuatan pulp pada dasarnya terdiri dari lignin dan produk-produk degradasi karbohidrat disamping bagian-bagian kecil ekstraktif dan produk-produk reaksinya. Proses isolasi dan pemisahan komponen yang terdapat dalam larutan sisa pemasak (lindi hitam) dapat dihasilkan berbagai jenis produk antara lain liginosulfonat, gula, asam aldolat, etil alkohol, protein, asam asetat, butanol, dan asam laktat. Namun, lignin merupakan komponen terbesar yang terdapat dalam larutan sisa pemasak, karena itu proses isolasi dan pemisahan lignin lebih memungkinkan. Komposisi lindi hitam secara lengkap dapat dilihat pada Tabel 3.

Menurut Rudatin (1991), lindi hitam memiliki komponen utama air, senyawa anorganik berasal dari sisa cairan kimia pemasak serpih kayu, dan hasil reaksi yang berlangsung selama proses pemasakan, serta senyawa organik yang berasal dari serpih kayunya. Kira-kira setengah dari senyawa organik dalam lindi hitam

tersebut berupa lignin yang memiliki distribusi berat molekul sekitar 200-500000. Salah satu komponen kimia penting yang banyak terdapat dalam lindi hitam adalah lignin. Menurut Fengel dan Weneger (1995), pada industri pulp dan kertas, lignin harus dipisahkan dari selulosa untuk memperoleh serat yang lebih putih karena lignin menyebabkan warna kertas menjadi kuning. Di sisi lain, keberadaan lignin dilingkungan dapat menimbulkan pencemaran, walaupun daya larutnya (kelarutan) yang relatif kecil 0,2 ppm. Menurut Damris *et al.* (1999), lindi hitam juga mengandung komponen organik yang tinggi yang dapat mengganggu organisme perairan jika dibuang langsung ke perairan.

Tabel 3. Komposisi lignin pada lindi hitam *kraft* kayu lunak

| No. | Komponen             | Kandungan<br>(% Padatan Kering) |
|-----|----------------------|---------------------------------|
| 1.  | Lignin               | 46                              |
| 2.  | Asam-asam hidroksi   | 30                              |
| 3.  | Asam format          | 8                               |
| 4.  | Asam asetat          | 5                               |
| 5.  | Ekstraktif           | 7                               |
| 6.  | Senyawa-senyawa lain | 4                               |

(Sjostrom, 1995)

Karakteristik dari larutan sisa pemasak pulp dari proses soda ataupun dari proses yang lainnya berwarna coklat kehitaman dan berbau tidak enak. Warna coklat kehitaman dari larutan sisa pemasak pulp disebabkan oleh adanya bahan organik dan anorganik yang larut ataupun yang tersuspensi dalam larutan setelah proses pemasakan bahan baku.

Bahan organik tersebut diantaranya zat ekstraktif dan lignin yang terdegradasi. Adapun bau yang ditimbulkan oleh larutan sisa pemasak pulp tersebut disebabkan oleh adanya senyawa belerang bivalen diantaranya metil merkaptan, dimetil

sulfida ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S) dan dimetil disulfida (CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub>) yang merupakan turunan dari hidrogen sulfida (Sjostrom, 1995).

### 3. Isolasi Lignin

Isolasi lignin merupakan tahap pemisahan lignin. Berbagai teknik isolasi lignin telah dipelajari, tetapi pada prinsipnya sama yaitu diawali dengan proses pengendapan padatan. Menurut Damat (1989), pengendapan lignin dalam larutan sisa pemasak terjadi sebagai akibat terjadinya reaksi kondensasi pada unit-unit penyusun lignin (para-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol) yang semula larut akan terpolimerisasi dan membentuk molekul yang lebih besar.

