

**PEMANFAATAN LIGNIN KRAFT DARI LINDI HITAM PABRIK PULP
UNTUK PEMBUATAN NATRIUM LIGNOSULFONAT DAN
SULFONAT HIDROKSIMETIL FENOL LIGNIN ASAM SULFAT
SEBAGAI BAHAN PENDISPERSI**

GUSTINI SYAHBIRIN



**SEKOLAH PASCASARJANA
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2009**

@Hak cipta milik IPB University

IPB Univer

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.



PERNYATAAN MENGENAI DISERTASI DAN SUMBER INFORMASI

Dengan ini saya menyatakan bahwa disertasi yang berjudul **“Pemanfaatan Lignin Kraft dari Lindi Hitam Pabrik Pulp untuk Pembuatan Natrium Lignosulfonat dan Sulfonat Hidroksimetil Fenol Lignin Asam Sulfat Sebagai Bahan Pendispersi”** adalah benar merupakan hasil karya saya sendiri dan belum pernah diajukan dalam bentuk apapun kepada perguruan tinggi manapun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka di bagian akhir disertasi ini.

Bogor, Mei 2009

Gustini Syahbirin
NRP. F 361 040 151

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

ABSTRACT

GUSTINI SYAHBIRIN. Utilization of Kraft Lignin from Black Liquor Pulp Factory to Produce Sodium Lignosulfonate and Sulfonate Hydroxymethyl Phenol Sulfuric Acid Lignin as Dispersant Material. Supervised by **ABDUL AZIZ DARWIS, ANI SURYANI and WASRIN SYAFII.**

Black liquor kraft is a sulfuric chemical pulping byproduct. Lignin is the highest component in a black liquor approximately 46% from the total solid. Lignin can be isolated from kraft process black liquor by precipitation using H_2SO_4 20% to pH 2.

The purposes of this research were to obtain and characterize kraft lignin, to find an optimum condition for sulfonation process in order to get a sodium lignosulfonate (SLS) product with appropriate characteristics as a dispersant material, to get sulfonate hydroxymethyl phenol sulfuric acid lignin (SHP-SAL), and to understand the performance of SLS and SHP-SAL as dispersant agents on gypsum paste. The raw materials used in the production of SLS and SHP-SAL were obtained from sulfonated lignin which was isolated from black liquor. The SLS were made from lignin which was obtained from the sulfonation of isolated lignin in the presence of $NaHSO_3$, also from the optimized sulfonation process of lignin using Response Surface Method (RSM) and Central Composite Design (CCD) with three factors. The SHP-SAL were made in three steps: (1) sulfuric acid lignin (SAL) was phenolated to produce phenol sulfuric acid lignin (P-SAL), (2) the hydroxymethylation of P-SAL to give hydroxymethyl phenol sulfuric acid lignin (HP-SAL), and (3) the sulfonation of HP-SAL to yield sulfonate hydroxymethyl phenol sulfuric acid lignin (SHP-SAL). The lignosulfonate compounds were identified using infrared spectrophotometer.

The isolation process on black liquor samples using the Kraft lignin resulted in the observation of lignin content of 45.73 % (w/w) from total solid. The isolate from kraft lignin had the pH of 2.70 with 86.15% purity. The investigations on the effect of lignin- $NaHSO_3$ ratio (1:0.4, 1:0.5 and 1:0.6) and the initial pH at 5, 6 and 7 of the sulfonation reaction showed significantly different results in term of the yield of SLS produced and their purity, whereas the treatment did not show a significant difference in term of the pH value of NLS produced. The canonic analysis Surface Response showed that the optimized condition for lignin sulfonation process was at a condition with ratio of lignin- $NaHSO_3$ at 1:0.5, temperature of 95.58°C and initial pH of 6.8, which yielded 88.93% (w/w) SLS with purity of 89.15%. Validation of this optimized process condition resulted in an increased value of SLS yield at 89.40% with the purity of 89.31%.

In the conversion of lignin to SHP-SAL, the yield obtain was 78.55%. SHP-SAL contained gypsum paste gave a better dispersibility which is 61.46 – 56.64% higher than that of commercial SLS and calcium lignosulfonate (CLS). Furthermore, it showed a relatively the same value of current score with that of sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF). The performance of SLS kraft had a better dispersibility which is 8.24 – 5.01 % higher than that of commercial SLS and CLS.

Keywords: black liquor, kraft lignin, lignosulfonate, sulfonate hydroxymethyl phenol sulfuric acid lignin, dispersant

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

RINGKASAN

GUSTINI SYAHBIRIN. Pemanfaatan Lignin Kraft dari Lindi Hitam Pabrik Pulp Untuk Pembuatan Natrium Lignosulfonat dan Sulfonat Hidroksimetil Fenol Lignin Asam Sulfat Sebagai Bahan Pendispersi. Dibimbing oleh **ABDUL AZIZ DARWIS, ANI SURYANI dan WASRIN SYAFII.**

Lindi hitam kraft (*black liquor kraft*) merupakan hasil samping proses pembuatan pulp kimia sulfat. Lignin merupakan komponen terbesar dalam lindi hitam kraft yaitu sekitar 46% dari padatan totalnya. Lignin dapat diisolasi dari lindi hitam proses kraft dengan mengendapkannya menggunakan H_2SO_4 20% sampai pH 2.

Penelitian ini bertujuan untuk (1) mendapatkan lignin kraft dan karakterisasinya, (2) mendapatkan pengaruh nisbah pereaksi (lignin – $NaHSO_3$) dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) serta interaksinya terhadap rendemen NLS, (3) mendapatkan kondisi proses sulfonasi yang optimum sehingga dihasilkan produk NLS dengan karakteristik yang sesuai sebagai bahan pendispersi, (4) mendapatkan sulfonat hidroksimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS) dan mendapatkan kinerja NLS dan SHF-LAS sebagai pendispersi pada pasta gipsum. Bahan baku untuk membuat NLS dan SHF-LAS adalah isolat lignin dari lindi hitam kraft. NLS diperoleh melalui proses sulfonasi lignin dengan $NaHSO_3$, proses optimasi sulfonasi lignin menggunakan Metode Permukaan Respons dan rancangan komposit terpusat dengan tiga faktor. Untuk mendapatkan SHF-LAS melalui tiga tahap: (1) fenolasi lignin asam sulfat menjadi fenol lignin asam sulfat (F-LAS), (2) hidroksimetilasi F-LAS menjadi hidroksimetil fenol lignin asam sulfat (HF-LAS), dan (3) sulfonasi HF-LAS menjadi SHF-LAS. Identifikasi senyawa lignosulfonat menggunakan spektrofotometer inframerah.

Hasil isolasi lignin dari lindi hitam kraft diperoleh kandungan lignin sebesar 45,73 % berdasarkan padatan totalnya. Isolat lignin kraft memiliki pH 2,70 dan tingkat kemurnian lignin 86,15%. Hasil penelitian pengaruh nisbah pereaksi lignin – $NaHSO_3$ (1 : 0,4; 1 : 0,5; dan 1 : 0,6) dan pH awal reaksi sulfonasi 5, 6, dan 7, serta interaksi keduanya berpengaruh terhadap rendemen dan tingkat kemurnian NLS yang dihasilkan, sedangkan pH awal reaksi dan nisbah pereaksi lignin- $NaHSO_3$ tidak berpengaruh terhadap pH produk NLS. Hasil analisis kanonik Metode Permukaan Respons, kondisi optimum untuk proses sulfonasi lignin adalah pada nisbah pereaksi lignin- $NaHSO_3$ 1 : 0,5, suhu 95,58°C dan pH awal reaksi 6,8, yang menghasilkan NLS dengan rendemen 88,93%(b/b) dan tingkat kemurnian 89,15%. Validasi kondisi proses optimum, menghasilkan rendemen NLS 89,40% dengan tingkat kemurnian 89,31%.

Hasil konversi lignin menjadi SHF-LAS, diperoleh rendemen sebesar 78,55%. SHF-LAS mempunyai dispersibilitas 61,46 – 56,64% lebih tinggi daripada NLS dan kalsium lignosulfonat (CLS) komersial serta mempunyai persen nilai alir yang relatif sama dengan *sulfonated naphthalene formaldehyde* (SNF). NLS kraft mempunyai dispersibilitas 8,24–5,01% relatif lebih baik daripada NLS dan CLS komersial.

Kata kunci: lindi hitam, lignin kraft, natrium lignosulfonat, sulfonat hidroksimetil fenol lignin asam sulfat, pendispersi.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

© Hak cipta milik Institut Pertanian Bogor, tahun 2009

Hak cipta dilindungi

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan atau menyebutkan sumbernya
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik, atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan IPB
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis dalam bentuk apapun tanpa izin IPB

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

**PEMANFAATAN LIGNIN KRAFT DARI LINDI HITAM PABRIK PULP
UNTUK PEMBUATAN NATRIUM LIGNOSULFONAT DAN
SULFONAT HIDROKSIMETIL FENOL LIGNIN ASAM SULFAT
SEBAGAI BAHAN PENDISPERSI**

**OLEH:
GUSTINI SYAHBIRIN**

**Disertasi
sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Doktor pada
Program Studi Teknologi Industri Pertanian**

**SEKOLAH PASCASARJANA
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2009**

Judul Disertasi : Pemanfaatan Lignin Kraft dari Lindi Hitam Pabrik Pulp Untuk Pembuatan Natrium Lignosulfonat dan Sulfonat Hidroksimetil Fenol Lignin Asam Sulfat Sebagai Bahan Pendispersi
Nama : Gustini Syahbirin
NRP : F 361 040 151
Program Studi : Teknologi Industri Pertanian

Disetujui
Komisi Pembimbing

Prof. Dr. Ir. Abdul Aziz Darwis, MSc
Ketua

Dr. Ir. Ani Suryani, DEA
Anggota

Prof. Dr. Ir. Wasrin Syafii, M.Agr
Anggota

Diketahui

Ketua Program Studi
Teknologi Industri Pertanian

Prof. Dr. Ir. Irawadi Jamaran

Dekan Sekolah Pascasarjana



Prof. Dr. Ir. Khalril A. Notodiputro, MS

Tanggal ujian: 22 April 2009

Tanggal lulus: 08 MAY 2009

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

PRAKATA

Segala puji dan syukur penulis panjatkan ke hadirat ALLAH SWT atas segala Rahmat, Hidayah dan Ridho -Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan Pendidikan Strata S3 pada Program Studi Pascasarjana Teknologi Industri Pertanian, Institut Pertanian Bogor dengan disertasi berjudul: “Pemanfaatan Lignin Kraft dari Lindi Hitam Pabrik Pulp Untuk Pembuatan Natrium Lignosulfonat dan Sulfonat Hidroksimetil Fenol Lignin Asam Sulfat Sebagai Bahan Pendispersi”. Shalawat serta salam selalu diucapkan kepada Nabi Muhammad SAW, keluarga, sahabat serta pengikut beliau hingga akhir zaman.

Ucapan terima kasih yang sedalam-dalamnya dan rasa penghormatan yang setinggi-tingginya penulis sampaikan kepada Bapak Prof. Dr. Ir. Abdul Aziz Darwis, MSc, selaku ketua Komisi Pembimbing, Ibu Dr. Ir. Ani Suryani, DEA, serta Bapak Prof. Dr. Ir. Wasrin Syafii, M.Agr, selaku anggota Komisi Pembimbing atas segala bimbingan dan arahan dengan penuh dedikasi serta dorongan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan disertasi ini. Juga terima kasih dan penghargaan yang tulus penulis sampaikan kepada Bapak Dr. Zaenal Alim Mas’ud, DEA, selaku penguji luar komisi pada ujian tertutup, Bapak Prof. Dr. Ir. M. Anwar Nur, MSc, dari Departemen Kimia FMIPA IPB dan Bapak Dr. Gustan Pari, MSi, APU, Kepala Laboratorium Proksimat dan Instrumentasi Terpadu Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan, Bogor selaku penguji luar komisi pada ujian terbuka.

Ucapan terima kasih juga ditujukan kepada Bapak Prof. Dr. Ir. Irawadi Jamaran dan Ibu Dr. Ir. Ani Suryani, DEA, selaku Ketua dan Sekretaris Program Studi Pascasarjana Teknologi Industri Pertanian IPB atas dorongan semangat dan kemudahan yang diberikan selama studi, serta segenap civitas akademika TIP atas segala bantuannya. Terima kasih kepada Ibu Prof. Dr. Ir. Tun Tedja Irawadi, MS, Ketua Departemen Kimia FMIPA IPB, Ibu Prof. Dr. Ir. Suminar S. Achmadi, Ketua Unit Laboratorium Kimia Organik Kimia FMIPA IPB, atas segala perhatian, bantuan, motivasi, doa, kemudahan dan memberikan kesempatan kepada penulis untuk menempuh pendidikan S3. Kepada Ibu Utami Dyah Syafitri, SSi, MSi (dari Departemen Statistika FMIPA IPB) atas waktu yang

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

disediakan untuk diskusi, serta segenap civitas akademika Departemen Kimia FMIPA IPB atas segala bantuannya.

Kepada yang mulia Ayahanda H. Syahbirin bin Kassah dan Ibunda Hj. Azimah binti Noerdin (Alm), yang selalu memberikan kasih sayang, doa, semangat dan senantiasa mengingatkan untuk selalu bersyukur kepada ALLAH SWT, serta kepada kakak-kakak, adik, atas segala doa dan kasih sayangnya.

Tak lupa terima kasih kepada semua pihak yang telah banyak membantu, memberi dukungan dan kontribusi baik secara langsung maupun tidak langsung di antaranya: Dr. Ir. Ismiyati, Dr. Ir. Ratri Ariatmi Nugrahani, Ir. Yeti Widyawati, MS, serta rekan-rekan TIP 2004.

Akhirnya penulis berharap semoga karya ilmiah ini bermanfaat dan memberikan informasi ilmiah kepada yang membutuhkannya.

Bogor, Mei 2009

Gustini Syahbirin

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Lirik (Indragiri Hilir), Riau pada tanggal 19 Agustus 1960 sebagai anak ke enam dari pasangan H. Syahbirin bin Kassah dan Hj. Azimah binti Noerdin. Pendidikan sarjana ditempuh di Jurusan Kimia FMIPA UNAND Padang, lulus pada tahun 1985. Pada tahun 1986 penulis diterima pada Program Magister Kimia Pascasarjana ITB Bandung dan menamatkannya pada tahun 1989.

Penulis bekerja sebagai staf pengajar di Departemen Kimia FMIPA IPB mulai tahun 1989 sampai sekarang. Pada tahun 1991–1992, penulis mendapat kesempatan mengikuti training mengenai “*Characterization of Mangrove Bark Tannins*” di Southern Forest Experiment Station, Pineville, Louisiana-USA.

Kesempatan untuk melanjutkan ke program doktor pada Program Studi Teknologi Industri Pertanian, Institut Pertanian Bogor diperoleh pada tahun 2004. Beasiswa studi program doktor diperoleh dari program BPPS Departemen Pendidikan Nasional.

Selama mengikuti program S3, penulis telah mempresentasikan sebagian hasil penelitian untuk disertasi berjudul: “*Study on The Influence of Reactant Ratio Lignin Soda–NaHSO₃ and pH Towards Sodium Lignosulfonate Product*” pada acara *The 9th Regional Seminar on The Role of Chemistry in Industry and Environment*, di Padang pada tanggal 27–28 November 2007, dan *Study on The Influence of Reactant Ratio Lignin Kraft–NaHSO₃ and pH Towards Sodium Lignosulfonate Product* pada acara Seminar Kimia Bersama ITB–UKM, di Bandung, 12–13 Desember 2007. Selain itu penulis menulis beberapa artikel ilmiah yang merupakan bagian dari disertasi, antara lain:

- 1) Studi Pengaruh Nisbah Reaktan Ratio Lignin Soda–NaHSO₃ dan pH Awal Reaksi terhadap Natrium Lignosulfonat. *Jurnal Riset Kimia*, Vol 1, No. 2, Maret 2008. ISSN: 1978–628X, 2) Pengaruh Nisbah Pereaksi Isolat Lignin Kraft–NaHSO₃ dan pH Awal Reaksi Sulfonasi Menjadi Natrium Lignosulfonat. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, ISSN 0216–3160, Akreditasi: SK. Dirjen DIKTI No III/DIKTI/KEP/1998 (dalam tahap perbaikan).

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
 1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
 2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	xv
DAFTAR GAMBAR	xvi
DAFTAR LAMPIRAN	xviii
 PENDAHULUAN	
Latar Belakang.....	1
Tujuan Penelitian.....	5
Hipotesis.....	6
Ruang Lingkup Penelitian.....	7
 TINJAUAN PUSTAKA	
Lignin.....	8
Lindi Hitam Pabrik Pulp.....	10
Lignosulfonat.....	20
Proses Pembuatan Lignosulfonat.....	34
Modifikasi Lignin.....	37
Teknik Optimasi dan Metode Permukaan Respons.....	42
 METODOLOGI PENELITIAN	
Tempat dan Waktu Penelitian	45
Bahan dan Alat.....	45
Metode Penelitian.....	46
 HASIL DAN PEMBAHASAN	
Pencirian Lindi Hitam	60
Isolat Lignin Kraft dan Pencirian Lignin dari Lindi Hitam	63
Kajian Pengaruh Nisbah Lignin - NaHSO ₃ dan pH Awal pada Reaksi Sulfonasi Lignin Menjadi Natrium Lignosulfonat.....	70
Optimasi Kondisi Proses Sulfonasi Lignin Menjadi Natrium Lignosulfonat (NLS) Terhadap Rendemen NLS	80

Konversi Lignin Membentuk Sulfonat Hidroksimetil Fenol Lignin Asam Sulfat (SHF-LAS).....	89
Pengujian Lignosulfonat Sebagai Pendispersi pada Pasta Gypsum.....	94
KESIMPULAN DAN SARAN	
Kesimpulan.....	98
Saran.....	99
DAFTAR PUSTAKA.....	100
LAMPIRAN.....	108

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

DAFTAR TABEL

	Halaman
1. Kandungan bahan organik dan anorganik pada lindi hitam.....	16
2. Pita serapan penting inframerah lignin	20
3. Karakteristik lignosulfonat komersial.....	22
4. Produsen lignosulfonat di dunia dan kapasitas produksinya (ton/tahun).....	22
5. Hasil uji toksisitas dari senyawa lignosulfonat.....	27
6. Faktor, kode dan taraf kode pada proses pembuatan NLS	54
7. Rancangan percobaan proses produksi NLS dari lignin dengan desain percobaan 2 ³	55
8. Karakteristik lindi hitam kraft	61
9. Karakteristik lignin kraft.....	64
10. Pencirian gugus fungsi lignin kraft, dan lignin <i>Aldrich</i>	68
11. Pita serapan FTIR NLS kraft, NLS komersial dan NLS <i>Aldrich</i>	72
12. Rendemen, tingkat kemurnian dan karakteristik NLS kraft dan NLS <i>Aldrich</i>	75
13. Nilai estimasi proses sulfonasi lignin.....	82
15. Karakteristik NLS kraft.....	87
16. Karakteristik SHF-LAS	90

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
 1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
 2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
1. Struktur (1) <i>p</i> -kumaril alkohol (unit <i>p</i> -hidroksifenil), (2) koniferil alkohol (unit guaiasil), (3) sinapil alkohol (unit siringil).....	8
2. Stuktur lignin pada pinus	9
3. Pemecahan ikatan-ikatan β -aril eter dalam unit-unit fenilpropana non-fenol selama pembuatan pulp proses basa	14
4. Struktur senyawa lignosulfonat.....	21
5. Struktur monomer natrium lignosulfonat	29
6. Struktur <i>sulfonated naphthalene formaldehyde</i> (SNF) dan <i>sulfonated melamine formaldehyde</i> (SMF).....	30
7. Pengaruh senyawa lignosulfonat sebagai pendispersi pada partikel gipsum atau semen, dan Air yang terperangkap akibat flokulasi partikel gipsum atau semen	32
8. Gambaran pasta gipsum atau semen yang berflokulasi (kiri) dan tersebar (kanan).....	32
9. <i>Sulfonated Naphthalene Formaldehyde</i> (SNF) dan gaya elektrostatiknya yang memberikan efek dispersi pada partikel gipsum atau semen.....	33
10. Mekanisme kemampuan senyawa pendispersi.....	33
11. Reaksi sulfonasi lignin.....	35
12. Reaksi konversi lignin menjadi SHF-LAS.....	41
13. Uji lignosulfonat sebagai pedispersi pada gipsum.....	58
14. Penampakan visual lindi hitam kraft.....	60
15. Lignin kraft	63
16. Nisbah S/G isolat lignin kraft berdasarkan spektrum FTIR	66
17. Spektrum FTIR lignin kraft, dan lignin <i>Aldrich</i>	67
18. Spektrum FTIR lignin kraft.....	71

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

19. Spektrum FTIR NLS kraft.....	71
20. Spektrum FTIR NLS kraft, NLS komersial dan NLS <i>Aldrich</i>	73
21. Lignin kraft dan NLS kraft.....	74
22. Grafik hubungan antara nisbah lignin – NaHSO ₃ dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin terhadap rendemen NLS	76
23. Grafik hubungan antara nisbah pereaksi dan pH awal reaksi terhadap persen kemurnian NLS.....	78
24. Respon permukaan dan kontur respon rendemen NLS sebagai fungsi dari nisbah pereaksi dan suhu °C pada proses sulfonasi lignin.....	84
25. Respon permukaan dan kontur permukaan rendemen NLS sebagai fungsi dari suhu dan pH awal pada proses sulfonasi lignin.....	84
26. Respon permukaan dan kontur permukaan rendemen NLS sebagai fungsi dari nisbah pereaksi dan pH awal pada proses sulfonasi lignin.....	84
27. Produk-produk NLS kraft pada percobaan optimasi.....	87
28. F-LAS, HF-LAS dan SHF-LAS	90
29. Spektrum FTIR LAS, F-LAS, HF-LAS, SHF-LAS.....	92
30. Spektrum FTIR HF-LAS.....	93
31. Spektrum FTIR SHF-LAS.....	93
32. Persen nilai alir SHF-LAS, NLS sintetik dan NLS <i>Aldrich</i> ..	95
33. Persen nilai alir pada dosis 0,1% (b/b).....	97

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
 1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
 2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
1. Tahapan penelitian.....	108
2. Prosedur analisis pencirian bahan lindi hitam.....	108
3. Bagan alir proses isolasi lignin dari lindi hitam.....	110
4. Prosedur analisis pencirian isolat lignin.....	110
5. Prosedur penentuan kemurnian NLS, contoh perhitungan kemurnian serta rendemen NLS dan pencirian NLS pencirian natrium lignosulfonat.....	112
6. Bagan alir sintesis SHF-LAS.....	117
7. Data kadar air, padatan total, dan bobot jenis lindi hitam kraft	118
8. Data kandungan dan kemurnian lignin kraft.....	119
9. Penentuan nisbah siringil – guaiasil pada isolat lignin.....	120
10. Hasil analisis pengaruh nisbah pereaksi lignin kraft – NaHSO ₃ dan pH awal terhadap rendemen NLS.....	121
11. Hasil analisis pengaruh nisbah pereaksi lignin kraft – NaHSO ₃ dan pH awal terhadap kemurnian NLS.....	125
12. Pengaruh nisbah pereaksi lignin kraft – NaHSO ₃ dan pH awal terhadap pH NLS.....	129
13. Hasil analisis percobaan matriks ordo dua proses sulfonasi lignin membentuk NLS dari pengaruh nisbah pereaksi, pH, dan suhu reaksi dengan desain percobaan 2 ³	131
14. Data gula pereduksi, kadar air, kadar abu, viskositas dan bobot jenis NLS.....	132
15. Penentuan rendemen SHF – LAS.....	136
16. Data kadar air dan abu SHF – LAS.....	139
17. Data hubungan antara pengaruh dosis senyawa lignosulfonat terhadap persentase nilai alir pada pasta gipsum.....	140

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

18. Data % nilai alir dari kemampuan pendispersi dari senyawa contoh pada dosis 0,1% (b/b).....	141
19. Hasil uji Tukey terhadap kemampuan senyawa lignosulfonat sebagai pendispersi pada gipsum.....	142

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

PENDAHULUAN

Latar Belakang

Lindi hitam (*black liquor*) merupakan larutan sisa pemasak yang berasal dari pabrik pulp dengan proses kimia. Larutan ini sebagian besar mengandung lignin, dan sisanya terdiri atas asam asetat, asam format, asam-asam lemak serta sebagian kecil senyawa ekstraktif. Kandungan lignin pada lindi hitam dapat mencapai 12–46% (Brongers & Mierzwa 2005; Sjöström 1995).

Sebagai bahan mentah, penggunaan lignin di Indonesia masih sangat terbatas, padahal potensi yang didapat dari lindi hitam pada pabrik pulp cukup besar. Menurut Asosiasi Pulp dan Kertas Indonesia (APKI), produksi pulp di Indonesia tahun 2008 diperkirakan mencapai 7,9 juta ton per tahun (www.kabarindonesia.com). Diperkirakan dari produksi pulp tersebut, akan diperoleh lignin dari lindi hitam sekitar 3,16 juta ton per tahun.

Pada umumnya pengolahan lindi hitam di dalam industri pulp berorientasi pada upaya pemanfaatan kembali bahan kimia pemasak yang terkandung di dalamnya, sedangkan seluruh senyawa organik dalam lindi hitam dimanfaatkan sebagai bahan bakar untuk menghasilkan uap air (*steam*) pada keperluan proses pabrik dan pembangkit listrik (Rudatin, 1989). Di antara sebab-sebab yang membatasi pemanfaatan lignin adalah struktur kimia lignin dan sifat kelarutannya. Lignin tidak larut dalam air, larutan asam serta larutan hidrokarbon, dan hanya larut dalam alkali encer dan dalam beberapa senyawa organik seperti dimetil formida dan tetrahidrofuran (Gratzl dan Chen 2000).

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Sifat lignin tersebut dapat diubah melalui modifikasi struktur kimia lignin misalnya dengan cara sulfonasi lignin menjadi senyawa garam liginosulfonat (Dilling *et al.* 1990). Produk-produk garam liginosulfonat dapat berupa amonium liginosulfonat, kalsium liginosulfonat, natrium liginosulfonat, dan seng liginosulfonat (Wesco Technology 1995).

Penggunaan liginosulfonat sebagai bahan aditif sangat beragam, di antaranya sebagai bahan pendispersi pada berbagai sistem dispersi partikel (misalnya pasta gipsum dan pasta semen) dan formula pestisida, sebagai bahan emusifier dan pendispersi pada proses *recovery* dalam industri pengeboran minyak, bahan pendispersizat warna pada industri tekstil, cat dan tinta, bahan pengikat pada keramik dan urea, bahan pengemulsi pada aspal, minyak pelumas (Gargulak & Lebo 2000). Nilai tambah dari produk-produk garam liginosulfonat adalah berdasarkan bukti-bukti bahwa produk ini secara esensial tidak bersifat toksik dan berasal dari sumber alam yang dapat diperbaharui (Gargulak & Lebo 2000).

Selama tiga dasawarsa terakhir komponen utama aditif adalah polimer berbasis petrokimia dan polimer sintetik yang dapat larut dalam air seperti naftalena formaldehida sulfonat (*sulfonated naphthalene formaldehyde*, SNF) dan melamin formaldehida sulfonat (*sulfonated melamine formaldehyde*, SMF). Menurut Collepari (2005), kelemahan aditif SNF adalah menggunakan bahan baku petrokimia yang tidak dapat diperbaharui, mempunyai keterbatasan untuk diproduksi dan sulit didegradasi, sementara aditif SMF mempunyai sifat toksik.

Kinerja senyawa liginosulfonat sebagai bahan pendispersi dipengaruhi oleh struktur, kandungan sulfur, serta bobot molekulnya.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang menggunakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Dispersibilitas lignosulfonat akan meningkat seiring dengan meningkatnya kandungan sulfonat dan bobot molekul dari lignosulfonat itu sendiri (Matsushita dan Yasuda 2005). Dispersibilitas natrium lignosulfonat (NLS) sebagai senyawa aditif termasuk kelompok menengah, sementara senyawa SNF merupakan bahan aditif dengan dispersibilitas yang tinggi (Nadif *et al.* 2002).

Produksi garam lignosulfonat di seluruh dunia diperkirakan mencapai 975.000 ton per tahun dan sekitar 50% digunakan sebagai bahan pendispersi pasta gipsum dan semen (Gargulak dan Lebo 2000). Menurut PT Fosroc-Indonesia yang berada di Cikarang, Bekasi, Jawa Barat, salah satu distributor garam lignosulfonat, sampai saat ini Indonesia masih seratus persen mengimpor lignosulfonat dari Finlandia dan negara-negara Skandinavia lainnya. Diperkirakan kebutuhan lignosulfonat sebagai aditif adalah sebanyak kurang lebih 32 ton per bulan atau kurang lebih 384 ton per tahun.

Beberapa penelitian mengenai proses pembuatan natrium lignosulfonat dari lignin sudah dilakukan oleh Dilling *et al.* (1990), Syahmani (2001) dan Kamoun *et al.* (2003), akan tetapi lignin yang digunakan sebagai bahan baku berasal dari jenis kayu dan non kayu, agen sulfonasi dan kondisi sulfonasi yang berbeda. Diketahui bahwa struktur lignin berbeda tergantung dari jenis tanamannya. Dilling *et al.* (1990) melakukan sulfonasi lignin dari kayu daun jarum (Gymnosperm) dengan senyawa natrium sulfit dan natrium bisulfit. Nisbah pereaksi sulfit yang digunakan yaitu sekitar 2,5 – 3,5 mol per 1000 g lignin. Proses sulfonasi lignin dilakukan pada pH awal di bawah 6,6 dan suhu proses sekitar 170 °C. Produk yang dihasilkan digunakan sebagai pendispersi

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

dalam komposisi warna dan karbon hitam. Syahmani (2001) melakukan sulfonasi lignin yang diisolasi dari tandan kosong kelapa sawit. Sulfonasi dilakukan terhadap 1 gram lignin dengan 37% natrium bisulfit, pada pH 5, suhu 100°C selama 4 jam. Pada tahun 2003, Kamoun *et al.* melakukan sulfonasi lignin yang berasal dari lindi hitam industri pulp berbahan baku *esparto* (sejenis rerumputan). Sulfonasi lignin (pH lignin = 3 – 4) melalui campuran natrium sulfit dan formaldehida (nisbah mol; 0,6 : 0,8), suhu sulfonasi 130 – 160 °C, pada pH= 7 – 9, selama waktu 3 – 6 jam. Konsentrasi sulfit yang digunakan berkisar antara 20 – 50% dari bobot lignin.

Untuk meningkatkan kinerja senyawa lignosulfonat, Matsushita dan Yasuda (2005) melakukan konversi lignin yang berasal dari *Pinus densiflora* melalui proses hidrolisis asam sulfat, fenolasi, hidrosimetilasi dan sulfonasi. Senyawa sulfonat hidrosimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS) yang diperoleh mempunyai dispersibilitas 30-70% lebih tinggi untuk pasta gipsum dibanding lignosulfonat komersial.

Berdasarkan penjelasan di atas maka perlu dilakukan penelitian mengenai isolasi lignin dari lindi hitam serta pengembangan proses sintesis senyawa lignosulfonat pada skala laboratorium dan pada akhirnya dapat ditingkatkan menjadi industri sehingga diharapkan Indonesia dapat menjadi produsen lignosulfonat dan tidak lagi mengimpor dari negara lain. Pada penelitian ini lignin diisolasi dari lindi hitam yang berasal dari PT Pulp A dengan proses kraft berbahan baku kayu *Eucalyptus*. Lignin disulfonasi dengan senyawa natrium bisulfit (NaHSO₃) untuk mendapatkan NLS dengan mencari kondisi proses sulfonasi yang optimum sehingga dihasilkan produk NLS dengan karakteristik yang

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

sesuai sebagai bahan pendispersi. Pada penelitian ini juga dilakukan konversi lignin menghasilkan SHF-LAS melalui tahap fenolasi, hidrosimetilasi dan sulfonasi lignin dengan tujuan untuk memperbaiki secara signifikan sifat NLS sebagai senyawa aditif dibandingkan senyawa naftalena formaldehida sulfonat (*Sulfonated Naphthalene Formaldehyde / SNF*) yang berbasis petrokimia. Terakhir dilakukan pengujian senyawa NLS dan SHF-LAS sebagai pendispersi pada pasta gipsum.

Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan sebagai berikut:

1. Mendapatkan lignin dan mengetahui karakteristiknya yang berasal dari lindi hitam (*black liquor*) pabrik pulp proses kraft, sebagai bahan baku untuk pembuatan senyawa lignosulfonat.
2. Mengetahui pengaruh nisbah pereaksi (lignin – NaHSO_3) dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) serta interaksinya terhadap rendemen NLS, sehingga diperoleh kisaran nisbah pereaksi dan pH awal reaksi pada proses sulfonasi lignin kraft.
3. Mendapatkan suatu kondisi proses (nisbah pereaksi, pH awal reaksi, dan suhu reaksi) yang optimum pada pembuatan NLS, dan memperoleh karakteristik NLS yang dihasilkan pada kondisi optimum.
4. Mendapatkan senyawa sulfonat hidrosimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS) berbahan baku lignin kraft dengan kemampuan pendispersi yang lebih baik daripada NLS.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

5. Mendapatkan kinerja NLS dan SHF-LAS sebagai bahan pendispersi pada pasta gipsum.

Hipotesis

Hipotesis yang diajukan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Nisbah pereaksi (lignin – NaHSO_3), pH awal reaksi dan suhu reaksi diduga berpengaruh nyata terhadap rendemen, tingkat kemurnian dan karakteristik NLS yang diperoleh, karena setiap reaksi kimia mempunyai pereaksi pembatas dan semakin tinggi nisbah pereaksi, pH awal reaksi dan suhu reaksi akan meningkatkan kemampuan gugus sulfonat (dari NaHSO_3) mensubstitusi gugus hidroksil (-OH) pada karbon benzilik dari lignin sehingga akan meningkatkan rendemen, tingkat kemurnian NLS yang dihasilkan.
2. Senyawa sulfonat hidrosimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS) hasil konversi lignin yang mempunyai gugus sulfonat lebih banyak dibandingkan NLS akan mampu meningkatkan kinerjanya sebagai bahan pendispersi pada pasta gipsum daripada senyawa NLS.

Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Isolasi dan karakterisasi lignin yang diperoleh dari lindi hitam pabrik pulp proses kraft. Sumber lindi hitam yang digunakan pada penelitian ini berasal dari PT Pulp A proses kraft dengan bahan baku kayu Eucalyptus.
2. Penentuan pengaruh nisbah pereaksi, pH awal reaksi dan interaksinya pada reaksi sulfonasi lignin kraft menjadi NLS.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

3. Penentuan kondisi optimum proses sulfonasi lignin dengan NaHSO_3 (nisbah pereaksi, suhu reaksi dan pH awal reaksi), serta karakterisasi NLS yang dihasilkan.
4. Konversi lignin membentuk SHF-LAS melalui tahap fenolasi, hidrosimetilasi dan sulfonasi dari lignin kraft .
5. Pengujian NLS dan SHF-LAS sebagai bahan pendispersi pada pasta gipsum.

@Hak cipta milik IPB University

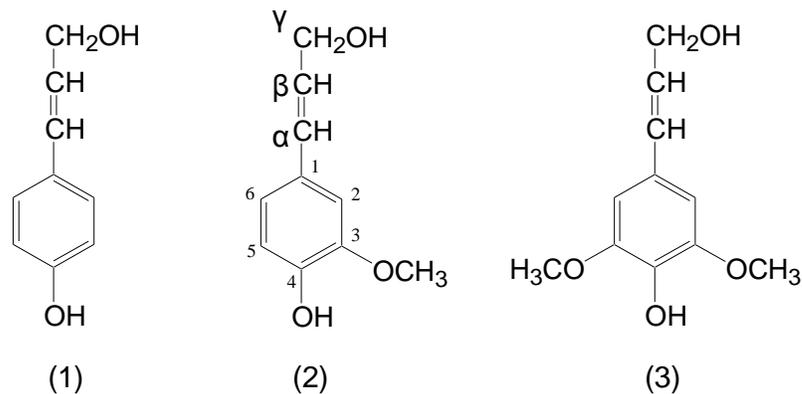
IPB Univer



TINJAUAN PUSTAKA

Lignin

Zat organik polimer yang banyak dan penting dalam dunia tumbuhan selain selulosa adalah lignin. Lignin terdapat di dalam dinding sel dan sebagian terdapat pada lamela tengah (di daerah antar sel). Struktur lignin sangat beraneka ragam tergantung dari jenis tanamannya. Secara umum polimer lignin disusun oleh unit-unit fenil propana yaitu *p*-kumaril alkohol, koniferil alkohol, dan sinapil alkohol (Gambar 1) yang merupakan senyawa induk (prazat) dari lignin (Davin dan Lewis 2005).

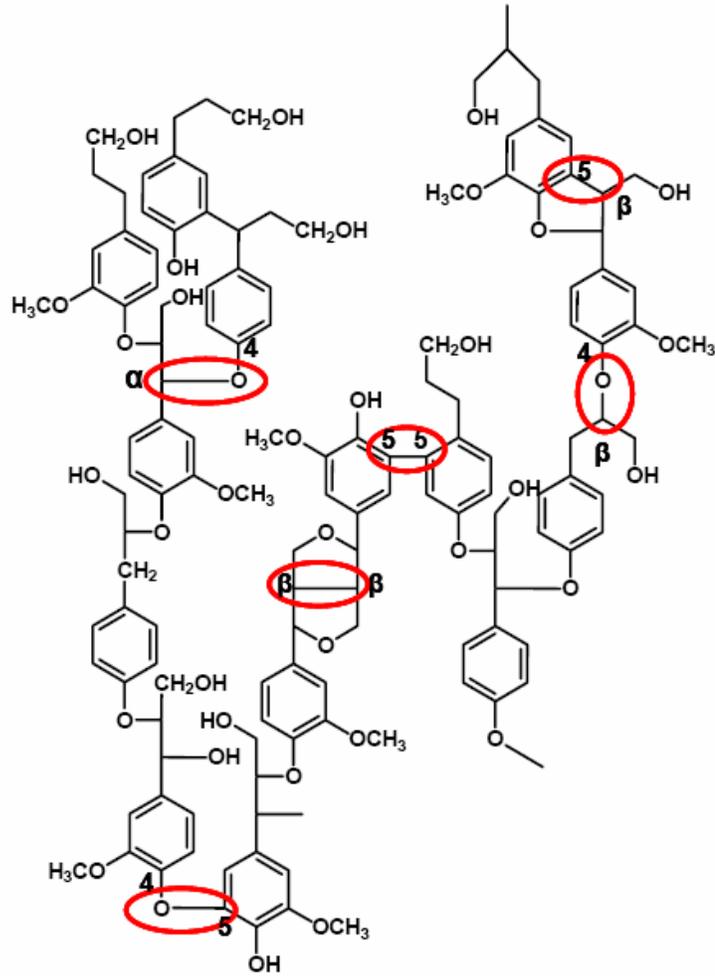


Gambar 1 Struktur (1) *p*-kumaril alkohol (unit *p*-hidroksifenil), (2) koniferil alkohol (unit guaiasil), (3) sinapil alkohol (unit siringil) (Davin dan Lewis 2005).

Lignin diklasifikasikan kedalam beberapa tipe menurut komposisi unit strukturalnya. Lignin pada *softwood* (kayu daun jarum) atau disebut lignin guaiasil atau G lignin sebagian besar disusun oleh unit guaiasil (sekitar 90%) dan *p*-kumaril alkohol (sekitar 10%). Lignin pada *hardwood* (kayu daun lebar) atau disebut lignin guaiasil siringil atau G-S lignin

disusun oleh unit guaiasil dan siringil dengan perbandingan tertentu, tergantung dari jenis kayu, umur kayu, tempat tumbuh, dan lain-lain. Pada Gramineae (rerumputan) dengan ratio S 40%, G 40%, dan *p*-kumaril alkohol 20% (Higuchi 1997; Grabber *et al.* 1997; Bruce dan Palfreyman 1998).

Gambar 2 adalah struktur lignin pada pinus yang diusulkan oleh Gargulak dan Lebo (2000). Dinyatakan bahwa dua pertiga bagian unit fenil propana dalam lignin dihubungkan oleh ikatan eter (C–O–C), sedangkan sisanya dihubungkan oleh ikatan karbon (C–C) (Gargulak dan Lebo 2000).



Gambar 2 Struktur lignin pada pinus (Gargulak dan Lebo 2000).

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Terlihat bahwa unit-unit fenilpropana terikat satu sama lain baik dengan ikatan C-O-C (eter) maupun dengan ikatan C-C. Ikatan-ikatan eter yang paling banyak; kira-kira dua pertiga atau lebih adalah dari tipe ini, dan sisanya adalah tipe karbon dengan karbon. Penggabungan unit fenilpropana kepada gugus-gugus ujung fenol melalui cara-cara penggabungan β -O-4 dan β -5 akan menghasilkan polimer linier. Percabangan polimer dapat terjadi melalui penggabungan α -O-4 yang menghasilkan struktur-struktur benzil aril eter, sedangkan penggabungan 5-5 dengan struktur-struktur bifenil dan penggabungan 4-O-5 dengan unit-unit diaril eter menghasilkan unsur-unsur cabang tambahan (Gratzl dan Chen 2000).

Lindi Hitam Pabrik Pulp

Pembuatan Pulp

Proses pembuatan pulp (*pulping*) bertujuan untuk memisahkan serat selulosa dari lignin pada bahan-bahan berlignosellulosa baik kayu maupun non kayu. Menurut Gratzl dan Chen (2000), proses pembuatan pulp merupakan proses *delignifikasi* dan penghilangan senyawa lain selain selulosa.

Ada beberapa jenis proses *pulping* yaitu proses mekanis, proses semi kimia, proses kimia, dan proses non konvensional (misalnya proses *organosolv*, dan proses *biopulping*).

Proses mekanis. Pada proses mekanis serat-seratnya dipisahkan dengan tenaga mekanis, misalnya dengan penggilingan, menggunakan *steam*, tekanan dan suhu tinggi untuk memecah serat kayu. Pulp yang

dihasilkan dengan proses mekanis mempunyai kekuatan dan stabilitas warna lebih rendah bila dibandingkan dengan pulp hasil proses kimia. Kelemahan-kelemahan lain dari pembuatan pulp mekanis adalah penggunaan energi yang tinggi dan praktis hanya kayu-kayu lunak yang berguna sebagai bahan baku (Fengel dan Wegener 1995; Sjöström 1995).

Pembuatan pulp semi kimia. Pada proses semi kimia *chips* diberi perlakuan kimia, dan serat-seratnya dipisahkan dengan energi mekanis. Ada dua proses semi kimia yang cukup populer yaitu **proses Netral Sulfit Semi Chemical (NSSC)** dan **proses soda dingin**.

Proses Netral Sulfit Semi Chemical (NSSC). Serpih-serpih kayu dilarutkan dalam natrium sulfit (Na_2SO_3) dan natrium karbonat (Na_2CO_3) untuk memisahkan serat-serat selulosa dari lignin. Selanjutnya serat-seratnya dipisahkan dengan energi mekanis (misalnya dengan *disk refiner*). Pada proses ini delignifikasi tidak berlangsung dengan sempurna dan hanya sebagian lignin yang terpisahkan dari selulosa (Fengel dan Wegener 1995).

Proses soda dingin. Proses soda dingin atau kaustik dingin pada dasarnya serpih-serpih kayu dilarutkan dalam NaOH pada suhu 20 –30°C yang menyebabkan pembengkakan pada serat-serat. Serat-serat dipisahkan dengan energi mekanis. Umumnya konsentrasi NaOH yang digunakan adalah 0,25 – 2,5% (Fengel dan Wegener 1995).

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Proses *pulping* secara kimia. Ada dua jenis yaitu **proses asam (proses sulfit)** dan **proses basa**.

Proses asam (proses sulfit). Bahan kimia yang umum digunakan pada proses sulfit adalah natrium bisulfit (NaHSO_3). Selama berlangsungnya proses sulfit, lignin dari fase padat diubah menjadi sulfonat, sehingga kandungan lindi hitam adalah lignosulfonat, hemiselulosa dan ekstraktif.

Proses Basa (Pulp Kimia Alkalis). Secara umum pulp kimia alkalis ada dua jenis; 1) **proses soda**, 2) **proses sulfat** atau **kraft**. Proses soda dan proses sulfat atau kraft merupakan dua teknik pokok pembuatan pulp alkalis dan merupakan dasar untuk sejumlah proses alkalis yang dimodifikasi. NaOH merupakan bahan kimia pemasak utama dalam kedua proses tersebut.

Proses soda. Pada proses soda, bahan yang akan dipulping dimasak ke dalam digester yang berisi larutan soda api (NaOH). Selama berlangsungnya proses pemasakan, lignin akan terdegradasi dan kemudian larut dalam air. pH larutan selama berlangsungnya pemasakan dapat mencapai 13 – 14, dengan suhu 170°C , sedang tekanannya antara 7 – 7,7 atm (Fengel dan Wegener 1995; Sjöström 1995).

Proses sulfat (kraft). Pada proses kraft menggunakan campuran bahan kimia NaOH dan Na_2S . NaOH merupakan bahan kimia pemasak utama sedangkan natrium sulfida (Na_2S) merupakan komponen aktif tambahan. Lignin lebih mudah larut dalam air pada proses kraft, karena adanya ion-ion hidroksil dan hidrogen sulfida. Seperti yang dikemukakan oleh Sjöström (1995), adanya ion hidrogen sulfida sangat membantu *delignifikasi* karena nukleofilisitas mereka yang berat jika dibandingkan

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang menggunakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

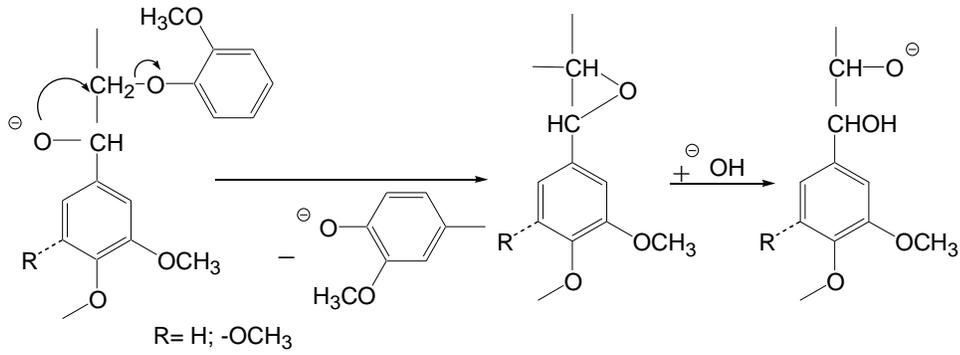
dengan ion-ion hidroksil. Pemecahan ikatan-ikatan eter didorong oleh ion-ion hidroksil dan hidrogen sulfida, juga akan menghasilkan kenaikan hidrofilitas lignin karena pelepasan gugus-gugus hidroksi fenol. Lignin yang terdegradasi larut dalam lindi pemasakan sebagai natrium fenolat. Proses-proses pembuatan pulp dilakukan pada suhu 160 – 170°C pada tekanan antara 7 sampai 11 bar, waktu pemasakan 4 – 6 jam, sedangkan proses cepat sinambung menggunakan suhu 190 – 200°C, dan hanya membutuhkan waktu 15 – 30 menit (Fengel dan Wegener 1995; Sjöström 1995).

Pada proses soda terjadi *delignifikasi* yang tidak sempurna karena ada bagian lignin yang tidak dapat dipecahkan, akibatnya sifat fisik kurang baik dan rendemen yang dihasilkan rendah. Sedangkan pada proses kraft proses *delignifikasi* sempurna karena terdapat sulfida yang akan melarutkan lignin dan pulp yang dihasilkan berkualitas baik.

Selama proses *pulping*, degradasi lignin tergantung pada pemecahan ikatan-ikatan eter, sedangkan ikatan karbon dengan karbon pada dasarnya stabil. Pemecahan ikatan-ikatan eter, didorong oleh ion-ion hidroksil dan hidrogen sulfida, juga menghasilkan kenaikan hidrofilitas lignin karena pelepasan gugus hidroksil fenol. Pada struktur-struktur *p*-fenol tereterifikasi ikatan-ikatan β -aril eter dipecah oleh ion-ion hidroksida menurut mekanisme yang ditunjukkan dalam Gambar 3.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.



Gambar 3 Pemecahan ikatan-ikatan β -aril eter dalam unit-unit fenilpropana non-fenol selama pembuatan pulp proses basa (Sjöström 1995).

Reaksi berlangsung melalui zat antara oksiran yang kemudian dibuka dengan pembentukan struktur α,β -glikol. Reaksi ini mendorong delignifikasi secara efisien dengan memecah lignin (Sjöström 1995).

Proses pulp non konvensional. Proses ini terbagi dua: 1). proses pulp *organosolv*; 2). proses pulp *biopulping*.

Proses *organosolv*. Proses pulp secara *organosolv* adalah proses pemisahan serat dengan menggunakan bahan kimia organik seperti: metanol, etanol, aseton, asam asetat, dan lain-lain. Proses *organosolv* memberikan beberapa keuntungan, antara lain yaitu rendemen pulp yang dihasilkan tinggi, daur ulang lindi hitam dapat dilakukan dengan mudah, tidak menggunakan unsur sulfur sehingga lebih aman terhadap lingkungan, dapat menghasilkan *by-products* (hasil sampingan) berupa lignin dan hemiselulosa dengan tingkat kemurnian tinggi. Ada berbagai macam jenis proses *organosolv*, namun yang telah berkembang pesat pada saat ini adalah proses *alcell* (*alcohol cellulose*) yaitu proses *pulping* dengan menggunakan bahan kimia pemasak alkohol, proses *acetocell*

yakni pembuatan pulp dengan menggunakan asam asetat, dan proses *organocell* yaitu pembuatan pulp dengan menggunakan metanol (Alaejos *et al.* 2006; Shatalov *et al.* 2005).

Proses biopulping. Adalah proses *pulping* dengan memanfaatkan mikroba. Secara alami ada sejumlah mikroorganisme perusak kayu (dalam hal ini jamur) yang mampu mendegradasi lignin. Namun, bila dibandingkan dengan proses *pulping* secara kimia yang berlangsung pada suhu dan tekanan tinggi serta pH yang ekstrim, proses ini sangat lambat (Souza-Cruz *et al.* 2004).

Lindi Hitam

Lindi hitam (*black liquor*) merupakan larutan sisa pemasak yang berasal dari pabrik pulp dengan proses kimia. Pada proses sulfit bahan kimia yang umum digunakan adalah natrium bisulfit (NaHSO_3). Selama berlangsungnya proses sulfit, lignin dari fase padat diubah menjadi sulfonat, sehingga kandungan lindi hitam adalah lignosulfonat yang bersifat larut dalam air, hemiselulosa dan ekstraktif. Pada pabrik pulp dengan proses basa (proses soda dan proses kraft), kandungan lindi hitam tidak berupa lignosulfonat tetapi lignin yang bersifat tidak larut dalam air, dan senyawa lainnya.

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. Pada industri pulp dan kertas, lignin harus dipisahkan dari selulosa untuk memperoleh serat yang lebih putih karena

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang menggunakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

lignin menyebabkan warna kertas menjadi kuning (Fengel dan Wegener 1995).

Pada Tabel 1 terlihat bahwa kandungan komponen organik pada lindi hitam mencapai 78% dan komponen anorganiknya mencapai 22%, sementara itu kandungan lignin merupakan komponen terbesar pada lindi hitam yaitu mencapai jumlah 37,5%. Bahan organik dalam lindi hitam terdiri atas lignin, produk-produk degradasi karbohidrat, resin, asam-asam lemak serta sebagian kecil ekstraktif (Brongers dan Mierzwa, 2005).