Menurut Sjostrom (1995), reaksi kondensasi akan meningkat dengan semakin meningkatnya keasaman. Barsinai dan Wayman (1976) juga menyatakan bahwa penambahan asam kuat pada larutan sisa pemasak pulp dapat menyebabkan terjadinya degradasi polisakarida, dekomposisi kompleks ligninkarbohidrat dan meningkatnya berat molekul lignin karena adanya reaksi polimerisasi. Proses isolasi dengan metode pengasaman banyak digunakan untuk mendapatkan lignin dengan kemurnian tinggi (Kim *et al.*, 1987). Urutan prosesnya adalah sebagai berikut :

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

Menurut Sjostrom (1995), isolasi lignin dibedakan pada tiga metode yaitu isolasi dengan pengasaman yang menggunakan pereaksi anorganik, isolasi dengan metode *Cellulolytic Enzyme Lignins* (CEL), dan *Milled Wood Lignin* (MWL). Setiawan (2001) menyatakan proses pemisahan lignin dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti di bawah ini :

1. Pengasaman dan presipitasi dengan gas buang atau CO<sub>2</sub>
2. Pengasaman dan presipitasi dengan limbah asam
3. Ultrafiltrasi
4. Penukaran Ion
5. Elektrodialisis
6. Koagulasi dengan bahan kimia
7. Flokulasi dengan pemanasan

Beberapa cara untuk memisahkan lignin dari bahan baku digunakan pereaksi anorganik yaitu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dan HCl pekat dengan tujuan untuk mendestruksi karbohidrat (Sugesty, 1991). Pengendapan lignin dalam larutan sisa pemasak terjadi sebagai akibat terjadinya reaksi kondensasi pada unit-unit penyusun lignin yaitu para-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol yang semula larut akan mengalami repolimerisasi dan membentuk molekul yang lebih besar. Menurut Lin (1992), secara umum pengasaman lindi hitam dapat menggunakan asam mineral seperti H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atau HCl dengan proses pengadukan yang baik. Konsentrasi asam yang digunakan sebaiknya berada diantara 5 dan 20% untuk mencegah terjadinya proses pengasaman sebagian sehingga mencapai pengasaman yang seragam.

## E. Karakterisasi Lignin

### 1. Spektrofotometer IR

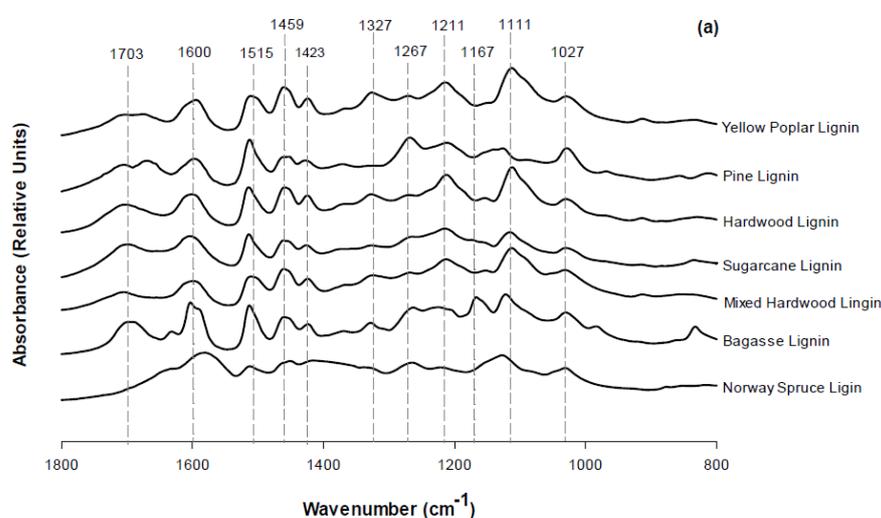
Inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi). Hanya vibrasi yang bersifat asimetrik atau merubah kepolaran saja yang aktif pada inframerah karena mempunyai momen dipole. Bila molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Jadi, molekul ini berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi. Vibrasi dalam molekul dapat berupa vibrasi ulur (ritme gerakan sepanjang sumbu ikatan sebagai interaksi pertambahan atau pengurangan jarak antar atom) atau vibrasi tekuk (menggambarkan suatu perubahan sudut ikatan antara ikatan-ikatan dengan suatu atom) (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Tabel 4. Pita serapan penting inframerah lignin