Tabel 1 Kandungan bahan organik dan anorganik pada lindi hitam.

No.	Komposisi	Persentase (%bk)
I.	Komponen Organik:	
	a. Lignin	37,5
	b. Asam sakarin (hemiselulosa)	22,6
	c. Asam alifatik (lignin, karbohidrat)	14,4
	d. Lemak dan resin (ekstraktif)	0,5
	e. Polisakarida	3,0
II.	Komponen anorganik:	
	a. NaOH	2,4
	b. NaHS	3,6
	c. Na ₂ CO ₃ dan K ₂ CO ₃	9,2
	d. Na ₂ SO ₄	4,8
	e. Na ₂ S ₂ O dan Na ₂ S	0,5
	f. NaCl	0,5
	g. Lainnya (Si, Ca, Mn, Mg, dll)	0,2

Sumber: Brongers dan Mierzwa (2005).

Metode Isolasi Lignin

Isolasi lignin adalah proses pemisahan senyawa bukan lignin (non lignin) dari lignin. Beberapa metode isolasi lignin diantaranya: 1). Metode Klason; 2). Metode Björkman disebut juga “lignin kayu yang digiling” (*Milled Wood Lignin/MWL*); 3). Metode CEL, *Cellulolythic Enzyme Lignin* atau “lignin enzim selulolitik”; 4). Metode Isolasi Lignin Teknis, yaitu metode isolasi lignin dari larutan sisa pemasak pulp (Guerra *et al.* 2006).

- 1) Metode Klason; Lignin Klason diperoleh setelah penghilangan polisakarida dari kayu yang diekstraksi (bebas ekstraktif) dengan hidrolisis asam sulfat 72 % (Caballero *et al.* 1997).
- 2) Metode Björkman disebut juga “lignin kayu yang digiling” (*Milled Wood Lignin/MWL*); metode isolasi lignin dengan cara menggiling bubuk kayu dalam penggiling bola, baik dalam keadaan kering atau dengan adanya pelarut-pelarut, misalnya toluena, struktur sel kayu dirusak dan bagian lignin (biasanya tidak lebih dari 50%) dapat diperoleh dari suspensi dengan cara mengekstraksi dengan campuran dioksana-air (Marques *et al.* 2006).
- 3) Metode CEL (*Cellulolythic Enzyme Lignin*) atau “lignin enzim selulolitik”, adalah isolasi lignin menggunakan enzim yang dihasilkan dari mikroorganisme perusak kayu (dalam hal ini jamur). Limbah atau serbuk kayu direndam semalam, selanjutnya diberi jamur perusak kayu dan diinkubasi. Selulosa diuraikan oleh jamur penghasil enzim-enzim, dan lignin terpisah dalam bentuk endapan (Guerra *et al.* 2006; Lara MA 2003).
- 4) Metode Isolasi Lignin Teknis, yaitu metode isolasi lignin dari larutan sisa pemasak pulp. Berbagai teknik isolasi lignin telah lama dipelajari, namun pada prinsipnya sama, yaitu diawali dengan

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

proses pengendapan padatan. 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*-kumaril, 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).

Sifat-sifat Spektroskopi Inframerah Lignin

Spektroskopi inframerah merupakan salah satu teknik identifikasi struktur baik untuk senyawa organik maupun senyawa anorganik. Analisa ini merupakan metode semi empirik. Kombinasi pita serapan yang khas dapat diperoleh untuk menentukan struktur senyawa yang terdapat pada suatu bahan. Energi dari kebanyakan vibrasi molekul berhubungan dengan daerah inframerah. Vibrasi inframerah dapat dideteksi dan diukur pada spektrum inframerah bila vibrasinya menghasilkan perubahan momen dipol. Radiasi inframerah yang penting dalam penentuan struktur atau analisa gugus fungsi dan paling banyak digunakan untuk keperluan praktis adalah daerah inframerah sedang yaitu dengan bilangan gelombang antara $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ (Silverstein *et al.* 2005). Spektroskopi IR lignin bertujuan untuk mengetahui karakteristik secara kualitatif dan mengevaluasi pita-pita serapan khususnya secara kuantitatif. Penentuan lignin secara kuantitatif dengan menentukan pita vibrasi cincin aromatik pada bilangan gelombang 1505 dan 1610 cm^{-1} yang dilakukan terhadap senyawa model lignin kayu yang digiling. Terdapat sejumlah ketidakpastian bila menginterpretasikan spektra inframerah lignin. Hal ini

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

terutama disebabkan karena terdapatnya variasi yang besar dalam struktur dan komposisi lignin, tergantung pada asal sampel dan prosedur isolasi khusus. Faktor yang kedua adalah adanya variasi yang disebabkan oleh teknik pengukuran lignin yang berbeda dalam pelarut yang sesuai dalam bentuk film atau dalam bentuk penggunaan yang paling sering yaitu *pellet* KBr (Abd-Alla Nada *et al.* 1998).

Cukup banyak literatur yang berkaitan dengan karakterisasi lignin menggunakan FTIR, diantaranya oleh Nakano dalam Niyowman *et al.* (1991), Lin dan Dence (1992), Rohella *et al.* (1996), Vázquez *et al.* (1997), Abd-Alla Nada *et al.* (1998), Kamoun dan Châabouni (2000), Sun dan Tomkinson (2001), Ibrahim *et al.* (2004), Ibarra *et al.* (2005), El Mansouri & Salvadó (2005), Popescu *et al.* (2006), Mansouri dan Salvado (2007), Shen *et al.* (2008). Oleh karena itu indentifikasi kualitatif dari lignin yang belum diketahui dapat membandingkan spektrumnya menggunakan senyawa pembanding dan literatur-literatur.

Salah satu contoh pita serapan penting inframerah lignin yang dilaporkan Abd-Alla Nada *et al.* (1998) terdapat pada Tabel 2. Spektrum FTIR lignin menunjukkan sejumlah pita serapan utama yang dapat diperuntukkan secara empiris bagi gugus-gugus yang terdapat pada molekul lignin. Pita serapan inframerah lignin yang karakteristik terdapat

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Tabel 2 Pita serapan penting inframerah lignin menurut Abd-Alla Nada *et al.* (1998)

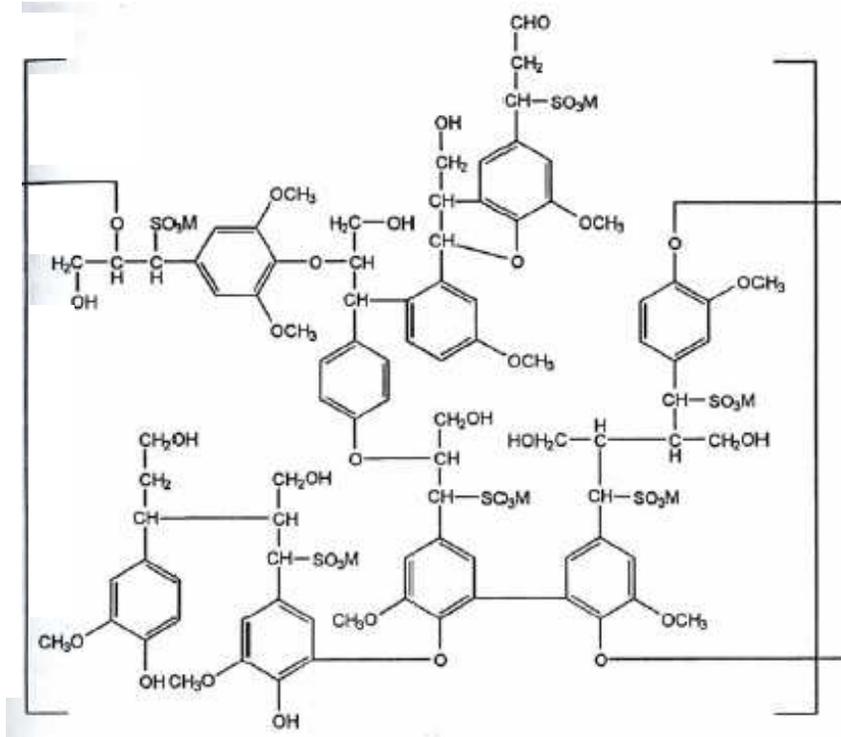
Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Gugus fungsi
3440 – 3430	Uluran O-H
2940 – 2930	Uluran C-H gugus metil atau metilena
2689 – 2880	Vibrasi C-H metil dari metoksil
1727 – 1690	Uluran C=O
1690 – 1610	Vibrasi cincin aromatik
1505	Vibrasi cincin aromatik
1458	Uluran C-H gugus metil atau metilena
1425 – 1420	Vibrasi C-H gugus metil
1370 – 1250	Vibrasi cincin siringil
1200 – 1225	Vibrasi cincin guaiasil
844	Vibrasi C-H aromatik di luar bidang

pada sekitar 1505 – 1690 cm⁻¹ (vibrasi cincin aromatik), kemudian antara 1370 – 1250 cm⁻¹ (vibrasi cincin siringil) dan 1200 – 1225 cm⁻¹ (vibrasi cincin guaiasil) (Shen *et al.* 2008; Ibrahim *et al.* 2004; Abd-Alla Nada *et al.* 1998).

Lignosulfonat

Lignosulfonat (LS) adalah lignin yang mengandung gugus sulfonat dan merupakan salah satu senyawa larut air, yang dapat diproduksi dari bahan nabati. Senyawa lignosulfonat dapat diperoleh dari: 1) larutan sisa pemasak limbah industri pulp (lindi hitam) proses sulfit dengan cara ultrafiltrasi; 2) proses sulfonasi isolat lignin (Gargulak dan Lebo 2000; Bhattacharya *et al.* 2005).

Struktur senyawa liginosulfonat yang diusulkan oleh Gargulak dan Lebo (2000) dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4 Struktur senyawa liginosulfonat. M= Na; Ca (Gargulak dan Lebo 2000).

Produk-produk liginosulfonat dapat berupa amonium liginosulfonat, kalsium liginosulfonat, natrium liginosulfonat dan seng liginosulfonat. Senyawa-senyawa liginosulfonat tersebut dapat diperoleh dengan mengubah gugus hidroksil (-OH) yang terdapat pada lignin dengan garamnya seperti amonium, kalsium, natrium maupun seng (Wesco Technology 1995). Produk tersebut dijual dalam bentuk bubuk maupun cair. Pada Tabel 3 disajikan karakteristik liginosulfonat komersial Wesco Technology (1995) dan Tabel 4 produsen dan kapasitas liginosulfonat di dunia.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Tabel 3 Karakteristik lignosulfonat komersial

Karakteristik	Jenis Lignosulfonat			
	Ammonium Lignosulfonat	Kalsium Lignosulfonat	Natrium Lignosulfonat	Seng Lignosulfonat
Lignosulfonat (%)	57	80	80	42
Gula pereduksi (%)	24	7	7	-
S (%)	6,8	6,6	6,6	-
Ca (%)	0,4	5,0	0,5	0,2
Na (%)	0,2	0,2	7	4,3
N (%)	4,7	0,1	0,1	-
Abu (%)	1,0	20	22	-
Kadar Air (%)	52	5	< 6	52
pH (10% larutan)	4 – 5	4,5	7 – 7,5	4 – 5
Viskositas cps (50% larutan)	800	900	1.000	100
Bobot jenis (g/cm ³)	0,3684	0,3684	0,3684	0,1730

Sumber: Wesco Technology (1995).

Tabel 4 Produsen lignosulfonat di dunia dan kapasitas produksinya (ton/tahun).

Produsen	Negara	Kapasitas (ton/tahun)
Borregaard Ligno Tech	Norwagia	160 000
Ligno Tech Sweden	Swedia	60 000
Borregaard German Ligno	Jerman	50 000
Tech Iberica	Spanyol	30 000
Ligno Tech Finland	Firlandia	20 000
Ligno Tech USA	USA	60 000
Georgia Pacific	USA	200 000
Westvaco	USA	35 000
Flambeau Paper	USA	60 000
Tembec	Canada	20 000
Avebene	Perancis	40 000
Tolmezzo	Italia	30 000
Sanyo Kokusaka	Jepang	50 000
Lainnya		150 000
Total		975 000

Sumber: *Commercial use of lignin-based material* (Gargulak dan Lebo 2000).

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengemukakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Produksi lignosulfonat di seluruh dunia diperkirakan sekitar 975 000 ton per tahun (Tabel 4, tidak termasuk data dari Uni Soviet). Data tersebut berasal dari beberapa perusahaan besar, dan produksi lignosulfonat tersebut didominasi oleh lignosulfonat yang berasal dari cairan buangan proses sulfit. Namun perusahaan Westvaco dan LignoTech Sweden memproduksi lignosulfonat yang berasal dari proses sulfonasi lignin kraft. LignoTech Afrika Selatan merupakan perusahaan lignosulfonat yang baru (data tidak tercantum pada Tabel 4). Tabel 4 merupakan data pada tahun 1999 hingga tahun 2003 dengan kapasitas produksi yang diperkirakan setiap tahunnya bertambah 200 000 ton. Produk lignosulfonat komersial dijual dalam bentuk bubuk dan cair (Gargulak dan Lebo 2000).

Secara umum pasar untuk lignosulfonat dibagi menjadi dua bagian, yaitu komoditas dan khusus. Untuk pasar komoditas hampir sebagian besar menggunakan lignosulfonat berasal dari cairan buangan pulping tanpa proses lebih lanjut, sedangkan untuk pasar khusus sebagian besar menggunakan lignosulfonat yang sudah dimodifikasi atau yang berasal dari lignin kraft proses sulfonasi.

Gargulak dan Lebo (2000) melaporkan kegunaan lignosulfonat, antara lain pada:

Pasar komoditas:

1. Campuran semen

Hampir 50% dari lignosulfonat di dunia digunakan untuk campuran semen. Lignosulfonat berfungsi sebagai bahan pendispersi pada pasta semen. Dosis yang digunakan adalah 0,1 – 0,3% dari berat semen. Jenisnya yang digunakan untuk campuran semen adalah kalsium lignosulfonat dan natrium lignosulfonat.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

2. Pakan Ternak

Fungsi utama lignosulfonat dalam pakan ternak adalah sebagai bahan pengikat, yaitu dengan cara meningkatkan daya tahan pakan ternak dan meningkatkan resistensi abrasi. Selain itu lignosulfonat berfungsi sebagai pelumas, sehingga mengurangi biaya energi proses ekstruder. Maksimum dosis adalah 4%. Jenis garam adalah kalsium lignosulfonat dan amonium lignosulfonat. Lignosulfonat juga berfungsi sebagai bahan tambahan untuk molasis pakan ternak untuk menurunkan viskositas (memudahkan pemompaan dan meningkatkan resistensi fermentasi).

3. Pengeboran sumur minyak

Surfaktan lignosulfonat dapat berperan penting pada proses *Enhanced Oil Recovery* (EOR) dengan cara menurunkan tegangan antar muka minyak air, merubah kebasahan (*wettability*), bersifat sebagai emulsifier, menurunkan viskositas dan menstabilkan dispersi sehingga meningkatkan proses *recovery* minyak pada sumur minyak. Dosisnya 0,2–0,5%. Jenis garam krom dan ferrokrom.

4. Hara mikro

Kompleks lignosulfonat dengan ion logam (Ca, Fe, Cu, Mn, Zn, Mg), menyediakan hara mikro esensial untuk tanaman. Penyemprotan tanaman dengan senyawa kompleks lignosulfonat dengan metal ion dapat dengan mudah diserap oleh tanaman tanpa menyebabkan kerusakan pada daun. Selain itu juga bermanfaat pada tanah. Jenis garam adalah natrium lignosulfonat. Dosis bervariasi sesuai dengan dosis ion logam.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

5. Bahan Pewarna

Lignosulfonat berfungsi sebagai bahan pendispersi utama pada industri tekstil, cat dan tinta, mencegah terbentuknya koloid dan menjaga kualitas warna.

6. Keramik

Pada industri keramik yang menggunakan lempung (*clay*), lignosulfonat ditambahkan dengan dosis 0,125 – 1 % (b/b) ke dalam padatan keramik sebagai binder. Untuk mengikat lempung melalui ikatan hidrogen sehingga pada pembakaran keramik tidak terjadi keretakan. Lignosulfonat-akrilat kopolimer telah dikembangkan yang berfungsi untuk meningkatkan homogenitas dan menjadikan kekuatan keramik yang lebih tinggi.

B. Pasar Khusus:

1. Produksi Vanillin

Lignosulfonat juga merupakan bahan baku pembuatan vanillin. Vanilin diperoleh dengan cara mendegradasi lignosulfonat yang berasal dari kayu daun jarum dengan oksidasi dalam suasana basa. Di samping vanilin, lignin kayu daun lebar menghasilkan siringaldehida karena kandungan gugus-gugus siringilnya. Maka kayu daun lebar tidak cocok sebagai bahan mentah untuk pembuatan vanilin.

2. Pestisida

Lignosulfonat digunakan pada formulasi pestisida. Pada jenis pestisida bubuk yang dilarutkan, lignosulfonat berfungsi sebagai bahan pendispersi untuk mencegah sedimentasi. Pada pestisida yang langsung

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

larut dalam air, lignosulfonat yang dimodifikasi digunakan sebagai bahan pencampur. Dosis jenis pestisida bubuk yang dilarutkan 2 – 10%, pestisida yang langsung larut dalam air 0,1 – 0,5%.

3. Papan Gypsum

Lignosulfonat digunakan sebagai bahan pendispersi pada pasta gipsum. Jenis garam Ca, Na lignosulfonat, dosis 0,1 – 0,3%.

4. Pengolahan Air

Pada pengolahan air, lignosulfonat digunakan sebagai pendispersi dan penghambat endapan pada boiler dan *cooling towers*. Dosis yang digunakan 100 – 500 ppm. Jenis garam natrium lignosulfonat.

Lignosulfonat Terhadap Lingkungan

Nilai tambah dari produk-produk lignosulfonat adalah berdasarkan bukti-bukti bahwa produk ini secara esensial tidak bersifat toksik dan berasal dari sumber alam yang dapat diperbaharui, serta bersifat ramah lingkungan. Hasil pengujian menunjukkan bahwa senyawa lignosulfonat tidak bersifat toksik pada tingkat penggunaan tertentu (Gargulak dan Lebo 2000). Suatu senyawa dinyatakan toksik jika memiliki nilai LD₅₀ atau LC₅₀ kurang dari 1000 ppm (Meyer *et al.* 1982). Pada Tabel 5 disajikan hasil uji toksisitas dari senyawa lignosulfonat.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Table 5 Hasil uji toksisitas dari senyawa lignosulfonat

Uji Toksisitas	Kalsium Lignosulfonat	Natrium Lignosulfonat	Amonium Lignosulfonat
Toksisitas Akut ^a	> 2000	> 10 000	> 10 000
Iritasi Mata	(-)	(-)	(-)
Iritasi Kulit	(-)	(-)	(-)
Pada Ikan ^b	>1000	>1000	>1000
Pada Bakteri ^c	5000	5000	343

Keterangan: ^a (LD₅₀ – mg/kg), ^b (LC₅₀ – mg/l), ^c (EC₁₀ – mg/l)

Sumber: Gargulak dan Lebo (2000)

Hasil uji toksisitas akut dari senyawa kalsium lignosulfonat memiliki nilai LD₅₀ diatas 2000 ppm, dan natrium lignosulfonat serta amonium lignosulfonat mempunyai nilai LD₅₀ diatas 10 000 ppm. Senyawa-senyawa lignosulfonat tersebut tidak menyebabkan iritasi mata maupun iritasi pada kulit. Uji toksisitas pada ikan mempunyai nilai LC₅₀ diatas 1000 ppm, dan uji toksisitas terhadap bakteri memiliki nilai EC₁₀ 5000 ppm untuk kalsium lignosulfonat dan natrium lignosulfonat, dan 343 ppm untuk amonium lignosulfonat. Penggunaan lignosulfonat untuk pembungkus makanan juga telah disetujui oleh *U.S. Food and Drug Administration* (Gargulak dan Lebo 2000).

Surfaktan Lignosulfonat

Molekul surfaktan adalah senyawa organik yang memiliki sedikitnya satu gugus hidrofilik dan satu gugus hidrofobik. Bagian kepala bersifat hidrofilik (suka air), merupakan bagian yang sangat polar, sedangkan bagian ekor bersifat hidrofobik (tidak suka air/suka minyak/lipofilik), merupakan bagian nonpolar.

Surfaktan dapat diklasifikasikan dalam empat kelompok besar, yaitu: surfaktan anionik mempunyai gugus hidrofilik yang bermuatan

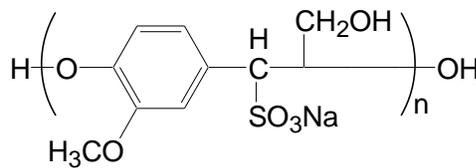
negatif, surfaktan kationik mempunyai gugus hidrofilik bermuatan positif, surfaktan nonionik mempunyai gugus hidrofilik bermuatan positif dan negatif, dan surfaktan amfoterik mempunyai gugus hidrofilik tidak bermuatan (Hui 1996; Rosen & Dahanayake 2000). Surfaktan anionik (bermuatan negatif) akan dinetralkan muatannya oleh kation logam anorganik seperti ion Na^+ . Bagian kepala (gugus hidrofilik) molekul surfaktan anionik seperti: sulfat ($-\text{OSO}_2\text{O}^-$), sulfonat ($-\text{SO}_2\text{O}^-$), dan karboksilat (COO^-); surfaktan kationik seperti: ammonium ($-\text{NH}_3^+$), pyridinium ($-\text{NC}_6\text{H}_5^+$); surfaktan nonionik seperti: monogliserida ($-\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$), digliserida ($-\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O}^-$), dietanolamida $\{-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}$ dan surfaktan amfoter seperti: amina oksida ($-\text{N}^+-\text{O}^-$), sulfobetaina $\{-\text{N}^+(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{SO}_3^-\}$, sedangkan gugus hidrofobiknya berupa rantai hidrokarbon alifatik, aromatik atau gabungan keduanya. (Rosen & Dahanayake 2000).

Karakterisasi utama surfaktan adalah pada aktivitas permukaannya. Surfaktan anionik memiliki tingkat aktivitas permukaan yang dapat menaikkan adsorpsi permukaan dan dispersi partikel yang lebih lanjut. Kehadiran gugus hidrofobik dan gugus hidrofilik pada satu molekul menyebabkan pembagian surfaktan cenderung berada pada antarmuka antara fasa yang berbeda derajat polaritas dan ikatan hidrogennya seperti minyak atau air. Surfaktan mampu meningkatkan kemampuan menurunkan tegangan permukaan dan antarmuka suatu cairan, meningkatkan kemampuan pembentukan emulsi minyak dalam air, dan mengubah kecepatan agregasi partikel terdispersi, yaitu dengan menghambat dan mereduksi flokulasi (penggabungan partikel yang terdispersi) sehingga kestabilan partikel yang terdispersi makin meningkat.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

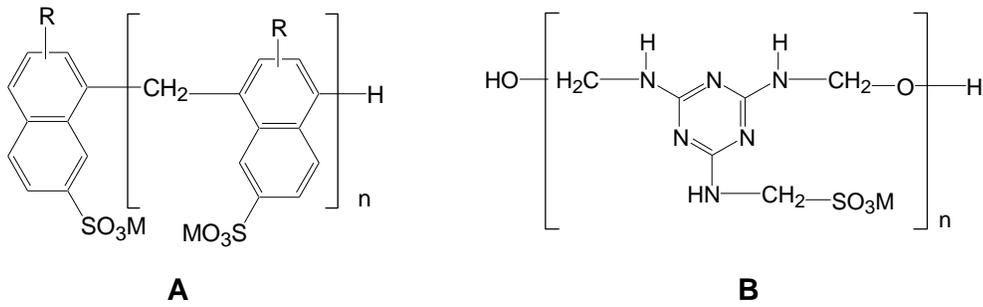
Natrium lignosulfonat (Gambar 5) termasuk surfaktan anionik, karena memiliki gugus sulfonat dan garamnya ($-\text{NaSO}_3^-$) yang merupakan anion (kepala) dan gugus hidrokarbon merupakan ekor. Struktur inilah yang menyebabkan meningkatnya sifat hidrofilitas natrium lignosulfonat (NLS) sehingga mudah larut dalam air, dengan demikian penggunaan NLS menjadi luas.



Gambar 5 Struktur monomer natrium lignosulfonat (Collepari 2005).

Sifat larut air yang dimiliki lignosulfonat membuatnya banyak digunakan sebagai bahan tambahan kimia (aditif) untuk membantu proses dispersi dalam *cement mill*, dan membuat konstruksi bangunan menjadi lebih kokoh karena lignosulfonat juga bersifat sebagai bahan pengikat (*binding agent*) yang sangat baik (Gargulak dan Lebo 2000, Collepari 2005).

Selama tiga dasawarsa terakhir kandungan utama aditif pada industri bangunan adalah polimer berbasis petrokimia dan polimer sintetik yang dapat larut dalam air seperti naftalena formaldehida sulfonat (*sulfonated naphthalene formaldehyde/SNF*) dan melamin formaldehida sulfonat (*sulfonated melamine formaldehyde/SMF*). Kelemahan aditif SNF adalah menggunakan bahan baku petrokimia yang tidak dapat diperbaharui, mempunyai keterbatasan untuk diproduksi dan sulit didegradasi, sementara aditif SMF mempunyai sifat toksik. Struktur SNF dan SMF disajikan pada Gambar 6 (Collepari 2005).



Gambar 6 Struktur (A) *sulfonated naphthalene formaldehyde* (SNF) dan (B) *sulfonated melamine formaldehyde* (SMF).
R= H, CH₃, C₂H₆; M= Na (Colleparidi, 2005).

Peningkatan kebutuhan industri terhadap surfaktan dan pertimbangan faktor keamanan lingkungan serta kesehatan memberikan inspirasi untuk mensintesis surfaktan yang *degradable* dan aman. Beberapa keuntungan yang menyebabkan surfaktan berbasis produk nabati menjadi fokus dalam mengganti surfaktan berbasis minyak bumi (petrokimia) adalah; bahan dasar yang dapat bersifat terbarukan, bahan dasar yang tersedia melimpah dan murah, tidak toksik. Kepedulian mengenai lingkungan, telah memusatkan perhatian pada pemanfaatan aditif yang dibuat dari bahan nabati yaitu lignosulfonat yang dapat larut dalam air. Salah satu bahan baku yang dapat digunakan pada proses pembuatan surfaktan lignosulfonat adalah lignin (Colleparidi 2005; Gargulak & Lebo 2000; Mullick 1997).

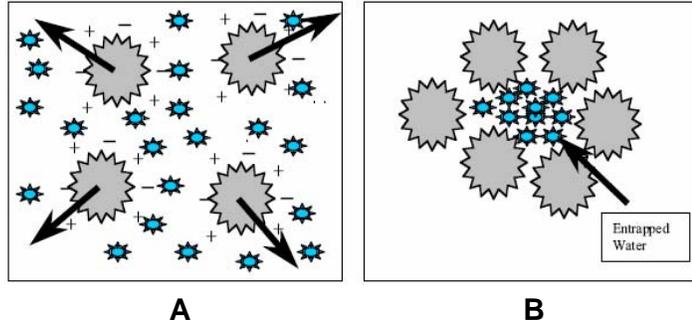
Kinerja Lignosulfonat sebagai Pendispersi

Menurut ASTM Standar C 494-79 (*Spec for Water Reducing Admixture for Concrete*) senyawa lignosulfonat adalah bahan tambahan kimia yang termasuk jenis *water reducing admixture (WRA)* atau *plasticizer*. Prinsip dari komponen aktif bahan tambahan kimia jenis *water reducing admixture* adalah sebagai surfaktan anionik yang memiliki kemampuan sebagai bahan pendispersi (*dispersant*) pada berbagai sistem dispersi partikel (pasta gipsum dan semen). Penambahan lignosulfonat sebagai bahan pendispersi pada gipsum maupun pasta semen tersebut menyebabkan penurunan viskositas, sehingga luas permukaan menjadi besar (terdispersi) dan meningkatkan kelecakan atau *slam (slump)* tanpa penambahan air sehingga mempercepat pengerjaan (*setting time*) dan kuat tekan (*strenght*) akan lebih tinggi. Hal inilah yang mengakibatkan daya kerja (*workability*) suatu campuran gipsum atau semen, sehingga walaupun air yang ditambahkan dalam campuran gipsum lebih sedikit akan menghasilkan kuat tekan yang lebih baik (Neville 1981).

Pada dasarnya padatan baik semen maupun gipsum adalah bahan yang tidak larut air, namun dengan distabilkan oleh surfaktan lignosulfonat sebagai bahan pendispersi yang bekerja pada antar muka antara dua fasa yang menghasilkan pembatas elektrik sehingga mencegah bersatunya partikel-partikel padatan yang terdispersi (Gambar 7 **A**). Selain itu, adanya tolakan ini akan membebaskan air yang terperangkap akibat flokulasi partikel gipsum atau semen (Gambar 7 **B**).

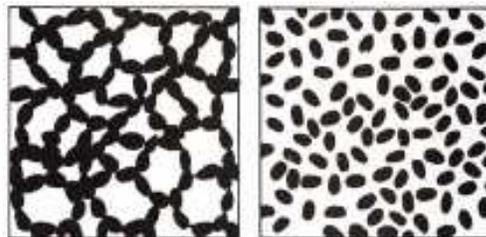
Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.



Gambar 7 (A) Pengaruh senyawa lignosulfonat sebagai pendispersi pada partikel gipsum atau semen, dan (B) Air yang terperangkap akibat flokulasi partikel gipsum atau semen (Mullick 1997).

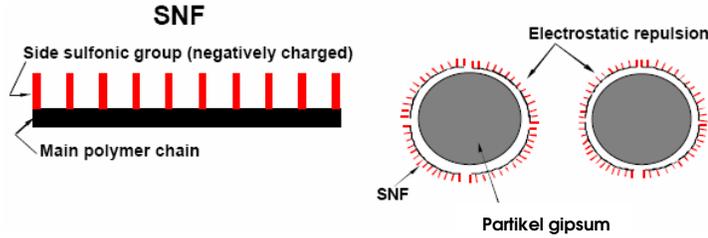
Pengurangan atau penghilangan pembatas elektrik menyebabkan terjadinya flokulasi (Mullick 1997; Rosen dan Dahanayake 2000). Gambaran pasta gipsum atau semen yang terflokulasi (tanpa senyawa lignosulfonat) dan pasta gipsum atau semen yang terdispersi (dengan penambahan senyawa lignosulfonat) disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8 Gambaran pasta gipsum atau semen yang berflokulasi (kiri) dan tersebar (kanan) (Mullick 1997).

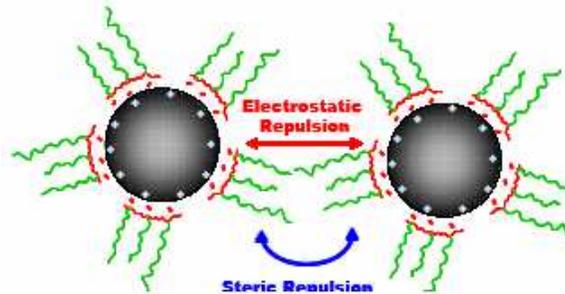
Senyawa sulfonat akan membentuk lapisan film pada partikel gipsum atau semen (Gambar 9). Ketika lignosulfonat dimasukkan ke dalam campuran gipsum atau semen dan air, molekul lignosulfonat membentuk ekor-ekor bermuatan negatif di permukaan partikel (gipsum atau semen) yang saling bertolakan satu sama lain. Akibat tolak-menolak

ini, partikel (gypsum atau semen) akan terdeflokulasi sehingga semua partikel akan tersebar secara merata (Collepardi 2005).



Gambar 9 *Sulfonated Naphthalene Formaldehyde (SNF)* dan gaya elektrostatisnya yang memberikan efek dispersi pada partikel gipsium atau semen (Collepardi 2005)

Kemampuan senyawa lignosulfonat sebagai pendispersi pada partikel (gypsum atau semen) menurut Schwartz (2002) disebabkan perannya yang menghasilkan stabilitas sterik, stabilitas elektrostatis, serta gabungan stabilitas elektrostatis dan sterik. Pada Gambar 10, senyawa lignosulfonat memiliki gugus hidrofilik berupa sulfonat (bermuatan negatif) yang bersifat polar (bulatan warna merah) dan memiliki gugus hidrofobik yang bersifat non polar (ekor warna hijau).



Gambar 10 Mekanisme kemampuan senyawa pendispersi (Schwartz 2002)

Ketika senyawa lignosulfonat teradsorpsi pada permukaan partikel, molekul lignosulfonat membentuk ekor-ekor bermuatan negatif di permukaan partikel (gypsum atau semen) akibatnya akan saling bertolakan satu sama lain. Sementara daya tolak bagian non polar (ekor) akan menyebabkan terjadinya stabilitas sterik (rintangan). Selanjutnya stabilitas elektrostatik disebabkan senyawa lignosulfonat mempunyai ion SO_3^- yang mempunyai aktivitas permukaan yang tinggi, yang dapat membentuk lapisan ganda elektrostatik, sehingga menghasilkan kestabilan. Terakhir stabilitas elektrostatik dan sterik dihasilkan dari kombinasi mekanisme elektrostatik dan sterik (Schwartz 2002).

Proses Pembuatan Lignosulfonat

Lignin dapat disulfonasi dengan sulfit dan garamnya menghasilkan garam lignosulfonat. Umumnya pereaksi sulfonasi yang digunakan adalah senyawa sulfit atau bisulfit. Istilah sulfonasi karena proses ini melibatkan penambahan grup sulfat pada senyawa organik. Sulfonasi merupakan proses kimia industrial terbesar yang digunakan untuk beragam produk, diantaranya yaitu pewarna (*dyes*) dan *color intensifier*, pigmen, obat-obatan (*medicinal*), pestisida, dan produk antara senyawa organik lainnya. Sekitar 1,6 juta ton produk sulfonat dan sulfat yang diproduksi setiap tahunnya di Amerika Serikat, sebagian besar digunakan sebagai surfaktan pada *laundry* dan pada produk aplikasi lainnya (Foster 1996).

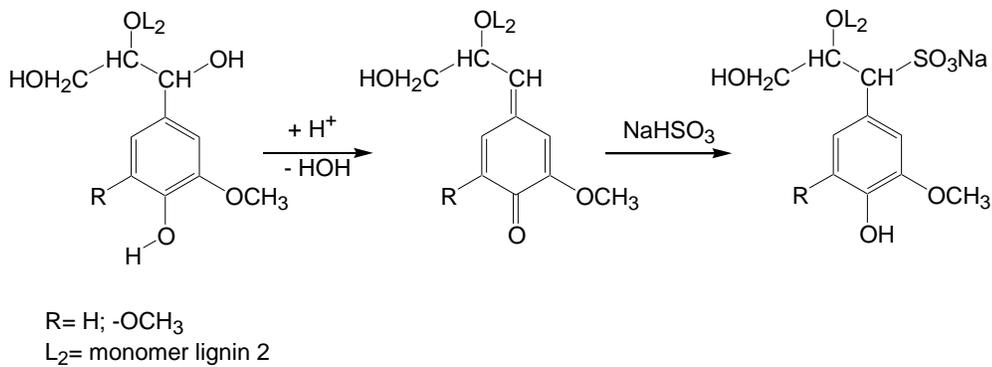
Pemilihan proses sulfonasi tergantung pada banyak faktor, diantaranya yaitu karakteristik dan kualitas produk akhir yang diinginkan, kapasitas produksi yang disyaratkan, biaya bahan kimia, biaya peralatan proses, sistem pengamanan yang diperlukan dan biaya pembuangan

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

limbah hasil proses. Untuk menghasilkan kualitas produk terbaik, beberapa perlakuan penting yang harus dipertimbangkan adalah nisbah reaktan, suhu reaksi, konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan, lama pengadukan (*digention*), pH (Foster 1996, Kamoun dan Châabouni 2000).

Proses sulfonasi pada lignin bertujuan untuk mengubah sifat hidrofilisitas dari lignin yang kurang polar (tidak larut dalam air) dengan memasukkan gugus sulfonat (SO_3^-) dari garamnya menggantikan gugus OH dari karbon benziklik unit penyusun lignin (Gratzl dan Chen 2000). Gambar 11 adalah reaksi sulfonasi terhadap lignin.



Gambar 11 Reaksi sulfonasi lignin (Gratzl dan Chen 2000).

Langkah reaksi pertama meliputi pemecahan ikatan α -hidroksil (eliminasi air) dari karbon benziklik dengan pembentukan karbokation. Karbokation yang terbentuk distabilkan oleh cincin benzena, kemudian karbokation diserang oleh nukleofilik SO_3^{2-} membentuk liginosulfonat (Gratzl dan Chen 2000).

Dilling (1986) telah memperoleh paten (*US patent 4,590,262*) pada pembuatan sodium liginosulfonat sebagai bahan pewarna dan bahan pasta tinta. Lignin disulfonasi dengan pereaksi natrium sulfit (Na_2SO_3)

ataupun dengan natrium bisulfit (NaHSO_3), dan disarankan lebih baik menggunakan pereaksi NaHSO_3 . Natrium bisulfit memiliki keunggulan yaitu produk yang dihasilkan berwarna lebih cerah, mudah diaplikasikan pada skala produksi kecil dan dapat digunakan secara *batch* proses. Reaksi sulfonasi dilakukan 4 – 8 jam, pada tekanan atmosfer dengan suhu sekitar $80^\circ - 100^\circ \text{C}$, atau pada tekanan yang lebih tinggi dengan suhu sekitar $120^\circ - 140^\circ \text{C}$, dan proses berlangsung pada pH 6,3 – 7.

Tahun 1990, Dilling *et al.* (*US patent 4,892,588*) telah meneliti dan mematenkan proses pembuatan lignosulfonat melalui metode sulfonasi antara lignin dengan senyawa natrium sulfit dan natrium bisulfit. Pereaksi sulfit yang digunakan yaitu sekitar 2,5 – 3,5 mol per 1000 g lignin. Proses berlangsung pada pH awal di bawah 6,6 dan suhu proses sekitar 170°C . Selama proses berlangsung pH reaksi meningkat hingga sekitar 7,5. Produk yang dihasilkan digunakan sebagai pendispersi dalam komposisi warna dan karbon hitam.

Kamoun *et al.* (2003) melakukan sulfonasi lignin yang berasal dari lindi hitam industri pulp berbahan baku *esparto* (sejenis rerumputan). Lignin (pH lignin = 3 – 4) direaksikan dengan campuran sulfit dan formaldehida (rasio mol; 0,6 : 0,8), suhu sulfonasi $130 - 160^\circ \text{C}$, pada pH= 7 – 9, selama waktu 3 – 6 jam. Konsentrasi sulfit yang digunakan berkisar antara 20 – 50% dari berat lignin. Lignosulfonat yang dihasilkan dapat larut di dalam air, di dalam asam asetat glasial dan di dalam asam sulfat yakni (pH > 1,5).

Syahmani (2001) melakukan sulfonasi lignin yang diisolasi dari tandan kosong kelapa sawit. Kondisi sulfonasi yang dilakukan pada pH 5 dan suhu 100°C . Sulfonasi dilakukan terhadap 1 gram lignin dengan 37%

natrium bisulfit selama 4 jam. Hasil proses sulfonasi memberikan rendemen berupa 2,249 gram natrium lignosulfonat dengan kemurnian sebesar 83,95%.

Modifikasi Lignin

Umumnya kegunaan lignin dapat dibagi menjadi beberapa kelompok yaitu: a) lignin sebagai bahan bakar, b) lignin sebagai produk polimer, c) lignin sebagai sumber bahan kimia berbobot molekul rendah. Penggunaan utama lignin saat ini masih sebagai sumber energi. Kebanyakan lignin kraft digunakan untuk tujuan-tujuan energi karena pemulihan bahan-bahan kimia proses didasarkan pada pembakaran dari lindi hitam bekas pakai. Penggunaan lignin sebagai bahan polimer dengan sifat-sifat yang cocok untuk banyak tujuan teknis, namun pasaran lignin atau produk-produk lignin masih sangat kecil, dikaitkan dengan besarnya potensi. Diantara sebab-sebab yang membatasinya adalah struktur kimia lignin dan sifat tidak larutnya dalam air. Sifat tersebut merupakan hambatan yang berat untuk penggunaan lignin secara teknis. Untuk menghindari kerugian karena ketidaklarutannya dalam air, maka lignin-lignin alkali dapat dimodifikasi menjadi sulfonat-sulfonat yang larut dalam air dengan proses sulfonasi. Modifikasi lignin umumnya bertujuan membentuk lignin sulfonat atau lignosulfonat melalui proses sulfonasi dan garamnya, menjadi garam lignosulfonat yang memiliki kemampuan sebagai surfaktan (Gargulak dan Lebo 2000, Matsushita dan Yasuda 2005).

Metode modifikasi secara kimia meliputi sulfonasi, sulfoalkilasi, desulfonasi, formulasi, oksidasi, karboksilasi, aminasi, pembedakan

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

ikatan silang, depolimerisasi, polimerisasi, dan kombinasi dari metode tersebut. Modifikasi kimia secara umum dilakukan untuk memperkuat dispersi atau penyebaran, kompleksitas atau sifat-sifat ikatan dari produk akhir (Gargulak dan Lebo 2000).

Sarkinen (1984, *US Patent* No. 4,488,907) mereaksikan lignosulfonat yang berasal dari cairan buangan proses sulfit industri pulp. Lignosulfonat direaksikan dengan asam nitrit atau nitrogen dioksida untuk aditif beton yaitu untuk menghambat karatan baja pada beton. Dilling *et al.* pada tahun 1998 (*US Patent* No. 5,755,830), dan tahun 1999 (*US Patent* No. 5,980,589) memodifikasi lignin yang berasal dari limbah industri pulp dengan proses soda dan proses sulfat. Lignin hasil isolasi, selanjutnya difraksinasi menggunakan membran ultrafiltrasi, untuk mendapatkan lignin dengan bobot molekul di atas 3 000. Modifikasi lignin dilakukan dengan sulfonasi dan metil sulfonasi, yang produknya dimanfaatkan sebagai bahan pendispersi zat warna tekstil. Dilling *et al.* (1999) juga mendapatkan paten (*US Patent* No. 5,989,299) tentang modifikasi campuran lignosulfonat dengan senyawa amina untuk meningkatkan kestabilan zat warna tekstil terhadap suhu sampai 130°C.

Košíková *et al.* (2000) melakukan konversi lignin dengan cara alkilasi. Tahap awal lignin dihidrolisis dengan campuran dioksan : air (9 : 1), selanjutnya dialkilasi dengan laurilbromida menggunakan katalis piridin. Produk yang dihasilkan digunakann untuk senyawa aktif permukaan. Chatterji *et al.* (2000) mendapatkan paten (*US Patent* No. 6,019,835) untuk formula campuran semen dengan natrium lignosulfonat yang dimanfaatkan pada sumur-sumur minyak bumi. Penemuan ini menyediakan komposisi semen dan natrium lignosulfonat yang

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

biodegradable sebagai bahan pendispersi. Lignosulfonat diisolasi dari limbah industri pulp proses sulfit dengan menggunakan membran ultrafiltrasi untuk mendapatkan bobot molekul sekitar 60 000 – 120 000, terutama bobot molekul sekitar 80 000. Setiap gugus OH pada lignosulfonat diubah atau dihilangkan, dan diperoleh natrium lignosulfonat. Sementara itu Gargulak *et al.* 2001 (*US Patent* No. 6,238,475), memodifikasi lignosulfonat yang berfungsi sebagai pendispersi, dengan efek memperlambat ikatan pada beton dan mengatur gelembung udara dalam beton (*set retarding and air entraining*). Lignosulfonat dimodifikasi melalui reaksi oksidasi dengan amonium hidroksida.

Xiao *et al.* (2001) melakukan modifikasi lignin yang diisolasi dari Tandan Kosong Kelapa Sawit, melalui reaksi esterifikasi dengan suksinat anhidrida. Produk yang dihasilkan dimanfaatkan sebagai bahan perekat. Alonso *et al.* (2005) melakukan modifikasi amonium lignosulfonat melalui fenolasi, produk yang dihasilkan dimanfaatkan untuk resin. Viswanathan pada tahun 2005 (*US Patent* No. 6,972,098) berhasil menyediakan salutan (*coating*) yang bermanfaat untuk pencegahan oksidasi pada logam-logam. Salutan terdiri dari resin berbentuk film dan polimer konduktif yang secara linier berisikan ikatan (sistem) π terkonjugasi dan residu lignin atau suatu poliflavonoid sulfonat atau turunan dari lignin sulfonat. Penemuan ini juga menghasilkan suatu formula lateks sebagai salutan.

Matsushita dan Yasuda (2005) melakukan penelitian untuk menyediakan dan mengevaluasi lignosulfonat untuk pasta gipsum sebagai bahan pendispersi, melalui proses hidrolisis asam terhadap lignin. Pada tahap awal lignin dihidrolisis dengan H_2SO_4 membentuk lignin asam sulfat

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

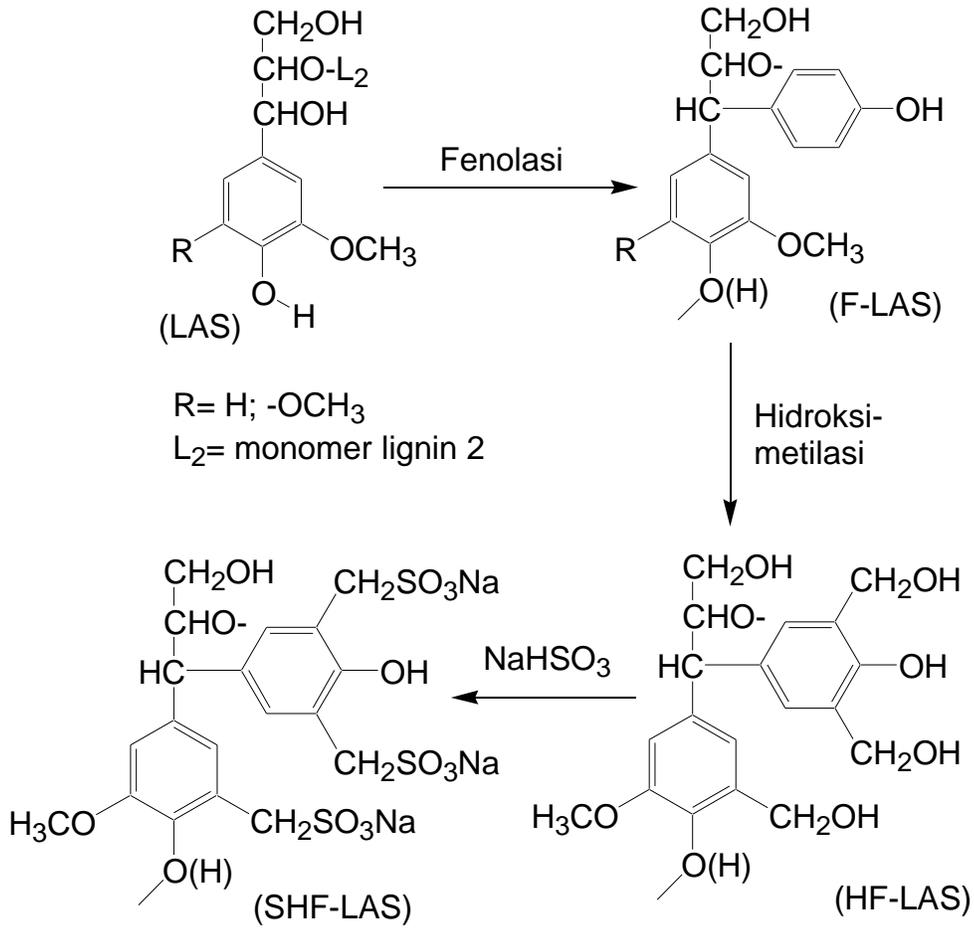
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang menggunakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

(*sulfuric acid lignin*/SAL). Lignin asam sulfat (LAS) difenolasi menjadi *phenol*-LAS (P-LAS) untuk meningkatkan daya larut dan kereaktifannya. Lignosulfonat disiapkan dari P-LAS melalui tiga metode yaitu: 1) hidrosimetilasi yang diikuti oleh sulfonasi netral (dua-tahap); 2) sulfo-metilasi (1 tahap); dan 3) arilsulfonasi. Produk yang dihasilkan dispersibilitas 30-70% lebih tinggi untuk pasta gipsum dibanding lignosulfonat komersial.

Menurut Sjöström (1995) gugus sulfonat lebih mudah mensubstitusi gugus OH⁻ dari karbon benzilik pada unit penyusun lignin. Namun, pada unit penyusun lignin hanya terdapat 1 karbon benzilik. Salah satu cara untuk meningkatkan derajat sulfonasi LAS ialah dengan menambahkan suatu senyawa reaktif ke dalam struktur LAS, misalnya gugus hidrosimetilfenol. Hal ini dapat diawali dengan mereaksikan lignin asam sulfat (LAS) dan fenol menjadi fenol lignin asam sulfat (F-LAS), dengan tujuan untuk meningkatkan derajat sulfonasi dan kereaktifannya. Berikutnya F-LAS direaksikan dengan formaldehida (HCHO) untuk membentuk hidrosimetil fenol lignin asam sulfat (HF-LAS). Bertambahnya gugus OH benzilik pada HF-LAS, membuat lebih banyak gugus sulfonat dapat ditambahkan dalam proses sulfonasi HF-LAS menjadi SHF-LAS. Reaksinya konversi lignin menjadi SHF-LAS disajikan pada Gambar 12.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.



Gambar 12 Reaksinya konversi lignin menjadi SHF-LAS (Matsushita dan Yasuda, 2005).

Reaksi fenolasi LAS ini bertujuan untuk memasukkan gugus fenol dan mensubstitusi OH benzilik pada LAS sehingga menghasilkan F-LAS. Pada reaksi fenolasi LAS ini, diasumsikan satu *p*-hidroksifenil terikat per unit fenilpropana dari LAS. Reaksi F-LAS dengan formalin akan membentuk HF-LAS. Diduga pada reaksi hidrosimetilasi F-LAS, gugus hidrosimetil ($-\text{CH}_2\text{OH}$) dapat mensubstitusi semua atom H aromatik yang berposisi *orto* terhadap OH-fenolik. Sifat pengaktif dari gugus $-\text{OH}$ fenolik secara teoritis memudahkan tercapainya derajat hidrosimetilasi maksimum, yaitu 3. Pada reaksi ini, ketiga atom H *orto* tersubstitusi oleh

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
- b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

gugus $-CH_2OH$. Bertambahnya gugus OH benzilik pada HF-LAS, membuat lebih banyak gugus sulfonat dapat ditambahkan dalam proses sulfonasi.

Teknik Optimasi dan Metode Permukaan Respons

Optimasi merupakan cara mencari nilai yang terbaik dari nilai-nilai yang telah ada. Optimasi merupakan suatu proses untuk menemukan kondisi yang memberikan nilai maksimum atau minimum dari suatu fungsi. Masalah optimasi dalam proses kimia dapat juga diselesaikan dengan menggunakan metode permukaan respons (Montgomery 2001; Gooding 2004). Menurut Montgomery (2001) *Response Surface Methodology* (metode permukaan respons) adalah suatu kumpulan dari teknik-teknik statistika dan matematika yang berguna untuk menganalisis permasalahan tentang beberapa variabel bebas yang mempengaruhi variabel tak bebas atau respons, serta bertujuan untuk mengoptimalkan respon tersebut. Hal senada dikemukakan oleh Park (1996) bahwa *Response Surface Methodology* (RSM) merupakan sekumpulan alat statistik yang berguna untuk memodelkan dan menganalisis masalah yakni satu atau lebih respons yang diamati dipengaruhi oleh beberapa variabel independen dan bertujuan untuk mendapatkan hubungan antara respon dengan variabel-variabel independen tersebut dan mengoptimalkan respons tersebut. RSM dapat dikatakan sebagai sekumpulan teknik yang berhubungan dengan:

1. Menyusun sekumpulan eksperimen (merancang sekumpulan eksperimen) yang akan menghasilkan pengukuran yang cukup dan dapat diandalkan terhadap respon yang diamati.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

2. Menentukan model matematis yang sesuai dengan data yang dikumpulkan dari desain yang telah ditentukan dengan melakukan pengujian-pengujian yang sesuai terhadap hipotesis-hipotesis yang diajukan berkaitan dengan parameter model.
3. Menentukan *setting* yang optimal dari faktor-faktor yang akan memberikan nilai maksimum (minimum) dari respon yang diamati (Baati *et al.* 2006, Khuri dan Cornell 1996).