| Bilangan Gelombang( $\text{cm}^{-1}$ ) | Gugus Fungsi                           |
|--|--|
| 3450 – 3400                            | Rentangan O-H                          |
| 2940 – 2820                            | Rentangan C-H gugus metil atau metilen |
| 2689-2880                              | Vibrasi C-H metil dari metoksil        |
| 1727 – 1690                            | Uluran C=O                             |
| 1690-1610                              | Vibrasi cincin aromatic                |
| 1505                                   | Vibrasi cincin aromatic                |
| 1458                                   | Uluran C-H gugus metil atau metilen    |
| 1425-1420                              | Vibrasi C-H gugus metil                |
| 1370-1250                              | Vibrasi cincin siringil                |
| 1200-1225                              | Vibrasi cincin guaiasil                |
| 844                                    | Vibrasi C-H aromatik di luar bidang    |
| 1270 – 1275                            | Vibrasi cincin guaiasil                |
| 1085 – 1030                            | Deformasi C-H atau C-O                 |

(Nada *et al*, 1998).

Salah satu contoh pita serapan penting inframerah lignin yang dilaporkan Nada *et al.* (1998) terdapat pada Tabel 4. Spektrum FTIR lignin menunjukkan sejumlah pita serapan utama yang dapat diperuntukkan secara empiris bagi gugus-gugus yang terdapat pada molekul lignin. Kline *et al* (2010), telah melakukan karakteristk lignin dari berbagai macam kayu dengan spektrum yang dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Spektrum FTIR Lignin Dari Berbagai Kayu (Kline *et al*, 2010).

## 2. Spektrofotometri $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$

Spektrometri NMR atau spektrometri resonansi magnet inti berhubungan dengan sifat magnet dari inti atom. Spektrometri NMR terdapat dua jenis yaitu spektrometri  $^1\text{H-NMR}$  dan  $^{13}\text{C-NMR}$ . Dari spektrum  $^1\text{H-NMR}$ , akan dapat diduga ada berapa banyak jenis lingkungan hidrogen yang ada dalam molekul, dan juga jumlah atom hidrogen yang ada pada atom karbon tetangga (Sudjadi, 1983). Dari spektrum  $^{13}\text{C-NMR}$  dapat diketahui bagaimana keadaan lingkungan karbon tetangga, berada dalam bentuk karbon primer, sekunder, tersier, atau kuarternar.

Tabel 5. Nilai geseran kimia untuk  $^{13}\text{C}$ -NMR dari lignin yang diekstraksi dengan amoniak.

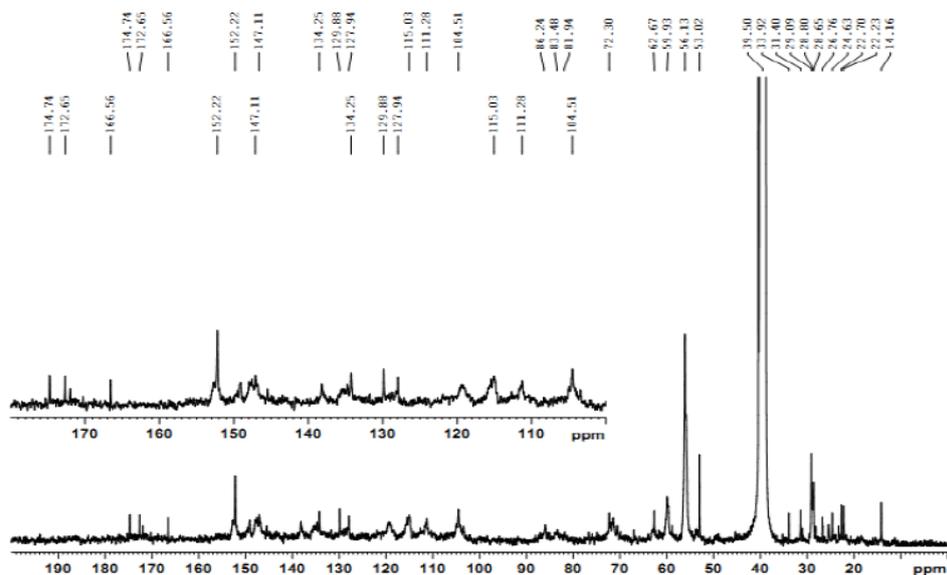
| $\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$ | Gugus Fungsi  |
|-----------------------------------|---|
| 14,2                              | $\gamma\text{-CH}_3$ di rantai samping propil                     |
| 22,7-25,3                         | $\text{CH}_3$ atau $\text{CH}_2$ rantai samping                   |
| 29,1                              | $\text{CH}_2$ di rantai samping alifatik                          |
| 31,4-33,9                         | $\text{CH}_3$ di keton atau rantai samping alifatik               |
| 53,02                             | Unit C- $\beta$ , $\beta^5$                                       |
| 56,1                              | $\text{OCH}_3$ , unit guaiasil dan siringil                       |
| 59,9                              | C- $\gamma$ , unit guaiasil dan siringil                          |
| 62,7                              | C-5, unit xilose  |
| 72,3                              | C- $\alpha$ , unit guaiasil dan siringil                          |
| 83,5                              | C- $\alpha$ , $\beta$ - $\beta^5$                                 |
| 86,2                              | C- $\beta$ , $\beta$ -O-4'  |
| 104,5                             | C-2/C-6, unit siringil  |
| 111,3                             | C-2, unit guaiasil  |
| 115,0                             | C-5, unit guaiasil  |
| 127,9                             | C-2/C-6 Unit H  |
| 129,9                             | C-1 unit guaiasil   |
| 134,3                             | C-1 unit guaiasil tereterifikasi C-1 unit siringil tereterifikasi |
| 152,2                             | C-3/C-5 unit siringil   |
| 166,6                             | C- $\alpha$ , karbon karboksilat                                  |
| 172,7-174,7                       | Karbon karboksil alifatik   |