Box dan Draper (1987) mengemukakan metode permukaan respons dapat digunakan oleh peneliti untuk: (1) mencari suatu fungsi pendekatan yang cocok untuk meramalkan respons yang akan datang, (2) menentukan nilai-nilai dari variabel bebas yang mengoptimalkan respons yang dipelajari. Metode permukaan respons dapat diaplikasikan dalam pemetaan wilayah permukaan dalam wilayah yang terbatas, untuk memilih operasi dalam mendapatkan spesifikasi yang diinginkan dan untuk pencarian kondisi-kondisi yang optimal.

Box *et al.* (1978) menyatakan bahwa metode permukaan respons memiliki beberapa sifat yang menarik yaitu: (1) Metode permukaan respons merupakan suatu pendekatan *sequensial*. Hasil dari setiap tahapan akan memandu percobaan yang perlu dilakukan pada tahap selanjutnya. Setiap tahapan iterasi hanya memerlukan sejumlah kecil percobaan sehingga menjamin peneliti terhindar dari kegiatan percobaan yang tidak produktif; (2) Metode permukaan respons mengantarkan fokus penelitian dalam bentuk geometri yang mudah untuk dipahami. Metode permukaan respon menghasilkan suatu ringkasan berupa grafik dan plot-plot kontur yang mudah untuk dipahami dibandingkan dengan persamaan-

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

persamaan pada model; (3) Metode permukaan respons dapat diaplikasikan pada berbagai peubah.

Untuk menentukan kondisi operasi optimum diperlukan fungsi respon ordo kedua dengan menggunakan rancangan komposit terpusat (*Central Composit Design*) dalam mengumpulkan data percobaan. *Central Composit Design* (CCD) adalah rancangan faktorial 2^k atau faktorial sebagian (*fractional factorial*), yang diperluas melalui penambahan titik-titik pengamatan pada pusat agar memungkinkan pendugaan koefisien parameter permukaan respon ordo kedua (kuadratik). Rancangan komposit terpusat termasuk ke dalam kelompok rancangan dapat putar (*rotatable design*). Penggunaan rancangan percobaan dari rancangan ini dalam membangun ordo kedua akan menghemat bahan percobaan karena banyaknya data pengamatan yang diperlukan dalam membangun ordo kedua lebih sedikit (Kamoun *et al.* 1995).

@Hak cipta milik IPB University

IPB Univer



METODOLOGI PENELITIAN

Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Pengawasan Mutu, Laboratorium Teknologi Kimia, dan Laboratorium Jasa Analisa Departemen Teknologi Industri Pertanian FATETA IPB. Laboratorium Kimia Organik dan Laboratorium Kimia Bersama Departemen Kimia FMIPA IPB. Waktu penelitian pada bulan Agustus 2006 sampai dengan Januari 2008.

Bahan dan Alat

Bahan lindi hitam yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dari PT Pulp A, yaitu industri pulp proses kraft dengan bahan baku kayu Eucalyptus. Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah H_2SO_4 , NaOH, $NaHSO_3$, metanol teknis, HCl, fenol, formalin, dan bahan-bahan kimia untuk analisis, lignin *Aldrich* (sebagai pembanding), natrium lignosulfonat (NLS) pembanding yang berasal dari *Aldrich* (Jerman), sedangkan NLS komersial, kalsium lignosulfonat (CLS) komersial dan *sulfonated naphthalene formaldehyde* (SNF) diperoleh dari PT FOSROC Indonesia, dan tepung gipsum berasal dari toko bangunan.

Peralatan yang digunakan adalah pH-meter merk Inolab WTW. Spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) Bruker jenis Tensor 37. Spektrofotometer UV-Vis Shimadzu Pharmaspec 1700. Alat untuk uji skala kecil sebagai pendispersi pada pasta gipsum berupa cincin dengan diameter 50 mm dan tinggi 50 mm, jangkar sorong.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Metode Penelitian

Tahapan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahapan meliputi:

1. Pencirian lindi hitam. Pencirian lindi hitam limbah pulp dilakukan untuk mengetahui karakterisasi bahan secara fisik dan kimia dari lindi hitam yang digunakan pada penelitian. Pencirian bahan lindi hitam meliputi warna, bau, pH, kadar air, padatan total, dan bobot jenis. Pencirian warna dan bau dari lindi hitam dilakukan secara visual.
2. Isolasi dan karakterisasi lignin dari lindi hitam (modifikasi metode Kim *et al.* 1987). Tahap ini bertujuan untuk mendapatkan isolat lignin dari lindi hitam kraft pabrik pulp. Karakterisasi lignin kraft meliputi analisis: warna, bau, uji kelarutan dalam air, pH, kemurnian lignin, dan identifikasi gugus fungsi lignin dengan spektrofotometer FTIR.
3. Kajian pengaruh nisbah pereaksi lignin - NaHSO_3 dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS dengan memodifikasi metode Dilling *et al.* (1998) dan metode Kamouna *et al.* (2003). Tahap ini bertujuan mengetahui pengaruh nisbah pereaksi lignin - NaHSO_3 (1 : 0,4; 1 : 0,5 dan 1 : 0,6 berdasarkan % b/b) dan pH awal reaksi (5, 6, dan 7) terhadap produk NLS yang dihasilkan. Karakterisasi NLS yang dihasilkan dengan spektrofotometer FTIR, pH, dan kadar NLS dengan spektrofotometer UV-VIS.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

4. Optimasi proses sulfonasi dan karakteristik NLS. Tahapan ini bertujuan mendapatkan respons yang paling optimum (rendemen dan tingkat kemurnian). Proses sulfonasi lignin kraft sama seperti proses tahap 3. Pada penelitian ini dilakukan optimasi sulfonasi dengan faktor nisbah pereaksi (1 : 0,4 – 1 : 0,6), pH awal reaksi (6 – 8), dan suhu (85 – 105°C). Desain eksperimen dan analisis hasil optimasi dilakukan dengan *Central Composite Design* dan *Response Surface Methode*. Karakterisasi NLS meliputi: rendemen, tingkat kemurnian NLS dengan spektrofotometer UV-VIS, pH NLS, warna, bau, kelarutan NLS dalam air, gula pereduksi, S, Ca, Na, N, kadar air, kadar abu, viskositas, bobot jenis, dan pencirian gugus fungsi NLS dengan spektrofotometer FTIR.
5. Konversi lignin membentuk sulfonat hidroksimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS) dengan metode Matsushita dan Yasuda (2005). Tahap konversi lignin yaitu dengan menambah gugus reaktif, sehingga didapat senyawa SHF-LAS dengan kemampuan sebagai pendispersi yang lebih baik daripada NLS. Awalnya lignin difenolasi menjadi fenol lignin asam sulfat (F-LAS) untuk meningkatkan daya larut dan kereaktifannya. Berikutnya F-LAS dihidroksimetilasi untuk mendapatkan hidroksimetil fenol lignin asam sulfat (HF-LAS) dan terakhir sulfonasi menggunakan NaHSO_3 untuk mendapatkan SHF-LAS. Pencirian SHF-LAS meliputi pencirian gugus fungsi dengan FTIR, penentuan kelarutan SHF-LAS dalam air, pH SHF-LAS, kadar Na, S, dan kadar air SHF-LAS.
6. Pengujian NLS dan SHF-LAS sebagai pendispersi pada pasta gipsum. Untuk mengetahui kinerja NLS dan SHF-LAS sebagai

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
- b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

pensebagai pendispersi, maka pada penelitian ini dilakukan pengujian pada pasta gipsum (**ASTM C230-90**) dalam berbagai dosis (0,05 – 0,2% (b/b)).

Secara skematis tahapan penelitian ini disajikan pada **Lampiran 1**.

Tahap 1: Karakterisasi Bahan Baku Lindi Hitam Pabrik Pulp

Karakterisasi bahan lindi hitam meliputi warna, bau, pH, kadar air, padatan total, kadar abu dan bobot jenis. Pencirian warna dan bau dari lindi hitam dilakukan secara visual. Prosedur analisis pH, kadar air dan padatan total dari lindi hitam dimuat pada **Lampiran 2**.

Tahap 2: Isolasi Lignin dari Lindi Hitam Pabrik Pulp (modifikasi metode Kim *et al.* 1987).

Lindi hitam terlebih dahulu disaring, kemudian sebanyak 200 mL filtrat dimasukkan ke dalam Erlenmeyer dan diendapkan dengan menambahkan secara perlahan H_2SO_4 20% sampai pH 2. Endapan lignin dipisahkan dari lindi hitam yang telah diasamkan dengan sentrifus. Kemurnian lignin ditingkatkan dengan cara melarutkannya kembali dengan menambahkan NaOH 1 N, kemudian endapan yang tertinggal disaring dengan kertas saring. Filtrat merupakan larutan lignin dengan kemurnian yang lebih tinggi. Larutan lignin ini kemudian diendapkan kembali dengan cara menambahkan secara perlahan H_2SO_4 20% sampai pH 2 (seperti pada proses pengendapan pertama). Lignin dicuci dengan H_2SO_4 0,01 N kemudian dengan akuades. Isolat lignin dikeringkan dalam oven pada suhu $60^\circ C$, ditimbang sampai diperoleh lignin dengan bobot konstan dan ditentukan rendemennya. Kandungan isolat lignin dihitung

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

berdasarkan % bobot per bobot dari padatan total. Bagan alir proses isolasi lignin dari lindi hitam ditampilkan pada **Lampiran 3**.

Karakterisasi Isolat Lignin Kraft. Untuk mengetahui karakterisasi lignin kraft dari lindi hitam, maka dilakukan pencirian lignin meliputi analisis: pencirian gugus fungsi lignin dengan spektrofotometer FTIR Bruker jenis Tensor 37, warna, bau, uji kelarutan dalam air, pH, kemurnian lignin. Pencirian warna dan bau pada lignin dilakukan secara visual. Cara analisis pencirian lignin disajikan pada **Lampiran 4**.

Tahap 3: Kajian Pengaruh Nisbah Pereaksi (lignin - NaHSO₃) dan pH Awal pada Reaksi Sulfonasi Lignin Menjadi Natrium Lignosulfonat (NLS)

a. Rancangan Percobaan

Model rancangan percobaan (Mattjik & Sumertajaya 2002) yang digunakan dalam penelitian adalah Rancangan Acak Lengkap Faktorial yang melibatkan dua faktor dengan dua kali ulangan. Faktor pertama adalah nisbah pereaksi lignin-NaHSO₃ (3 taraf) yaitu tiga taraf nisbah pereaksi lignin-NaHSO₃ (α) yaitu 1:0.4 (α_1); 1:0.5 (α_2), 1:0.6 (α_3), dan faktor kedua adalah pH awal reaksi (3 taraf) yaitu pH 5 (β_1), pH 6 (β_2), dan pH 7 (β_3). Pada rancangan percobaan ini terdapat $3 \times 3 = 9$ kombinasi perlakuan dengan dua kali ulangan sehingga terdapat $3 \times 3 \times 2 = 18$ satuan percobaan. Model matematis rancangan percobaan tersebut adalah sebagai berikut:

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

$$Y_{ijk} = \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

Keterangan:

- Y_{ijk} = nilai pengamatan akibat pengaruh nisbah lignin NaHSO₃ ke-*i* dengan pH awal ke-*j*, dan ulangan ke-*k*
- α_i = pengaruh nisbah lignin-NaHSO₃ pada taraf ke-*i*
- β_j = pengaruh pH awal pada taraf ke-*j*
- $\alpha\beta_{ij}$ = pengaruh interaksi antara nisbah pereaksi ke-*i* dengan pH awal ke-*j*
- ε_{ijk} = pengaruh acak dari nisbah lignin-NaHSO₃ ke-*i*, pH awal ke-*j*, dan ulangan ke-*k*

Data yang dihasilkan meliputi rendemen, tingkat kemurnian, dengan pengujian menggunakan analisis keragaman (ANOVA). Apabila hasilnya menunjukkan pengaruh yang nyata, maka dilakukan pengujian lanjutan yaitu uji Duncan. Pengujian statistik tersebut dilakukan dengan bantuan *software* SAS 9.1.

b. Proses Sulfonasi Lignin

Proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) dilakukan dengan memodifikasi metode Dilling *et al.* (1990; 1998), dan Kamoun *et al.* (2003). Sebanyak 5 g lignin dicampurkan dengan NaHSO₃ dengan nisbah lignin-NaHSO₃ (1:0,4; 1:0,5 dan 1:0,6), lalu disuspensikan dalam 150 ml air. Lignin disuspensikan dalam labu takar bulat leher tiga ukuran 500 ml menggunakan *magnetic stirrer*. Kemudian pH suspensi dinaikkan menjadi 5, 6, dan 7 dengan menambahkan NaOH 20%. Campuran selanjutnya direfluks pada suhu 95°C sambil dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirrer* agar campuran reaksi sempurna, dengan pemanas listrik selama 4 jam.

c. Prosedur Pemurnian Hasil Sulfonasi

Hasil reaksi berupa produk natrium lignosulfonat (NLS), sisa reaksi (lignin dan NaHSO_3) serta air. Proses pemisahan produk NLS dan pemurnian hasil dilakukan melalui beberapa tahap, yaitu:

- a. Hasil refluks didestilasi pada suhu 100°C untuk menguapkan air, guna mengurangi volume.
- b. Larutan yang telah pekat disaring dengan corong Bücher, untuk memisahkan sisa lignin. Filtratnya berupa NLS yang masih mengandung NaHSO_3 (sisa reaksi).
- c. Filtrat kemudian ditambahkan metanol sambil dikocok kuat sehingga NaHSO_3 terendapkan dan disaring dalam corong Bücher
- d. Metanol yang terdapat dalam filtrat diuapkan dengan *rotavapor*.
- e. Natrium lignosulfonat pekat yang diperoleh dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 60°C , ditimbang sampai diperoleh berat konstan. Kemudian ditentukan % berat rendemennya.

d. Karakterisasi Natrium Lignosulfonat (NLS)

Pencirian Natrium lignosulfonat yang dilakukan adalah rendemen dan tingkat kemurnian NLS, pH, warna, bau, kelarutan dalam air. Pencirian gugus fungsi menggunakan spektrofotometer FTIR, dan tingkat kemurnian Natrium lignosulfonat dengan spektrofotometer UV-VIS (metode Wesco Technology, 1995) (**Lampiran 5**).

Tahap 4: Optimasi Proses Sulfonasi dan Karakteristik NLS.

Proses sulfonasi isolat lignin sama seperti proses tahap 3, perbedaannya adalah pada rancangan percobaan. Rancangan percobaan untuk menentukan nilai optimum pada proses sulfonasi isolat lignin

menjadi NLS dilakukan dengan metode permukaan respons (*response surface method*). Metode ini berguna untuk menganalisis variabel bebas yang mempengaruhi variabel respons, maka langkah-langkah yang dilakukan dalam metode ini adalah: (a) menentukan variabel respons dan variabel bebas yang berpengaruh terhadap variabel respons dan menentukan *range* dari masing-masing variabel. Desain percobaan proses sulfonasi isolat lignin menjadi NLS adalah 2^3 faktorial dengan 3 variabel bebas yang dicobakan yaitu (1) nisbah pereaksi(lignin dan NaHSO_3) dikodekan sebagai X_1 , (2) suhu sulfonasi dikodekan sebagai X_2 , (3) pH sulfonasi dikodekan sebagai X_3 dan respons adalah rendemen NLS (%) yang dihasilkan. Jumlah satuan percobaan terdiri atas 8 unit percobaan faktorial, 6 ulangan *center point* dan 6 pengaruh kuadrat. Pada percobaan pembuatan model kuadratik dengan 3 variabel bebas dilakukan dengan rancangan komposit terpusat (*Central Composit Design*) menggunakan $\alpha = 1,68$. Faktor, kode dan taraf kode pada percobaan pembuatan NLS dapat dilihat pada Tabel 6 dan matriks satuan percobaan disajikan pada Tabel 7; (b) membuat model persamaan pada orde pertama dan uji kesahihan model dengan mengetahui ada tidaknya *lack of fit* dengan menggunakan analisa varians dan dilanjutkan dengan membuat rancangan pada percobaan orde kedua; (c) membuat dan menguji model orde kedua; (d) pemeriksaan dan pengujian asumsi terhadap model; (e) menentukan kondisi optimum dari model yang sesuai; (f) menganalisis kanonik untuk mempermudah penggambaran kontur dari permukaan respons.

Model persamaan kondisi optimum untuk proses produksi NLS dari lignin dengan desain faktorial 2^3 adalah:

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \varepsilon$$

Keterangan:

Y adalah rendemen NLS (%)

β_0 adalah intersep

β_1 , β_2 , dan β_3 adalah koefisien regresi variabel X_1 , X_2 , dan X_3

β_{12} , β_{13} , β_{23} adalah koefisien interaksi antar faktor

β_{11} , β_{22} , β_{33} adalah koefisien kuadrat X_1^2 , X_2^2 , dan X_3^2

Pengolahan data yang diperoleh dari hasil penelitian dilakukan dengan metode permukaan respons menggunakan metode regresi kuadrat terbesar dalam perangkat lunak *Statistical Analysis System (SAS)* versi 8 dan Statistik versi 6 untuk mendapatkan bentuk permukaan respons dan plot kontur dari respons penelitian.

Langkah-langkah dalam percobaan optimasi respon ini adalah sebagai berikut:

a. Menentukan taraf-taraf faktor percobaan.

Faktor, kode dan taraf kode yang dicobakan disajikan pada Tabel 6 dan Tabel 7.

Tabel 6 Faktor, kode dan taraf kode pada proses pembuatan NLS

No.	Faktor	Kode	Taraf Kode				
			- α - 1,68	Rendah - 1	Tengah 0	Tinggi + 1	+ α + 1,68
1	Nisbah pereaksi	X ₁	0,332	1 : 0,4	1 : 0,5	1 : 0,6	0,668
2	Suhu sulfonasi	X ₂	78,2	85	95	105	111,8
3	pH sulfonasi	X ₃	5,32	6	7	8	7,68

Nilai faktor yang dikodekan dihitung dengan cara sebagai berikut:

$$X_1 = \frac{P - 0,5}{0,1}$$

$$X_2 = \frac{T - 95}{10}$$

$$X_3 = \frac{H - 7}{1}$$

X₁ = nilai kode nisbah pereaksi

P= nisbah lignin – NaHSO₃

X₂ = nilai kode suhu sulfonasi

T= suhu reaksi sulfonasi (°C)

X₃ = nilai kode pH sulfonasi

H= pH awal reaksi sulfonasi

- b. Melakukan pengumpulan data percobaan berdasarkan matrik pengamatan.
- c. Melakukan pengujian model persamaan orde kedua untuk menentukan ketepatan model melalui pengujian *lack of fit*.
- d. Menentukan pendugaan hasil berdasarkan data yang dimiliki dan perhitungan nilai R².
- e. Melakukan analisis kanonik untuk menentukan peubah pada titik stasioner.
- f. Melakukan validasi model dengan data percobaan laboratorium.

Tabel 7 Rancangan percobaan proses sulfonasi lignin menjadi NLS dengan desain percobaan 2³

Matrik rancangan	No.	Nisbah pereaksi	Suhu sulfonasi	pH sulfonasi	Nisbah pereaksi	Suhu sulfonasi	pH sulfonasi
Faktorial 2 ³	1	-1	-1	-1	1:0,4	85	6
	2	-1	-1	1	1:0,6	85	6
	3	-1	1	-1	1:0,4	105	6
	4	-1	1	1	1:0,6	105	6
	5	1	-1	-1	1:0,4	85	8
	6	1	-1	1	1:0,6	85	8
	7	1	1	-1	1:0,4	105	8
	8	1	1	1	1:0,6	105	8
Pengula- ngan titik pusat	9	0	0	0	1:0,5	95	7
	10	0	0	0	1:0,5	95	7
	11	0	0	0	1:0,5	95	7
	12	0	0	0	1:0,5	95	7
	13	0	0	0	1:0,5	95	7
	14	0	0	0	1:0,5	95	7
Tambahan faktorial $\alpha = 2^{k/4}$	15	-1,68	0	0	1:0,332	95	7
	16	1,68	0	0	1:0,668	95	7
	17	0	-1,68	0	1:0,5	78,2	7
	18	0	1,68	0	1:0,5	111,8	7
	19	0	0	-1,68	1:0,5	95	5,32
	20	0	0	1,68	1:0,5	95	7,68

Karakterisasi natrium lignosulfonat (NLS). Pencirian NLS hasil pada kondisi optimum untuk warna, bau, kelarutan dalam air, pH, kadar abu, kadar air, pencirian gugus fungsi NLS dengan spektrofotometer FTIR, serta kadar NLS menggunakan spektrofotometer UV-VIS (metode Wesco Technology, 1995) serupa dengan cara pencirian NLS pada tahap 3. Pencirian NLS lainnya adalah gula pereduksi, viskositas dan bobot jenis (cara analisis dimuat pada **Lampiran 5**). Analisis senyawa anorganik (N,

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Ca, Na, S) dilakukan pada Balai Penelitian dan Pengembangan Tanah Bogor, Jawa Barat.

Tahap 5: Konversi Lignin Membentuk Sulfonat Hidroksimetil Fenol Lignin Asam Sulfat (SHF-LAS).

Tahap 5 ini terdiri dari tiga bagian. Bagian pertama, lignin atau lignin asam sulfat (LAS) difenolasi menjadi fenol LAS (F-LAS) untuk meningkatkan daya larut dan kereaktifannya. Berikutnya F-LAS dihidroksimetilasi dan kemudian disulfonasi. Pencirian SHF-LAS meliputi penentuan rendemen, kelarutan dalam air, kadar air, kadar Na, S dan pencirian gugus fungsi dengan FTIR. Bagan alir sintesis SHF-LAS disajikan pada **Lampiran 6**. Prosedur sintesis SHF-LAS sebagai berikut:

a. Fenolasi LAS (Yasuda et al. 1989)

Campuran 1 g LAS dan 6,3 g fenol dalam 15 mL H₂SO₄ 72% (v/v) diaduk pada suhu 60°C selama 6 jam. Selanjutnya ditambahkan 560 ml air, suspensi dipanaskan sampai mendidih selama 3 jam. Padatan F-LAS disaring dan dicuci dengan air hangat. Produk adalah fenol LAS (F-SAL).

b. Hidroksimetilasi F-LAS (Matsushita dan Yasuda 2005)

400 mg F-LAS dilarutkan dalam 10 mL NaOH 2 M, kemudian ditambahkan 4 mL formalin 37% dan larutan diaduk pada suhu 60°C selama 4 jam. Selanjutnya diasamkan dengan 20 mL HCl 1 M. Produk yang terbentuk yaitu hidroksimetil fenol-LAS (HF-LAS) dipisahkan dari pereaksi yang tidak bereaksi dengan cara disentrifus.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

c. Sulfonasi-netral HF-LAS (Yasuda et al. 1997)

Sebanyak 100 mg HF-LAS ditambah dengan 10 mL larutan NaHSO_3 (pH 7) dalam sebuah tabung baja nirkarat kemudian dipanaskan pada suhu 150°C selama 2 jam. Campuran reaksi disaring untuk menghilangkan reagen anorganik. Filtrat dikeringkan untuk mendapatkan sulfonat hidroksimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS).

Pencirian SHF-LAS. Rendemen SHF-LAS dihitung berdasarkan nisbah antara bobot hasil sintesis dengan bobot teoritis. Cara penentuan kadar air natrium lignosulfonat. Kemudian metode pencirian SHF-LAS dengan FTIR sama dengan yang dilakukan pada pencirian lignin dan Natrium lignosulfonat.

Tahap 6: Pengujian Lignosulfonat Sebagai Pendispersi pada Pasta Gypsum.

Penelitian ini terdiri dari dua bagian. Pertama adalah uji pengaruh dosis senyawa lignosulfonat dengan dosis 0,05 – 0,2% (b/b) sebagai pendispersi pada pasta gipsum. Bagian kedua pengujian kemampuan sebagai pendispersi senyawa lignosulfonat dibandingkan dengan senyawa lignosulfonat komersial.

1. Pengujian pengaruh dosis senyawa lignosulfonat sebagai pendispersi terhadap pasta gipsum (Matsushita dan Yasuda (2005), Nadif et al. (2002), ASTM C230-90.

Contoh SHF-LAS, Natrium lignosulfonat kraft dan Natrium lignosulfonat *Aldrich* disiapkan dengan dosis 0,05%; 0,1%; 0,15%; 0,2% (berat contoh/berat tepung gipsum). Air sebanyak 88 mL pada suhu 20°C , dicampur dalam contoh. Selanjutnya 110 g tepung gipsum dimasukkan

dalam larutan contoh dan diaduk dengan *stirrer* selama 15 detik, lalu dituangkan ke dalam tempat yang berbentuk cincin berdiameter 50 mm dan tinggi 50 mm (Gambar 13), kemudian diletakkan di atas pelat kaca yang datar. Cincin ditarik ke atas setelah 10 detik, dan pasta gipsum akan menyebarkan di atas pelat kaca.



Gambar 13 Uji lignosulfonat sebagai pendispersi pada gipsium.

Kemampuan sebagai pendispersi diketahui dengan cara menghitung persen nilai alir (% *flow value*) menggunakan peralatan uji berskala kecil. Diameter akhir ϕ_{final} diukur dan % nilai alir ditentukan menggunakan persamaan berikut (Nadif *et al.* 2002, ASTM C230-90).

$$\% \text{ Nilai alir} = \frac{\Phi_{\text{final}} - \Phi_{\text{in}}}{\Phi_{\text{in}}} \times 100$$

Keterangan:

ϕ_{final} adalah diameter final

ϕ_{in} adalah diameter awal (50 mm)

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

2. Pengujian kemampuan senyawa lignosulfonat sebagai pendispersi (Matsushita dan Yasuda, 2005)

Untuk mengetahui kinerja sebagai senyawa pendispersi pada masing-masing senyawa yaitu: SHF-LAS, Natrium lignosulfonat kraft, Natrium lignosulfonat *Aldrich* (sebagai pembanding), Natrium lignosulfonat komersial, kalsium lignosulfonat (CLS) komersial dan *sulfonated naphthalene formaldehyde* (SNF), maka setiap senyawa contoh disiapkan dengan dosis 0,1% (berat contoh/berat gipsum). Penyiapan dan cara pengujian senyawa contoh sama seperti pengujian pengaruh dosis. Sebagai blanko adalah gipsum tanpa penambahan senyawa contoh. Pengamatan yang dilakukan adalah menghitung % nilai alir (% *flow value*) yaitu dari persamaan berikut:

$$\% \text{ Nilai alir} = \frac{\Phi_{final} - \Phi_{in}}{\Phi_{in}} \times 100$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pencirian Lindi Hitam

Pencirian lindi hitam dilakukan untuk mengetahui karakterisasi bahan secara fisik dan kimia dari lindi hitam yang digunakan pada penelitian. Warna yang terlihat pada lindi hitam secara visual yaitu hitam pekat (Gambar 14). Warna hitam pekat 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 di antaranya zat ekstraktif dan lignin yang terdegradasi, sedangkan bahan anorganik berupa senyawa-senyawa sulfida, seperti Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}$, Na_2S , NaHS (Brongers dan Mierzwa 2005; Sjöström 1995). Adanya senyawa-senyawa sulfida ini dikarenakan lindi hitam yang dihasilkan dari pembuatan pulp proses kraft dilakukan dengan menggunakan larutan yang terdiri atas NaOH dan Na_2S (Sjöström 1995).



Gambar 14 Penampakan visual lindi hitam kraft

Bau telur busuk pada lindi hitam ini juga disebabkan oleh adanya senyawaan sulfida, dan senyawa-senyawa organik yang terlarut pada lindi hitam akibat terdegradasinya asam lemak menjadi asam-asam lemak berantai pendek seperti asam butir, senyawa hasil degradasi

karbohidrat, dan terbentuknya asam format dan asam asetat (Brongers dan Mierzwa 2005, Kim *et al.* 1987). Hasil pencirian lindi hitam disajikan pada Tabel 8.

Tabel 8 Karakteristik lindi hitam kraft.

Pencirian	Lindi kraft
Warna	Hitam pekat
Bau	Telur busuk
pH	13,74
Kadar air (%)	81,09
Bobot jenis (g/ml)	1,11
Padatan total (%)	18,91

Derajat keasaman (pH) pada lindi hitam sebesar 13,74. Nilai pH ini cukup tinggi dan bersifat basa kuat, dan sesuai dengan penemuan Sjöström (1995) bahwa lindi hitam proses kraft adalah bersifat basa (sekitar 12 – 13). Hal ini disebabkan pada pembuatan pulp proses kraft larutan pemasak yang digunakan adalah campuran larutan kaustik soda (NaOH) dan natrium sulfida (Na₂S),

Kadar air yang diperoleh pada lindi hitam adalah sebesar 81,09% (data pada Lampiran 7). Kadar air pada lindi hitam ini cukup besar, hal ini disebabkan lindi hitam sudah bercampur dengan air pencuci pulp.

Lindi hitam yang digunakan pada penelitian ini memiliki bobot jenis sebesar 1,11 (data pada Lampiran 7). Nilai ini sedikit melebihi dari bobot jenis air. Hal ini menunjukkan bahwa selain air, lindi hitam mengandung komponen organik dan anorganik. Kandungan komponen organik pada lindi hitam mencapai 78% dan komponen anorganiknya mencapai 22%. Bahan organik dalam lindi hitam terdiri atas lignin, produk-produk

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

degradasi karbohidrat, resin, asam-asam lemak serta sebagian kecil ekstraktif, sementara bahan anorganik dapat berupa garam-garam Na_2SO_4 , Na_2CO_3 dan Na_2S (Brongers dan Mierzwa, 2005).

Padatan total merupakan residu yang diperoleh dari hasil penguapan lindi hitam pada suhu 105°C . Kadar padatan total dihitung untuk mengetahui kandungan lignin hasil isolasi dari lindi hitam. Padatan total yang diperoleh adalah 18,91% (data dan contoh perhitungan disajikan pada Lampiran 7). Nilai padatan total pada lindi hitam kraft berbahan baku kayu Eucalyptus ini hampir sama dengan padatan total dalam lindi hitam kraft pinus yang dilaporkan oleh Sjöström (1995), yaitu berkisar antara 15 – 20%. Padatan total dalam lindi hitam mengandung bahan kayu yang terdegradasi berupa komponen senyawa kimia organik dan bahan-bahan kimia anorganik sisa bahan-bahan kimia pemasak yang terlarut bersama dalam lindi hitam. Komponen kimia senyawa-senyawa organik diantaranya lignin, produk-produk degradasi karbohidrat seperti asam-asam hidroksi karbohidrat, asam asetat, asam format, dan zat ekstraktif seperti asam-asam lemak dan resin. Senyawa anorganik pada padatan total diantaranya garam-garam natrium karbonat dan natrium sulfida.

Kandungan lignin berdasarkan padatan total adalah 45,73(%b/b). Hasil ini tidak jauh berbeda dengan penelitian yang dilakukan Santoso (1995) yaitu sekitar 39,4 – 47,4%. Dilain pihak, Sjöström (1995) mengemukakan bahwa kandungan lignin pada lindi hitam dapat mencapai 46% dari total padatan lignin. Perhitungan kandungan lignin dapat dilihat pada Lampiran 8. Kandungan lignin yang diperoleh pada penelitian ini

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

cukup baik. Ibarra *et al.* (2005) melaporkan bahwa kandungan lignin pada kayu *E. globulus* sekitar 29 – 42 (%b/b).

Isolat Lignin Kraft dan Pencirian Lignin dari Lindi Hitam

Isolat lignin kraft merupakan lignin yang diperoleh dari isolasi lindi hitam. Berdasarkan perbedaan kelarutannya, lignin dapat diisolasi dari lindi hitam dengan cara mengendapkannya pada pH 2 menggunakan H₂SO₄ 20% (v/v). Pada suasana asam, lignin cenderung melakukan kondensasi sehingga unit-unit penyusun lignin (*p*-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol) yang semula larut akan terpolimerisasi membentuk molekul yang lebih besar sehingga bobot molekulnya meningkat, akibatnya lignin akan mengendap (Kim *et al.* 1987).

Ciri Lignin Kraft

Lignin kraft yang diperoleh berwarna cokelat tua (Gambar 15), tidak berbau, dan tidak larut dalam air. Karakteristik lignin disajikan dalam Tabel 9.



Gambar 15 Lignin kraft.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Tabel 9 Karakteristik lignin kraft

Pencirian	Lignin kraft
Warna	Cokelat tua
Bau	Tidak berbau
Uji kelarutan dalam air	Tidak larut
pH	2,70
Tingkat Kemurnian (%)	86,15
Nisbah Siringil/Guaiasil	1,5

Lignin tidak larut dalam air, hal ini disebabkan pada struktur polimer lignin gugus hidrofobik lignin lebih meruah dibandingkan dengan gugus hidrofilik. Polimer lignin yang terdiri dari unit-unit fenil propana mengandung gugus-gugus metoksil, dan hanya relatif sedikit gugus hidroksil fenol yang bebas, kebanyakan daripadanya terikat melalui ikatan-ikatan dengan unit-unit fenil propana yang berdekatan (Sjöström 1995).

pH Lignin. pH lignin menunjukkan tingkat keasaman dari lignin. Pada penelitian ini diperoleh hasil nilai pH lignin kraft yaitu 2,70. Hasil pH lignin yang bersifat asam juga dilaporkan oleh Santoso (2003) yaitu sekitar 1,3 – 1,6, dan Pari (1990) yaitu sekitar 4,01 – 5,09. Kim *et al.* (1987) menyatakan bahwa selain oleh adanya sisa asam dari proses isolasi dengan menggunakan H₂SO₄, rendahnya pH lignin juga disebabkan karena lignin masih mengandung komponen-komponen non lignin lainnya yang bersifat asam, seperti asam format, asam asetat dan asam laktat.

Tingkat Kemurnian Lignin. Lignin yang dihasilkan dari lindi hitam bukan merupakan lignin murni, sehingga diperlukan analisis kemurnian lignin yang menunjukkan tingkat kemurnian lignin dalam isolat lignin. Kemurnian lignin kraft pada penelitian ini sebesar 86,15% (b/b) (Lampiran 8). Metode

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

asetil bromida yang digunakan untuk menentukan kemurnian lignin efektif dalam menentukan kemurnian lignin pada contoh yang tidak seragam dan berjumlah sedikit (Lin dan Dence 1992). Selain itu, asetil bromida dapat melarutkan lignin total baik yang larut asam maupun yang tidak larut asam. Kelebihan lain metode ini adalah dapat melindungi contoh dari modifikasi kimia dan mampu mengurangi serapan dari produk-produk non-lignin (Lin dan Dence 1992).

Pereaksi asetil bromida 25% di dalam asam asetat membentuk senyawaan anhidrida asam dan mengubah gugus hidroksil pada lignin menjadi gugus ester dengan bantuan katalis HClO_4 . Penambahan NaOH ke dalam asam asetat menyebabkan terbentuknya campuran natrium asetat-air-asam asetat. Campuran ini mengubah kelebihan asetil bromida menjadi asam asetat dan natrium bromida serta komponen non-lignin sehingga tidak memengaruhi serapan lignin (Lin dan Dence 1992).

Nisbah Siringil/Guaiasil (S/G) pada Lignin Kraft

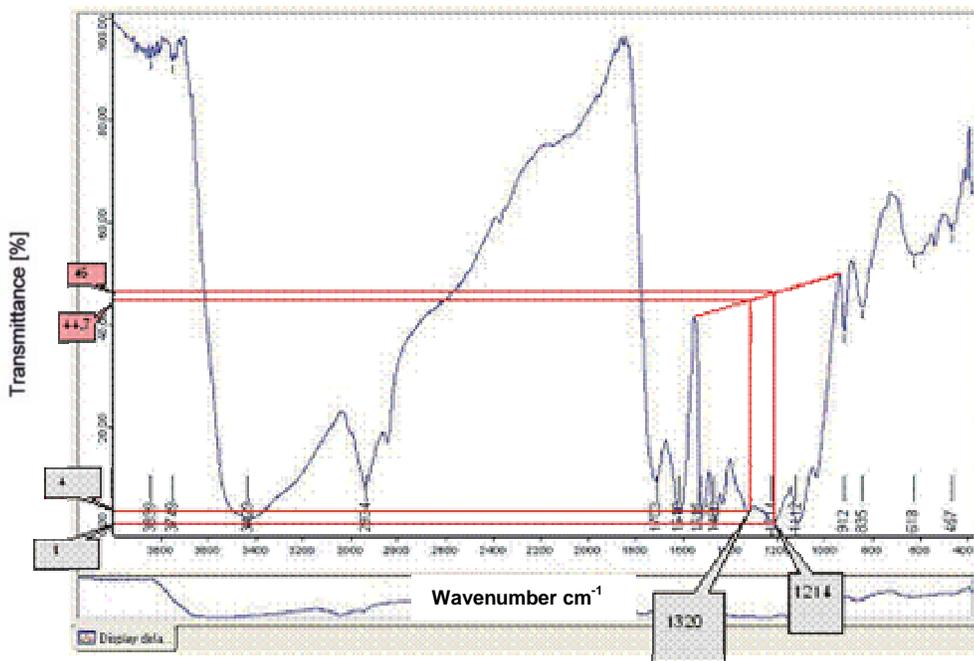
Kandungan unit siringil (S) dan unit guaiasil (G) lignin adalah salah satu ciri dalam polimer lignin. Pada kayu daun lebar polimer lignin mengandung unit siringil selain unit guaiasil. Perbandingan S/G pada kayu daun lebar tergantung dari jenis kayu, umur kayu, dan tempat tumbuh. Informasi nisbah S/G adalah penting untuk diketahui, hal ini disebabkan gugus-gugus fungsi pada polimer lignin sangat mempengaruhi reaktivitas lignin. Unit siringil mempunyai dua gugus metoksil pada posisi *meta* dari unit fenil propana, sementara unit guaiasil hanya mempunyai satu gugus fungsi metoksil pada posisi *meta* dari unit fenil propana.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang menggunakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Salah satu cara untuk menentukan nisbah S/G pada lignin berdasarkan spektrum FTIR lignin, yaitu dengan metode garis dasar (Niyowman *et al.* 1991). Ciri pita serapan unit siringil berkisar pada bilangan gelombang 1370 – 1250 cm^{-1} , sedangkan pita serapan guaiasil berkisar pada bilangan gelombang 1200 – 1225 cm^{-1} (Abd-Alla Nada *et al.* 1998).

Nisbah S/G lignin kraft diperoleh dari spektrum FTIR (Gambar 16) yaitu puncak serapan dari siringil dan guaiasil dicatat dan diukur dari garis dasar yang dipilih.



Gambar 16 Nisbah S/G lignin kraft berdasarkan spektrum FTIR.

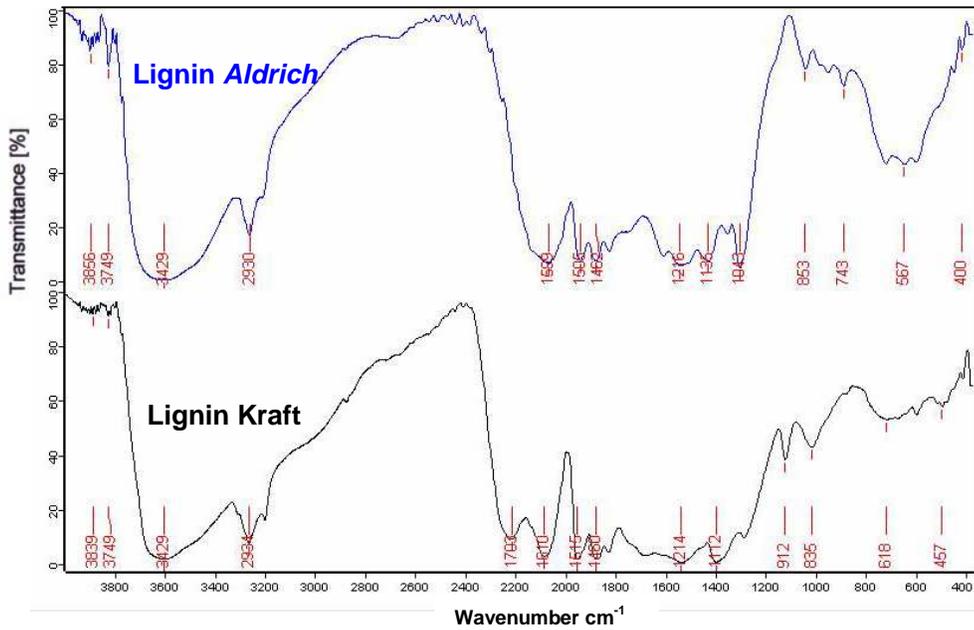
Nilai absorbans dapat dihitung dengan membandingkan % transmittan pada garis dasar dan % transmittan pada puncak minimum Berdasarkan perhitungan (Lampiran 9), lignin kraft yang mempunyai bilangan gelombang 1320 cm^{-1} (serapan siringil) dan bilangan gelombang

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

1214 cm^{-1} (serapan guaiasil), diperoleh nisbah S/G sebesar 1,5. Lignin kraft berasal dari lindi hitam limbah pabrik pulp dengan bahan baku kayu Eukaliptus yang merupakan jenis kayu daun lebar (Angiosperm). Nisbah S/G 1,5 pada lignin kraft dapat diduga lignin dengan bahan baku kayu Eukaliptus mempunyai struktur tipe siringil sekitar 60% dan struktur tipe guaiasil 40%.

Pencirian Gugus Fungsi pada Lignin Kraft. Tujuan dari analisis gugus fungsi adalah untuk mengetahui gugus fungsi yang ada pada lignin dari hasil isolasi dan lignin *Aldrich* (sebagai pembanding). Spektrum FTIR lignin kraft, dan lignin *Aldrich* disajikan pada Gambar 17 dan nilai serapannya ditampilkan pada Tabel 10.



Gambar 17 Spektrum FTIR lignin kraft, dan lignin *Aldrich*.

Tabel 10 Pencirian gugus fungsi lignin kraft, dan lignin *Aldrich*

Bilangan gelombang lignin <i>Aldrich</i> (cm ⁻¹)	Bilangan gelombang lignin kraft (cm ⁻¹)	Gugus fungsi
3430,62	3429,34	Uluran O-H
2930,17	2934,46	Uluran C-H gugus metil
-	1703	Regangan C=O tak terkonjugasi dengan cincin aromatik
1599,14	1610,19	Vibrasi cincin aromatik
1506,78	1514,75	Vibrasi cincin aromatik
1460,89	1459,94	C-H (asimetri)
-	1320	Vibrasi cincin siringil
1216,15	1214	Vibrasi cincin guaiasil
1043,50	1112,26	Uluran eter
853,45	835,34	Vibrasi C-H aromatik di luar bidang

Pada Gambar 17 dan Tabel 10, hasil identifikasi gugus fungsi dengan FTIR lignin kraft menunjukkan pola serapan pada daerah bilangan gelombang yang mirip dengan lignin *Aldrich*. Pita serapan pada bilangan gelombang 3429,34 cm⁻¹ (pada lignin kraft), 3430,62 cm⁻¹ pada lignin *Aldrich* menunjukkan uluran O-H. Nilai serapan O-H sekitar 3400 cm⁻¹ ini sesuai dengan hasil penelitian Mansouri dan Salvado (2007) terhadap lignin kraft yang menggunakan FTIR BRUKER. Sementara Shen *et al.* (2008), mendapatkan nilai serapan O-H 3420 cm⁻¹ untuk lignin komersial dari Tokyo Chemical Industry Co., Lt, Japan.

Pita serapan pada bilangan gelombang 2934,46 cm⁻¹ untuk lignin kraft, serta 2930,17 cm⁻¹ pada lignin *Aldrich* menunjukkan uluran C-H dari gugus metil. Dua pita serapan pada bilangan gelombang 1610,19 cm⁻¹ dan 1514,75 cm⁻¹ pada lignin kraft, dan 1506,78 cm⁻¹ pada lignin *Aldrich* merupakan karakteristik dari cincin aromatik. Pita serapan pada 1500 –

1600 cm^{-1} adalah ciri khas cincin aromatik untuk lignin (Shen *et al.* 2008). Pita serapan pada bilangan gelombang 1459,94 cm^{-1} (lignin kraft), dan 1460,89 cm^{-1} pada lignin *Aldrich* menunjukkan serapan C-H asimetri.

Pita serapan 1320 cm^{-1} (lignin kraft), yang menunjukkan adanya vibrasi cincin siringil, tetapi tidak ada pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1330 – 1320 cm^{-1} pada lignin *Aldrich*. Hal ini diduga lignin *Aldrich* berasal dari kayu daun jarum, yang tidak mempunyai unit siringil. Selanjutnya pita serapan yang khas pada bilangan gelombang 1213,61 cm^{-1} pada lignin kraft, 1216,15 cm^{-1} pada lignin *Aldrich* menunjukkan adanya guaiasil yang merupakan salah satu zat penyusun lignin (Lin dan Dence 1992). Hal ini juga sesuai dengan laporan Ibrahim *et al* (2004), bahwa pita serapan 1275–1037 cm^{-1} menunjukkan ada guaiasil pada lignin. Adanya pita serapan pada 1112,26 cm^{-1} (lignin kraft), dan 1043,50 cm^{-1} (lignin *Aldrich*) menunjukkan uluran eter dan Ibarra *et al.* (2005) mendapatkan pita serapan sekitar 1114 - 1125 cm^{-1} untuk uluran eter dari lignin *E. globulus*.

Pita serapan pada 835,34 cm^{-1} pada lignin kraft, dan 853,45 cm^{-1} pada lignin *Aldrich* menunjukkan vibrasi C-H aromatik di luar bidang. Sementara Ibarra *et al.* (2005) melaporkan pita serapan untuk lignin *E. globulus* pada 833–834 cm^{-1} untuk vibrasi C-H aromatik di luar bidang.

Berdasarkan spektrum FTIR untuk lignin kraft dibandingkan dengan spektrum lignin *Aldrich* (sebagai pembanding) serta laporan dari berbagai literatur, maka dapat disimpulkan bahwa hasil isolasi lindi hitam pada penelitian ini adalah lignin. Walaupun ada sedikit pergeseran pada pita serapan untuk masing-masing lignin, hal ini disebabkan sumber dan prosedur isolasi yang berbeda dari lignin -lignin tersebut.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang menggunakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Kajian Pengaruh Nisbah Lignin - NaHSO_3 dan pH awal pada Reaksi Sulfonasi Lignin Menjadi Natrium Lignosulfonat

Lindi hitam dari limbah pabrik pulp kraft tidak mengandung lignosulfonat melainkan mengandung lignin. Oleh karena itu, lignin disulfonasi untuk menghasilkan lignosulfonat. Untuk mengetahui keberhasilan sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS), maka dilakukan pencirian gugus fungsi melalui spektrum FTIR NLS.

Pencirian Gugus Fungsi pada NLS

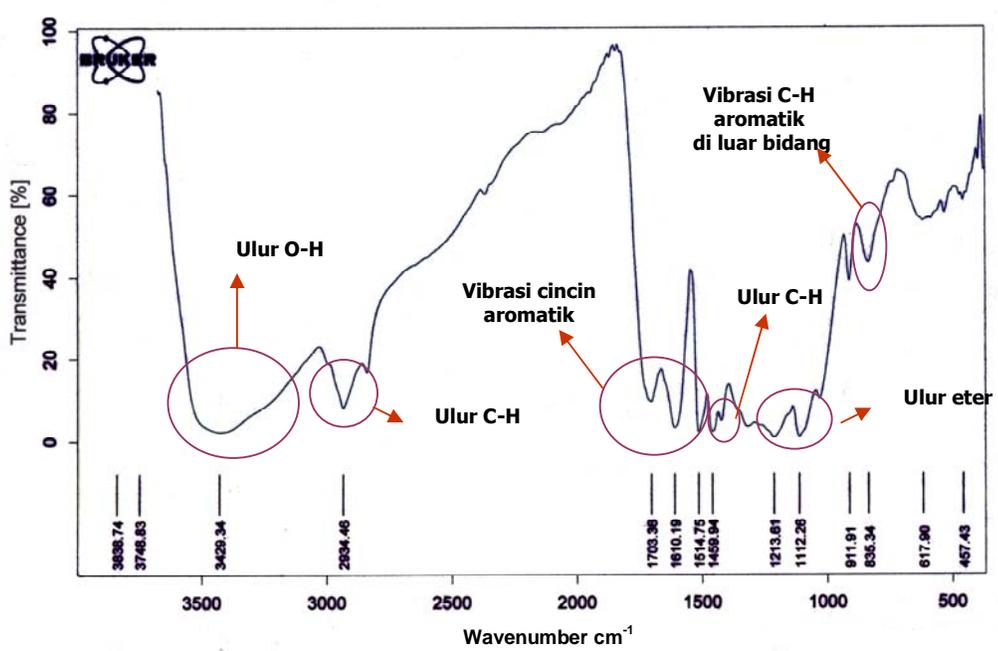
Tujuan pencirian gugus fungsi NLS adalah untuk melihat perubahan serapan antara lignin dengan NLS hasil sulfonasi, sehingga dari identifikasi spektrum FTIR merupakan salah satu cara untuk mengetahui terjadinya reaksi sulfonasi lignin membentuk NLS. Spektrum FTIR lignin ditampilkan pada Gambar 18 dan spektrum FTIR NLS pada Gambar 19.

Pada Gambar 19, spektrum FTIR lignin memperlihatkan serapan pada bilangan gelombang $3429,34 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus hidroksil (-OH), pada bilangan gelombang $2934,46 \text{ cm}^{-1}$ merupakan uluran C-H, pada bilangan gelombang 1703 cm^{-1} merupakan regangan gugus karbonil (C=O), pada bilangan gelombang $1610,19 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi cincin aromatik, pada bilangan gelombang $1514,75 \text{ cm}^{-1}$ dan $1459,94 \text{ cm}^{-1}$ merupakan gugus C-C aril, pada bilangan gelombang 1320 cm^{-1} merupakan vibrasi cincin siringil, pada bilangan gelombang 1214 cm^{-1} merupakan vibrasi cincin guaiasil, dan pada bilangan gelombang $1112,26 \text{ cm}^{-1}$ merupakan C-O eter.

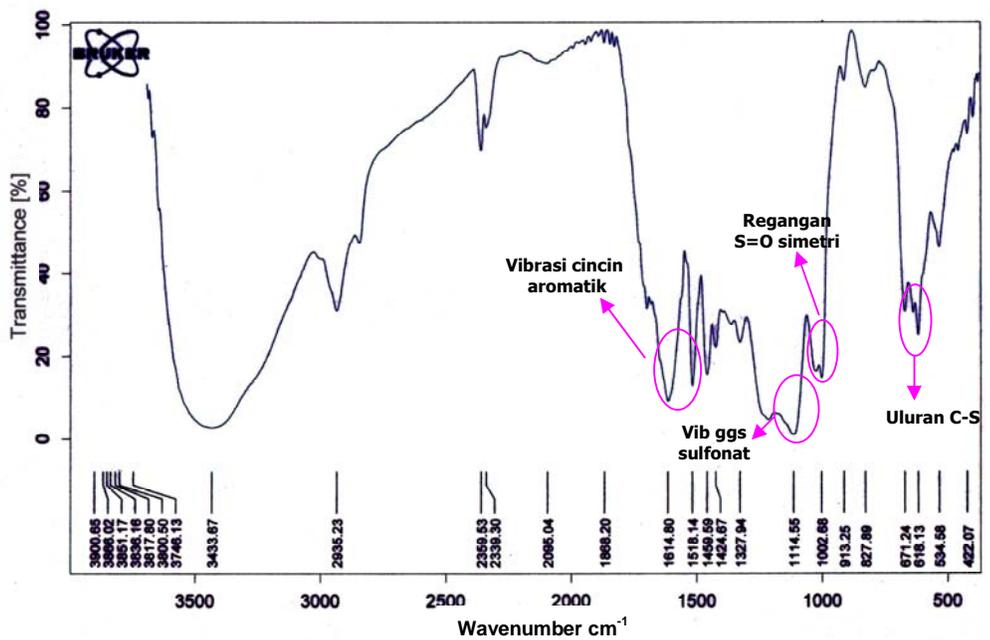
Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.