(Sumin, 2012)

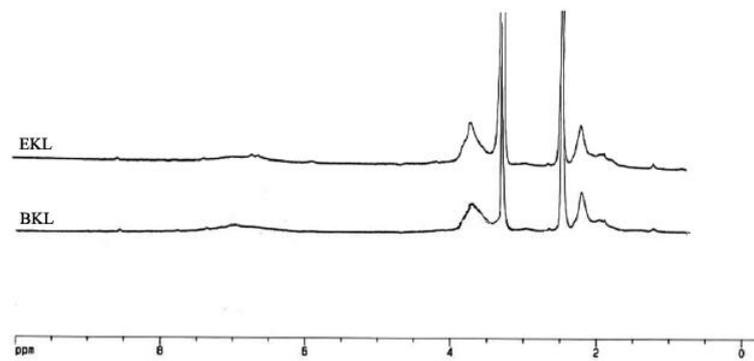
Inti dari suatu atom yang dianalisis dengan menggunakan spektrometer NMR, akan mengalami efek dari medan magnet kecil pada lingkungan didekatnya. Elektron yang bersirkulasi menyebabkan terjadinya medan magnet pada inti atom. Saat medan magnet lokal dalam atom berlawanan dengan medan magnet diluarnya, hal ini dinamakan inti atom tersebut “terperisai”. Inti yang terperisai memiliki kekuatan medan efektif yang lebih rendah dan beresonansi pada frekuensi yang lebih rendah. Hal ini menghasilkan setiap jenis inti dalam molekul akan memiliki frekuensi resonansi yang agak berbeda. Perbedaan ini dinamakan geseran kimia. Nilai geseran kimia ini memiliki satuan ppm. Tabel 5 memberikan

nilai geseran kimia dari beberapa jenis senyawa dengan TMS sebagai titik nol-nya (Settle, 1997).

Sumin (2012) telah melakukan karakterisasi  $^{13}\text{C}$ -NMR pada lignin dari tangkai kapas. Hasil spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR isolat tersebut dapat dilihat pada Gambar 8. Xue (2014), melakukan isolasi lignin *kraft* dari pohon *eucalyptus* dan bambu yang kemudian dikarakteristik dengan  $^1\text{H}$ -NMR dengan spektrum seperti pada Gambar 9.



Gambar 8. Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR Lignin Dari Tangkai Kapas (Sumin, 2012).



Gambar 9. Spektrum <sup>1</sup>H-NMR *Eucalyptus Kraft Lignin* (EKL), *Bamboo Kraft Lignin* (BKL) (Xue, 2014).