Gambar 18 Spektrum FTIR lignin kraft



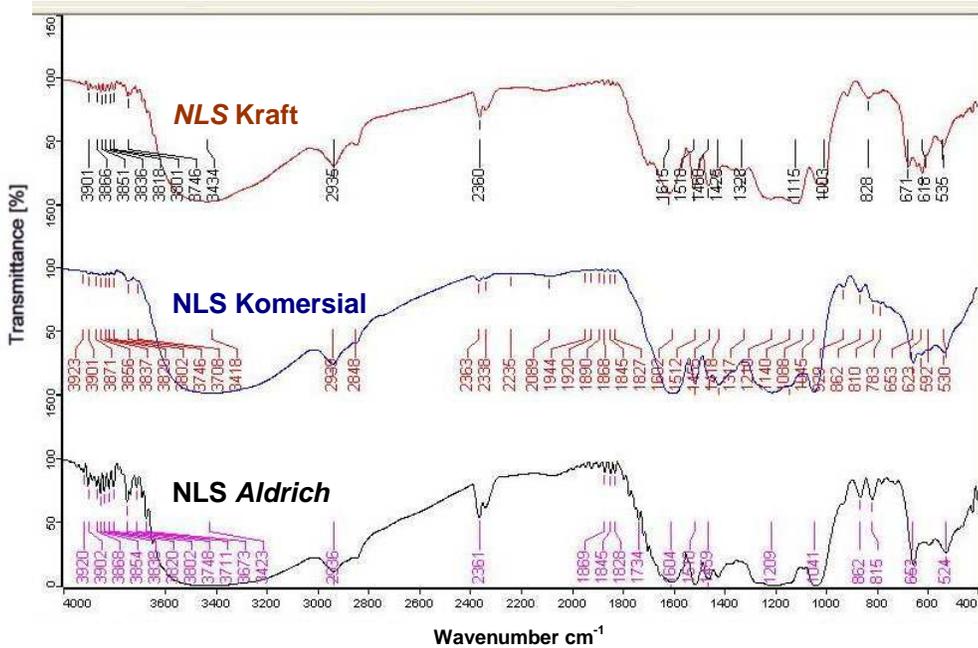
Gambar 19 Spektrum FTIR NLS kraft

Walaupun tidak ada cara pasti mempresentasikan spektrum FTIR, dalam penelitian ini menunjukkan perubahan serapan yang signifikan antara lignin dengan NaLS hasil sulfonasi. Perubahan tersebut terlihat

pada spektrum FTIR NaLS (Gambar 19) terdapat pita serapan gugus sulfonat (SO_3^-) yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1114,55 cm^{-1} (vibrasi gugus sulfonat), serta adanya regangan S=O pada daerah 1002,68 cm^{-1} (regangan S=O simetri), 913.25 cm^{-1} (regangan S-O), dan 618,13 cm^{-1} (uluran C-S), sedangkan pada spektrum FTIR lignin tidak terdapat serapan gugus sulfonat dan uluran C-S pada bilangan-bilangan gelombang tersebut (Gambar 18). Nilai serapan NLS ditampilkan pada Tabel 11.

Tabel 11 Pita serapan FTIR NLS kraft, NLS komersial dan NLS *Aldrich*

Bilangan gelombang (cm^{-1}) NLS kraft	Bilangan gelombang (cm^{-1}) NLS Komersial	Bilangan gelombang (cm^{-1}) NLS <i>Aldrich</i>	Gugus fungsi
3433.67	3417,63	3423,36	Uluran O-H
2935.23	2938,67	2935,88	Uluran C-H gugus metil
1614.80	1601,69	1603,97	Vibrasi cincin aromatik
1518.14	1512,02	1510,25	Vibrasi cincin aromatik
1459.49	1455,30	1458,77	Uluran C-H gugus metil
1424,67	1417,76	1420,64	Regangan C-O
1114.55	1140,11	1141,03	Vibrasi gugus sulfonat
1002.68	1045,50	1040,71	Regangan S=O simetri
913.25	928,68	914,05	Regangan S-O
827.89	810,42	814,68	Vibrasi C-H aromatik di luar bidang
618.13	622,76	652,76	Uluran S-O



Gambar 20 Spektrum FTIR NLS kraft, NLS komersial dan NLS Aldrich.

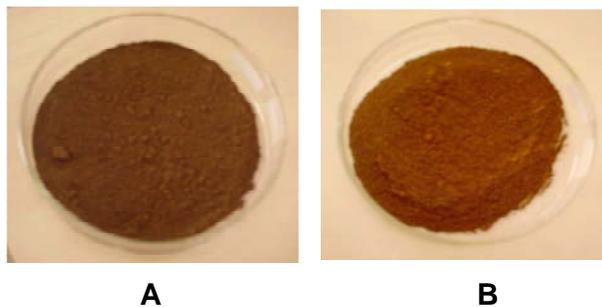
Pada Tabel 11 dan Gambar 20 NLS kraft membentuk pola spektrum yang mirip dengan NLS Aldrich (NLS sebagai pembanding) yaitu adanya regangan vibrasi gugus sulfonat (SO_3^-) pada bilangan gelombang 1141,03 cm^{-1} (vibrasi gugus sulfonat), regangan S=O simetri pada daerah 1040,71 cm^{-1} , regangan S-O pada bilangan gelombang 914,05 cm^{-1} , dan 652,76 cm^{-1} (uluran C-S). Begitu juga bila dibandingkan dengan spektrum NLS komersial yang mempunyai regangan vibrasi gugus sulfonat (SO_3^-) pada bilangan gelombang 1140,11 cm^{-1} (vibrasi gugus sulfonat), regangan S=O simetri pada daerah 1045,50 cm^{-1} , regangan S-O pada bilangan gelombang 928,68 cm^{-1} , dan 622,76 cm^{-1} (uluran C-S). Beberapa hasil penelitian yang menunjukkan adanya pita serapan senyawa gugus sulfonat pada spektrum FTIR NLS diantaranya Mollah *et al.* (2000) dan Shen *et al.* (2008), menyatakan bahwa gugus sulfonat pada spektrum FTIR NLS dideteksi pada bilangan gelombang 1151 – 1097 cm^{-1} dan 1182

– 1050 cm^{-1} , sementara Ibrahim *et al.* (2004) melaporkan uluran C-S terdapat pada bilangan gelombang 620 cm^{-1} . Perbedaan serapan-serapan pada spektrum FTIR tersebut dapat disebabkan karena asal dan proses isolasi dari masing-masing lignin.

Vibrasi cincin aromatik, vibrasi C-H dan regangan C-O pada ketiga NLS kraft, NLS *Aldrich* dan NLS komersial juga memiliki kisaran pita serapan yang mirip dengan hasil penelitian Shen *et al.* (2008) pada lignosulfonat, yaitu pada bilangan 1590 cm^{-1} (C=C untuk vibrasi aromatik), 1510 cm^{-1} (vibrasi cincin aromatik), 1460 cm^{-1} (vibrasi C-H) dan 1420 cm^{-1} (regangan C-O). Berdasarkan pencirian spektrum FTIR NLS (Gambar 20), menunjukkan bahwa secara kualitatif lignin telah tersulfonasi menjadi NLS.

Sintesis Natrium Lignosulfonat

Pada Gambar 21 disajikan produk hasil sintesis natrium lignosulfonat (NLS) kraft dibandingkan dengan lignin kraft.



Gambar 21 Lignin kraft (A), dan NLS kraft (B).

NLS kraft yang dihasilkan pada penelitian ini berbentuk serbuk berwarna coklat yang lebih muda bila dibandingkan lignin kraft dengan warna coklat tua. Perubahan warna tersebut menunjukkan adanya tambahan gugus sulfonat pada struktur NLS berupa ikatan rangkap, dan

juga diperkuat dengan bau belerang dari produk NLS. Pada Tabel 12 disajikan ciri NLS kraft yang dibandingkan dengan NLS *Aldrich*.

Tabel 12 Rendemen, tingkat kemurnian dan karakteristik NLS kraft dan NLS *Aldrich*

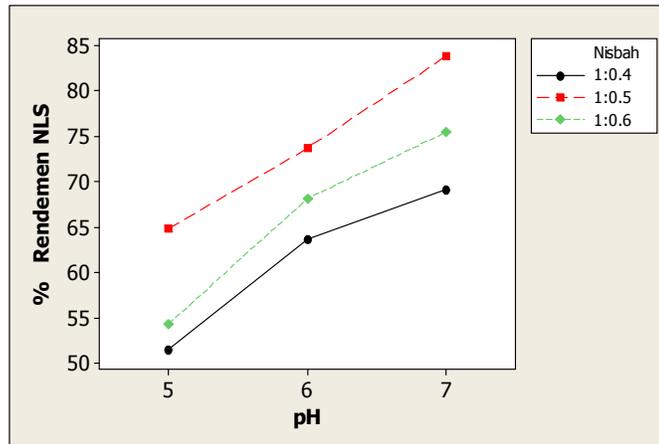
Pencirian	NLS Kraft	NLS <i>Aldrich</i>
Rendemen NLS (%)	51,45 – 83,85	-
Kemurnian NLS (%)	53,40 - 82,96	80,00
pH (10% larutan)	6,3 – 7,24	7–7,5
Warna	Cokelat muda	Cokelat muda
Bau	Sedikit berbau belerang	Sedikit berbau belerang
Uji kelarutan dalam air	Larut sempurna	Larut sempurna

Rendemen Natrium Lignosulfonat (NLS). Rendemen NLS merupakan salah satu parameter untuk mengetahui jumlah NLS yang dihasilkan dari reaksi sulfonasi lignin dengan NaHSO_3 . Hasil rendemen NLS (%) yang diperoleh pada penelitian ini berkisar 51,45 – 83,85% (Tabel 12). Data rendemen NLS disajikan pada Lampiran 10.

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa ada pengaruh nyata antara nisbah lignin - NaHSO_3 dan pH awal reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS serta interaksinya terhadap rendemen NLS (Lampiran 10c). Hasil uji Duncan setelah analisis keragaman menunjukkan bahwa nisbah pereaksi lignin : NaHSO_3 (1 : 0,4; 1 : 0,5 dan 1 : 0,6) memberikan hasil yang berbeda nyata terhadap rendemen NLS untuk setiap taraf faktor yang dicobakan (Lampiran 10d). Uji Duncan untuk pengaruh pH awal reaksi sulfonasi yakni pH 5, 6 dan 7 juga memberikan hasil yang berbeda nyata terhadap rendemen (Lampiran 10d). Selain itu interaksi antara faktor nisbah pereaksi (lignin : NaHSO_3) dan pH awal reaksi untuk semua taraf faktor yang dicobakan juga memberi pengaruh yang berbeda nyata antar

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

perlakuan yang dicobakan. Hasil ini berbeda nyata dengan interaksi perlakuan lainnya sebagaimana ditunjukkan oleh hasil uji lanjut Duncan (Lampiran 10e). Grafik hubungan antara nisbah lignin-NaHSO₃ dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin terhadap rendemen NLS dapat dilihat pada Gambar 22.



Gambar 22 Grafik hubungan antara nisbah lignin – NaHSO₃ dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin terhadap rendemen NLS.

Pada nisbah pereaksi lignin – NaHSO₃ (1: 0,4), nilai rendemen NLS yang diperoleh masih rendah yaitu 51,45%, diikuti dengan kenaikan nilai rendemen NLS pada nisbah pereaksi yang lebih tinggi. Nilai rendemen NLS tertinggi yaitu 83,85% terjadi pada nisbah pereaksi 1 : 0,5 yang kemudian diikuti oleh nisbah pereaksi 1 : 0,6 pada posisi kedua, dan terendah diperoleh pada nisbah pereaksi 1 : 0,4. Hal tersebut disebabkan karena dengan meningkatnya nisbah pereaksi, frekuensi terjadinya tumbukan atau interaksi antar lignin dan NaHSO₃ semakin meningkat, sehingga menyebabkan masuknya gugus sulfonat (-SO₃) dari garamnya mensubstitusi gugus hidroksil (-OH) pada karbon benzenik dari lignin juga semakin sempurna. Menurut Sykes (1989) kecepatan reaksi kimia

berkaitan erat dengan frekuensi tumbukan yang terjadi di antara molekul-molekul dari zat yang bereaksi untuk membentuk produk.

Pada nisbah pereaksi yang tinggi sampai batas nilai tertentu (1 : 0,6) tidak akan mempengaruhi peningkatan rendemen NLS. Hal ini disebabkan karena telah terjadi kejenuhan atau kemampuan masuknya gugus sulfonat menggantikan gugus hidroksil (-OH) pada lignin telah mencapai maksimum.

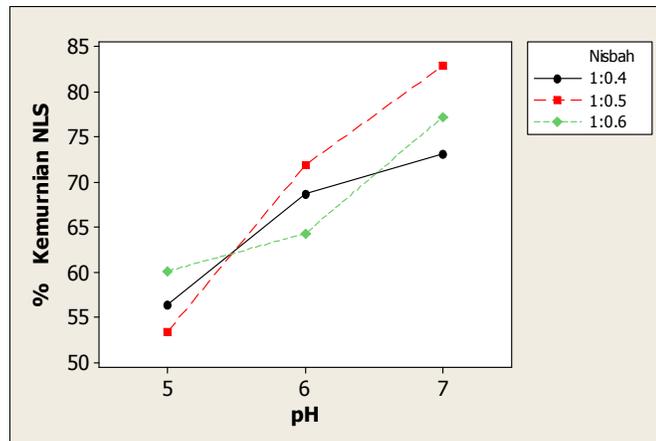
Pada Gambar 22 dapat dilihat bahwa peningkatan pH awal reaksi sulfonasi lignin melalui penambahan larutan NaOH 20% (dari pH 5 – 7) menyebabkan makin meningkatnya rendemen NLS. Hal ini berlaku untuk semua taraf pH awal yang dicobakan. Semakin tinggi pH reaksi dengan penambahan NaOH akan meningkatkan kelarutan lignin. Lignin bersifat larut dalam larutan alkali, hal ini dikarenakan gugus fenol pada lignin terionisasi menjadi gugus fenolik sehingga lignin lebih sempurna larut (Gratzl dan Chen 2000, Sjöström 1995). Kelarutan lignin yang bertambah akan memperbesar luas permukaan lignin yang bereaksi dengan NaHSO_3 dan selanjutnya akan memperbesar peluang terjadinya tumbukan antar molekul, sehingga rendemen NLS bertambah.

Tingkat Kemurnian NLS. Penentuan kemurnian ini dilakukan dengan menggunakan metode Wesco Technology (1995). Alat yang digunakan adalah spektroskopi UV dengan panjang gelombang 232 nm. Pengaruh nisbah pereaksi lignin : NaHSO_3 (1 : 0,4; 1 : 0,5 dan 1 : 0,6) dan pH awal reaksi (5; 6; dan 7) memberikan hasil persen kemurnian NLS yaitu berkisar 53,40 – 82,96% (Tabel 12). Data persen kemurnian NLS dapat dilihat pada Lampiran 11.



Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa nisbah lignin - NaHSO₃ dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin serta interaksi antara nisbah pereaksi dengan pH awal reaksi berpengaruh nyata terhadap tingkat kemurnian NLS (Lampiran 11c). Hasil uji Duncan setelah analisis keragaman menunjukkan bahwa nisbah pereaksi lignin : NaHSO₃ (1 : 0,4; 1 : 0,5 dan 1 : 0,6) memberikan hasil yang berbeda nyata terhadap tingkat kemurnian NLS (Lampiran 11d). Uji Duncan untuk faktor pH awal reaksi sulfonasi yakni pH 5, 6 dan 7 juga memberikan hasil yang berbeda nyata terhadap tingkat kemurnian (Lampiran 11d). Hasil uji Duncan untuk interaksi antara kedua faktor tersebut juga menunjukkan perbedaan nyata pada semua perlakuan yang dicobakan sebagaimana ditunjukkan oleh hasil uji lanjut Duncan (Lampiran 11e).

Pada Gambar 23 ditampilkan grafik hubungan antara nisbah pereaksi dan pH awal reaksi terhadap persen kemurnian NLS.



Gambar 23 Grafik hubungan antara nisbah pereaksi dan pH awal reaksi terhadap persen kemurnian NLS.

Semakin bertambah nisbah pereaksi maka tingkat kemurnian NLS yang dihasilkan semakin tinggi. Demikian pula dengan pH awal reaksi,

yakni semakin tinggi pH awal reaksi maka semakin bertambah tingkat kemurnian NLS yang dihasilkan.

Berdasarkan hasil penelitian ini, menunjukkan bahwa tingkat kemurnian NLS yang diperoleh sejalan dengan rendemen NLS yang dihasilkan (Gambar 22 dan Gambar 23). Bertambah tinggi rendemen NLS yang dihasilkan, kemurnian NLS juga semakin meningkat, hal ini disebabkan sisa pereaksi yaitu lignin dan NaHSO_3 semakin sedikit dalam campuran produk, sebaliknya apabila rendemen NLS yang dihasilkan rendah, diperoleh tingkat kemurnian NLS yang juga rendah karena sisa pereaksi relatif masih banyak. Hasil tersebut dapat dilihat pada Tabel 12. Tingkat kemurnian NLS yang tertinggi diperoleh dari perlakuan nisbah pereaksi 1 ; 0,5 dan pH awal 7 yang memiliki nilai 82,96%, sedangkan tingkat kemurnian NLS terendah 53,40% diperoleh dari perlakuan nisbah lignin- NaHSO_3 1:0,4 pada pH awal 5.

Derajat Keasaman (pH) NLS. Pengukuran pH bertujuan untuk mengetahui derajat keasaman NLS yang dihasilkan (Lampiran 12). Derajat keasaman (pH) NLS merupakan ukuran jumlah ion hidrogen dalam natrium lignosulfonat yang dihasilkan dari reaksi sulfonasi lignin. Pengaruh nisbah pereaksi lignin : NaHSO_3 (1 : 0,4; 1 : 0,5 dan 1 : 0,6) dan pH awal reaksi (5; 6; dan 7) memberikan pH NLS yaitu berkisar 6,3 – 7,24. Hasil analisis keragaman dengan selang kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$) menunjukkan bahwa pH awal dan nisbah pereaksi lignin- NaHSO_3 tidak berpengaruh terhadap pH NLS (Lampiran 12 c).

Rekapitulasi hasil ANOVA terhadap pengaruh nisbah lignin – NaHSO_3 dan pH awal pada reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS (Lampiran 12 d), menunjukkan bahwa ketiga taraf nisbah pereaksi lignin – NaHSO_3

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

dan pH awal serta interaksi antara keduanya berpengaruh nyata terhadap rendemen dan kemurnian NLS yang dihasilkan, tetapi pH awal reaksi dan nisbah pereaksi lignin – NaHSO₃ tidak berpengaruh nyata terhadap pH produk NLS.

Kelarutan NLS Dalam Air. NLS yang dihasilkan dapat larut dalam air. Hal ini disebabkan karena senyawa NLS yang terbentuk bersifat polar karena mengandung gugus sulfonat (-SO₃). Ini juga menunjukkan bahwa proses sulfonasi terhadap lignin menjadi senyawa NLS telah berhasil.

Optimasi Kondisi Proses Sulfonasi Lignin Menjadi Natrium Lignosulfonat (NLS) Terhadap Rendemen NLS

Optimasi Nisbah Pereaksi (lignin : NaHSO₃), pH awal reaksi, dan Suhu Reaksi Proses Sulfonasi Lignin Menjadi NLS

Kondisi proses sulfonasi lignin sangat menentukan kualitas dan kuantitas produk NLS yang dihasilkan. Hasil penelitian tahap II yaitu “Kajian Pengaruh Nisbah Lignin - NaHSO₃ dan pH awal pada Reaksi Sulfonasi Lignin Menjadi NLS” merupakan data untuk penentuan kondisi optimum proses pembuatan NLS dengan memvariasikan ketiga variabel (nisbah pereaksi, pH awal reaksi dan suhu reaksi) untuk menghasilkan rendemen NLS yang paling tinggi (maksimum).

Matriks ordo dua optimasi pengaruh nisbah pereaksi (lignin : NaHSO₃), suhu reaksi dan pH awal reaksi terhadap rendemen NLS yang dihasilkan dapat dilihat pada Lampiran 13. Hasil pendugaan orde dua menunjukkan bahwa matriks ordo dua optimasi pengaruh nisbah pereaksi, pH awal reaksi, dan suhu reaksi dapat memaksimalkan rendemen seperti dapat dilihat pada Lampiran 13 a, dan hasil analisis ragam orde

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

dua pada Lampiran 13 b. Hasil penelitian menggunakan rancangan faktorial dan titik pusat dapat dilihat bahwa respons rendemen NLS yang dihasilkan akibat pengaruh nisbah pereaksi (0,4 – 0,6), dan suhu (85 – 105°C) pH awal reaksi (6 – 8) berkisar 40,60 – 88,93%. Hasil analisis kanonik menunjukkan bahwa pengaruh nisbah pereaksi, suhu dan pH awal reaksi akan mempengaruhi rendemen NLS. Hal ini diperkirakan bahwa semakin tinggi nisbah pereaksi > 1:0,4, pH awal reaksi > 6 dan suhu reaksi >85°C akan semakin besar jumlah tumbukan antar molekul zat-zat yang bereaksi dan semakin banyak reaksi yang terjadi menghasilkan produk NLS, dinyatakan dengan peningkatan rendemen NLS. Nilai rendemen NLS tertinggi yaitu 88,93% dihasilkan pada kondisi nisbah pereaksi 0,5, suhu 95 °C dan pH 7.

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat pada Lampiran 13 b bahwa model menunjukkan model linier ($p\text{-value} = <,0001$) dan model kuadratik ($p\text{-value} = <,0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari model linier dan kuadratik kurang dari α 0,05 (Montgomery, 1991). Syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$) (Box *et al.* 1978). Hasil analisis uji kesesuaian model (*lack of fit*) dapat dilihat pada Lampiran 13 c yang menunjukkan bahwa $p\text{-value}$ hasil uji kesesuaian model (*lack of fit*) bernilai 0,7025. Apabila digunakan α 0,05, maka kesimpulannya model yang dibuat sesuai dengan data.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Hasil persamaan regresi nilai estimasi proses sulfonasi lignin dapat dilihat pada Tabel 13.

Tabel 13 Nilai estimasi proses sulfonasi lignin

Parameter	Kode	Nilai Estimasi
Intercept		85,74
Nisbah Pereaksi (NP)	X_1	3,05
Suhu Reaksi (T)	X_2	1,13
pH awal reaksi	X_3	-1,09
NP x NP	X_1^2	-10,25
pH x NP	$X_2 * X_1$	1,10
pH x pH	X_2^2	-12,28
T x NP	$X_3 * X_1$	4,17
T x pH	$X_3 * X_2$	-2,11
T x T	X_3^2	-10,77

Estimasi koefisien regresi untuk rendemen NLS menunjukkan hasil taksiran parameter model, dapat dinyatakan pada persamaan 1.

$$Y = 85,74 + 3,05 X_1 + 1,13 X_2 - 1,09 X_3 - 10,25 X_1^2 + 1,10 X_1 X_2 - 12,28 X_2^2 - 4,17 X_1 X_3 - 2,11 X_2 X_3 - 10,77 X_3^2 \dots\dots\dots(1)$$

Nilai $R^2 = 98,26\%$

Y = rendemen natrium lignosulfonat (NLS)
 X_1 = nisbah pereaksi (lignin : NaHSO_3)
 X_2 = Suhu reaksi sulfonasi lignin
 X_3 = pH awal reaksi sulfonasi lignin

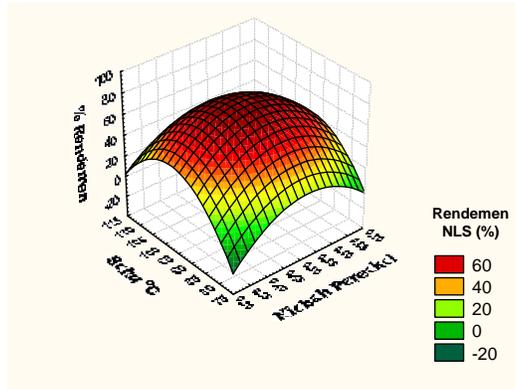
Persamaan 1 Persamaan kuadratik rendemen NLS yang dihasilkan akibat pengaruh nisbah pereaksi (lignin : NaHSO_3), pH awal reaksi dan suhu reaksi sulfonasi lignin.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
 1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
 2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

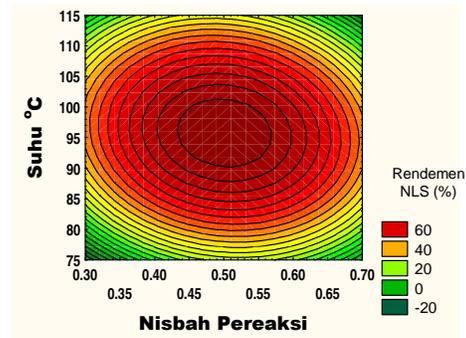
Hasil uji kesahihan model menunjukkan bahwa model kuadratik mempunyai nilai koefisien determinasi (R^2) relatif tinggi yaitu 98,26%. Hal itu menunjukkan bahwa 98,26% dari keragaman pada parameter optimasi dapat dijelaskan dengan model. Semakin tinggi R^2 berarti model semakin mampu menerangkan perilaku peubah Y (Mattjik dan Sumertajaya 2002).

Hasil metode regresi non linier didapatkan model hubungan antara rendemen (Y) dengan faktor nisbah pereaksi (X_1), suhu (X_2), dan pH (X_3). Plot permukaan respon dan kontur permukaan respon disajikan pada Gambar 24 – 26. Pengaruh nisbah pereaksi, suhu reaksi, dan pH awal reaksi mengakibatkan terjadinya peningkatan rendemen NLS Gambar 24 – 26). Pada nisbah pereaksi (1: 0,4), nilai rendemen NLS yang terjadi masih rendah yaitu 49,78%, diikuti dengan kenaikan nilai rendemen NLS pada nisbah pereaksi yang lebih tinggi. Hal ini disebabkan karena terbentuknya produk berkaitan erat dengan terjadinya reaksi kimia dari zat-zat yang bereaksi (Sykes 1989). Semakin meningkat tumbukan antara lignin dan NaHSO_3 yang bereaksi akan meningkatkan produk NLS yang dihasilkan. Pada nisbah pereaksi yang tertentu (1 : 0,6), tidak mempengaruhi peningkatan produk NLS. Hal ini disebabkan karena kemampuan dari zat-zat yang bereaksi telah mencapai maksimum, dengan kata lain pada setiap reaksi kimia mempunyai pereaksi pembatas. Batas nisbah pereaksi (lignin : NaHSO_3) pada proses sulfonasi lignin yaitu pada nisbah pereaksi (1 : 0,5).

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

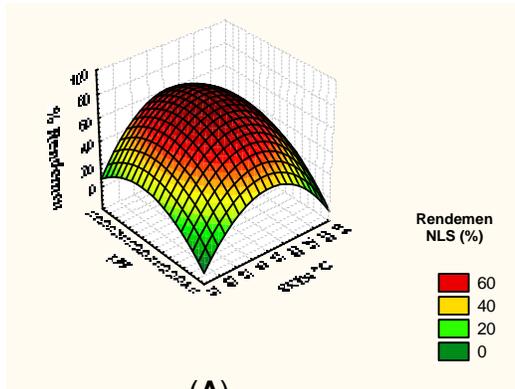


(A)

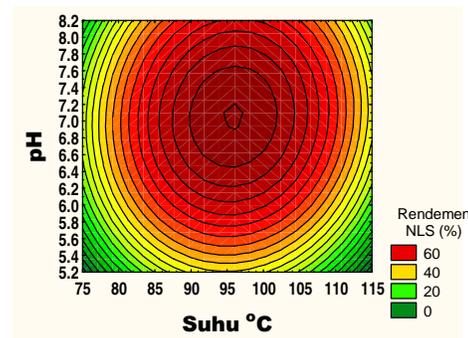


(B)

Gambar 24 Respon permukaan (A) dan kontur respon (B) rendemen NLS sebagai fungsi dari nisbah pereaksi dan suhu °C pada proses sulfonasi lignin

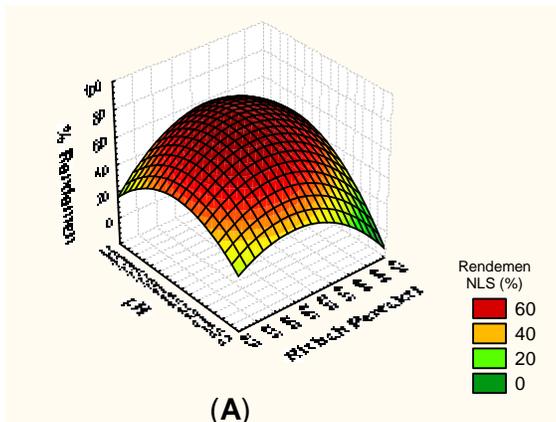


(A)

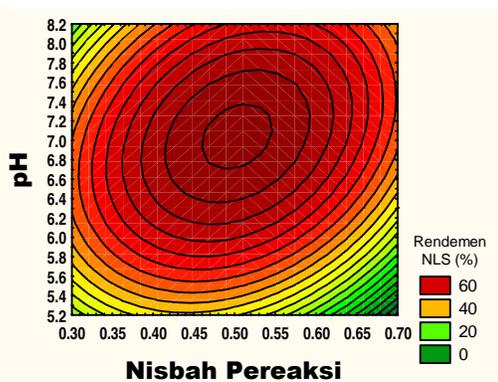


(B)

Gambar 25 Respon permukaan (A) dan kontur permukaan (B) rendemen NLS sebagai fungsi dari suhu dan pH awal pada proses sulfonasi lignin



(A)



(B)

Gambar 26 Respon permukaan (A) dan kontur permukaan (B) rendemen NLS sebagai fungsi dari nisbah pereaksi dan pH awal pada proses sulfonasi lignin.

Faktor selanjutnya yang berpengaruh terhadap nilai rendemen NLS adalah faktor suhu reaksi. Suhu berpengaruh positif terhadap besarnya rendemen NLS yang dihasilkan dari proses sulfonasi lignin. Semakin tinggi suhu maka akan semakin tinggi nilai rendemen NLS yang dihasilkan. Hal ini karena peningkatan suhu menyebabkan semakin banyak molekul-molekul yang memiliki energi aktivasi, dengan demikian semakin banyak tumbukan antar molekul lignin dan NaHSO_3 yang bereaksi menghasilkan produk NLS. Menurut Sykes (1989), reaksi kimia terjadi akibat adanya tumbukan antara molekul zat yang bereaksi. Untuk menghasilkan suatu tumbukan memerlukan energi kinetik yang lebih besar dibandingkan dengan aktivasi. Peningkatan fraksi molekul yang memiliki energi kinetik melebihi energi aktivasi dilakukan dengan meningkatkan suhu. Pada suhu 85°C belum terjadi kenaikan rendemen NLS dan terjadi peningkatan pada suhu mencapai 95°C , pada suhu diatas 105°C terjadi penurunan rendemen NLS. Suhu diatas suhu reaksi mengakibatkan degradasi dan membentuk reaksi samping yang ditandai dengan perubahan warna produk NLS yang semakin berwarna coklat tua.

Reaksi sulfonasi lignin menggunakan NaHSO_3 juga dipengaruhi oleh pH awal reaksi. Peningkatan pH awal reaksi menyebabkan makin meningkatnya rendemen NLS. Hal ini disebabkan karena sifat lignin yang larut dalam larutan alkali, sehingga dengan penambahan NaOH yang diikuti peningkatan pH awal reaksi akan meningkatkan kelarutan lignin, dengan demikian akan menyempurnakan terjadinya reaksi antara lignin dan NaHSO_3 , akibatnya akan meningkatkan perolehan produk NLS.

Pada model persamaan 1 (halaman 82) diketahui bahwa peningkatan nisbah pereaksi mempunyai pengaruh positif terhadap

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

persen rendemen NLS yang dihasilkan. Faktor suhu pada model persamaan 1 juga berpengaruh positif terhadap persen rendemen NLS yang dihasilkan. Titik optimum yang dihasilkan dari respon permukaan dan kontur respon (Gambar 24, 25, 26) tersebut adalah pada persen rendemen NLS yang dihasilkan sebesar 88,93%. Nilai rendemen NLS sebesar 88,93% dengan tingkat kemurnian 89,15% didapatkan pada faktor kondisi sulfonasi lignin pada nisbah pereaksi (1 : 0,51), suhu reaksi 95,58°C dan pH awal reaksi 6,8. Hal ini dapat dikatakan bahwa pada nisbah lignin-NaHSO₃ (1 : 0,51) pada suhu 95,58°C dengan pH awal reaksi 6,8, pemasukan gugus sulfonat ke dalam lignin terjadi secara maksimum.

Permukaan respons hasil analisis kanonik tersebut kemudian dilakukan validasi untuk mengetahui kesesuaian model permukaan respon terhadap rendemen NLS. Validasi dilakukan pada kondisi percobaan yang optimum, yaitu pada kondisi nisbah pereaksi (1 : 0,51) (%b/b), suhu reaksi 95,58°C dan pH awal reaksi 6,8. Hasil percobaan menunjukkan persen rendemen NLS 89,40% dengan tingkat kemurnian 89,31%. Nilai tersebut menunjukkan kesesuaian, sehingga nilai percobaan tersebut merupakan nilai optimum dibandingkan dengan hasil percobaan yang lain.

Pencirian NLS hasil optimasi. Tabel 14 adalah hasil karakterisasi NLS dibandingkan dengan NLS (WTL) Wesco Technologies, Ltd. Gambar 27 adalah produk-produk NLS kraft pada penelitian optimasi sintesis NLS.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Tabel 14 Karakteristik NLS kraft

Pencirian	NLS kraft	NLS*
Warna	Cokelat muda	Cokelat muda
Bau	Sedikit berbau belerang	Sedikit berbau belerang
Uji kelarutan dalam air	Larut sempurna	Larut sempurna
Kemurnian NLS (%)	89,15	80,00
pH (10% larutan)	7,05	7-7,5
Gula pereduksi (%)	4,64	7,00
S (%)	6,20	6,60
Ca (%)	0,004	0,50
Na (%)	6,73	7
N (%)	0,04	0,10%
Kadar Air (%)	4,65	< 6,00
Kadar Abu NLS (%)	20,93	22
Viskositas (cps)	1067	1000
Bobot jenis (g/cm ³)	0,3725	0,3684

Keterangan: NLS* = NLS Wesco Technology (1995).



Gambar 27 Produk-produk NLS kraft pada percobaan optimasi

NLS yang diperoleh berwarna cokelat lebih terang dibandingkan dengan warna lignin. Perubahan warna ini diduga karena adanya gugus sulfonat, yang juga dicirikan dengan bau belerang (sulfur) pada NLS kraft.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengemukakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

NLS kraft yang dihasilkan dapat larut dalam air, hal ini menunjukkan bahwa hidrofilisitas lignin meningkat setelah mengalami sulfonasi.

Nilai kemurnian, nilai gula pereduksi, kadar abu, kadar air, viskositas dan bobot jenis adalah dari nilai NLS pada kondisi optimum dapat dilihat pada Tabel 14. Hasil optimasi proses sulfonasi lignin dengan NaHSO_3 , menghasilkan NLS dengan rendemen 88,93% dan tingkat kemurnian 89,15%. Hal ini dapat dikatakan baik, bila dibandingkan dengan NLS pustaka Wesco Technology (1995). Untuk nilai pH NLS hasil sulfonasi lignin, adalah 7,05, nilai ini sesuai dengan pH NLS Wesco Technology yang berkisar antara 7 – 7,5.

Gula pereduksi merupakan komponen pengotor utama pada NLS, yang diduga senyawa glukosa (Fengel & Wegener1995). Kandungan gula pereduksi NLS kraft adalah 4,64% relatif rendah dibandingkan NLS Wesco Technology sehingga dapat dinyatakan kandungan pengotor, relatif kecil dalam NLS kraft. Demikian juga dengan kandungan senyawa anorganik (S, Ca, Na, N), kadar air, kadar abu, viskositas dan bobot jenis (Lampiran 14) yang relatif sama jika dibandingkan dengan NLS pustaka Wesco Technology (1995). Hal ini dapat dinyatakan bahwa NLS hasil sulfonasi lignin memenuhi spesifikasi pustaka.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Konversi Lignin Membentuk Sulfonat Hidroksimetil Fenol Lignin Asam Sulfat (SHF-LAS)

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi lignin dengan tujuan untuk memperbaiki secara signifikan sifat natrium lignosulfonat (NLS) sebagai senyawa aditif dibandingkan senyawa naftalena formaldehida sulfonat (*sulfonated naphthalene formaldehyde / SNF*) yang berbasis petrokimia. Menurut Nadif *et al.* (2002), nilai kinerja NLS sebagai aditif termasuk kelompok menengah, sementara SNF merupakan bahan aditif dengan kategori nilai kinerja yang tinggi. Pada konversi lignin menjadi SHF-LAS diharapkan ditemukan hal-hal baru dalam memperbaiki karakteristik dan fungsi produk lignosulfonat.

Gugus sulfonat lebih mudah mensubstitusi gugus OH pada karbon benzilik pada unit penyusun lignin. Namun, pada unit penyusun lignin hanya terdapat 1 karbon benzilik (Sjöström 1995). Salah satu cara untuk meningkatkan derajat sulfonasi lignin (lignin asam sulfat= LAS) adalah dengan menambahkan suatu senyawa reaktif ke dalam struktur LAS, yaitu gugus hidroksimetilfenol (Matsushita dan Yasuda 2005).

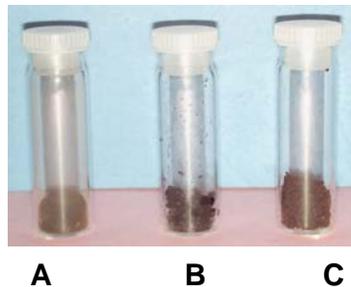
Reaksi fenolasi LAS ini bertujuan untuk memasukkan gugus fenol dan mensubstitusi OH benzilik pada LAS sehingga menghasilkan fenol LAS (F-LAS). Pada reaksi fenolasi LAS ini, diasumsikan satu *p*-hidroksifenil terikat per unit fenilpropana dari LAS. Selanjutnya F-LAS direaksikan dengan formalin untuk membentuk hidroksimetil fenol-LAS (HF-LAS). Diduga pada reaksi hidroksimetilasi F-LAS, gugus hidroksimetil ($-\text{CH}_2\text{OH}$) dapat mensubstitusi semua atom H aromatik yang berposisi *orto* terhadap $-\text{OH}$ fenolik. Sifat pengaktif dari gugus $-\text{OH}$ fenolik secara teoritis memudahkan tercapainya derajat hidroksi metilasi maksimum,

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

yaitu ketiga atom H *orto* tersubstitusi oleh gugus $-CH_2OH$. Pada penelitian ini diperkirakan reaksi hidroksimetil F-LAS menghasilkan derajat hidroksimetilasi maksimum. Bertambahnya gugus OH benzilik pada HF-LAS, membuat lebih banyak gugus sulfonat dapat ditambahkan dalam proses sulfonasi. Terbentuknya senyawa sulfonat hidroksimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS) diharapkan akan meningkatkan kinerjanya sebagai pendispersi. Menurut Matsushita dan Yasuda (2005) kemampuan liginosulfonat sebagai pendispersi dipengaruhi oleh banyaknya gugus sulfonat yang dimasukkan.

Gambar 28 adalah F-LAS (A), HF-LAS (B) dan SHF-LAS (C). Warna untuk ketiga produk ini adalah coklat tua. Pada Tabel 15 disajikan karakteristik SHF-LAS sintetik.



Gambar 28 F-LAS (A), HF-LAS (B) dan SHF-LAS (C).

Tabel 15 Karakteristik SHF-LAS

Pencirian	Pengamatan
Warna	cokelat
Uji kelarutan dalam air	larut
Kadar air (%)	5,7
Na (%)	21
S (%)	18,35

F-LAS dan HF-LAS adalah produk antara, sedangkan SHF-LAS adalah produk akhir yang ingin diperoleh. Senyawa SHF-LAS yang

diperoleh larut dalam air. Rendemen SHF-LAS yang diperoleh dari hasil penelitian ini adalah sebesar 78,55%, cara perhitungan ditampilkan pada Lampiran 15. Kandungan air dari senyawa SHF-LAS yaitu 5,7% dapat dikatakan baik, hal ini bila dibandingkan dengan kandungan NLS standar Wesco Technology yaitu sekitar 6.

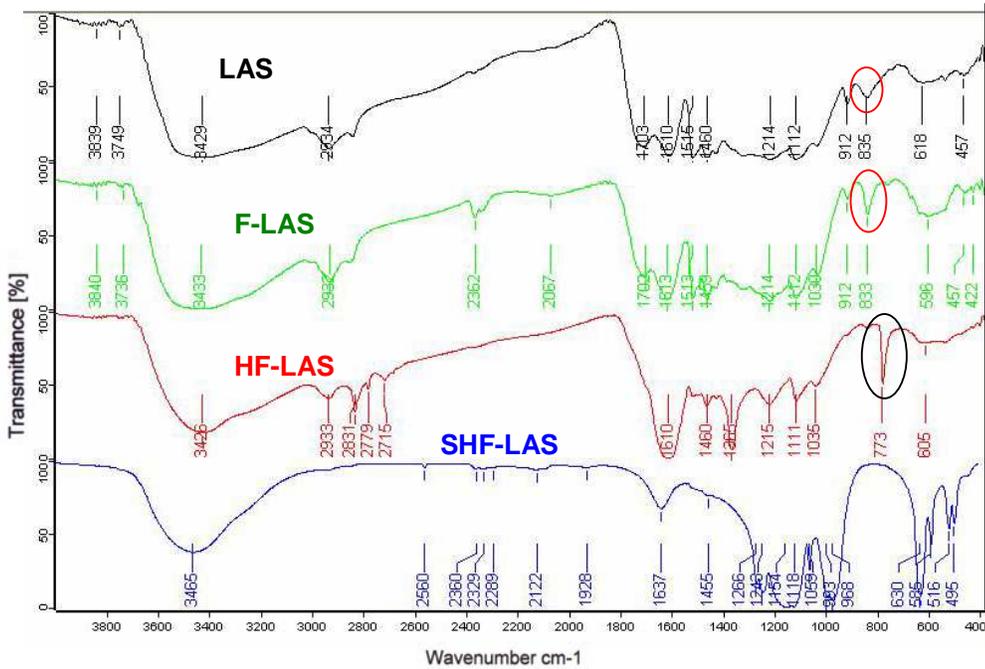
SHF-LAS yang dihasilkan mempunyai kadar Na 21%, dan S (18,35%). Lebih besarnya kadar persen Na dan S pada senyawa SHF-LAS bila dibandingkan dengan kadar persen Na dan S pada NLS kraft yaitu masing-masing 6,73% dan 6,20%, dan pada NLS standar Wesco Technology yaitu masing-masing 7% dan 6,60%, mengidentifikasi bahwa SHF-LAS mengandung gugus sulfonat dengan kandungan Na dan S yang lebih banyak pada molekulnya.

Pencirian Gugus Fungsi SHF-LAS

Salah satu cara untuk mengetahui keberhasilan konversi lignin menjadi SHF-LAS, maka dilakukan analisis FTIR untuk F-LAS, HF-LAS dan SHF-LAS. Gambar 29 adalah gabungan spektrum FTIR lignin asam sulfat (LAS), fenol lignin asam sulfat (F-LAS), hidrosimetil fenol lignin asam sulfat (HF-LAS), dan sulfonat hidrosimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS).

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.



Gambar 29 Spektrum FTIR LAS, F-LAS, HF-LAS, SHF-LAS.

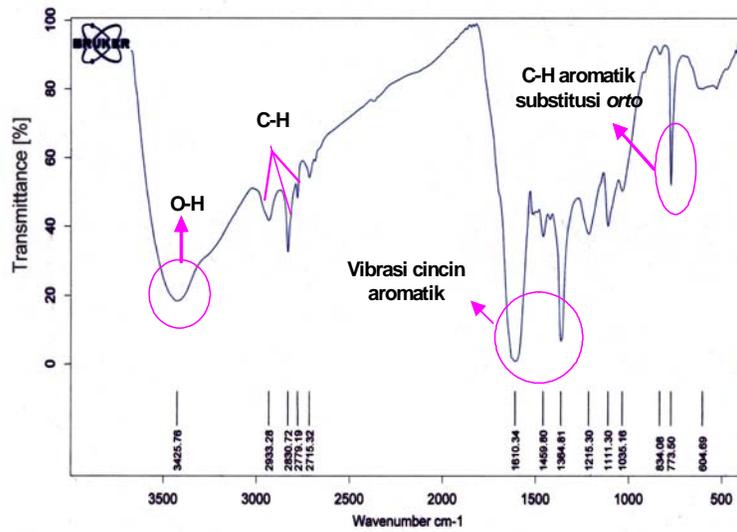
Pada Gambar 29 dapat dilihat adanya perbedaan spektrum FTIR dari keempat senyawa tersebut. Pada daerah $1600 - 500 \text{ cm}^{-1}$ terlihat perbedaan spektrum LAS dan F-LAS, yaitu adanya peningkatan intensitas serapan pada bilangan gelombang 833 cm^{-1} pada F-LAS yang menunjukkan adanya senyawa aromatik posisi *para* dibandingkan pada bilangan gelombang 835 cm^{-1} pada LAS. Hal ini mengindikasikan terbentuknya F-LAS hasil fenolasi senyawa LAS. Pada spektrum HF-LAS memperlihatkan perbedaan antara spektrum F-LAS sebelum dan sesudah terhidroksimetilasi. Pada F-LAS terlihat satu pita serapan pada bilangan gelombang 2932 cm^{-1} yang merupakan uluran C-H gugus metil dan metilena, namun pada HF-LAS terlihat serapan lebih banyak pada bilangan gelombang $2933, 2831, 2779,$ dan 2715 cm^{-1} yang merupakan regangan C-H metil dan metilena. Serapan terlihat juga pada bilangan gelombang 773 cm^{-1} yang diidentifikasi sebagai gugus C-H aromatik

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

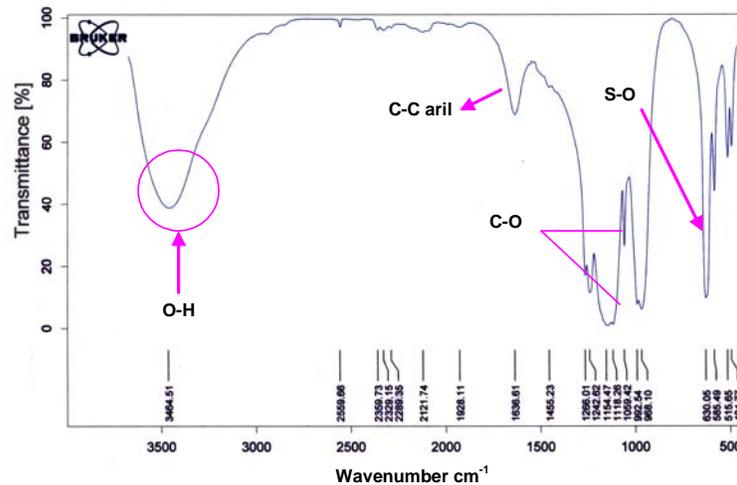
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

disubstitusi posisi *orto*. Hal ini mengindikasikan bahwa gugus hidroksimetilasi pada posisi *orto* telah terbentuk pada F-LAS menjadi HF-LAS.

Untuk mengetahui terbentuknya senyawa SHF-LAS, dapat dilihat perbedaan spektrum FTIR HF-LAS (Gambar 30) dan spektrum SHF-LAS (Gambar 31) yaitu senyawa HF-LAS sebelum dan senyawa SHF-LAS yang tersulfonasi.



Gambar 30 Spektrum FTIR HF-LAS.



Gambar 31 Spektrum FTIR SHF-LAS.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

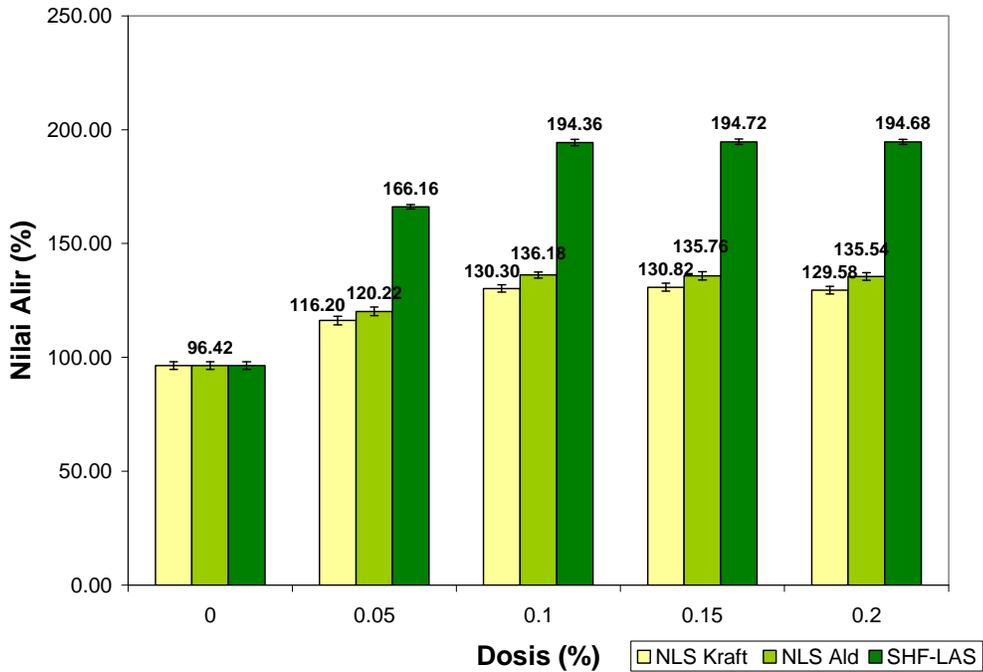
- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Pada spektrum SHF-LAS (Gambar 31) terlihat serapan tajam pada bilangan gelombang 630 cm^{-1} yang merupakan gugus S–O hasil reaksi natrium bisulfat yang mensubstitusi gugus OH alifatik (Mansouri & Solvadó 2007). Serapan terlihat juga pada bilangan gelombang 1118 dan 1059 cm^{-1} yang merupakan ciri khas gugus C–O pada lignosulfonat (Shen *et al.* 2008). Serapan-serapan S–O dan C–O pada bilangan-bilangan tersebut tidak terdapat pada spektrum FTIR HF-LAS (Gambar 30). Hasil tersebut menunjukkan telah terjadi reaksi sulfonasi HF-LAS menjadi SHF-LAS.

Pengujian Lignosulfonat Sebagai Pendispersi pada Pasta Gypsum

Pengaruh Dosis Lignosulfonat Sebagai Pendispersi pada Pasta Gypsum

Pengujian senyawa-senyawa lignosulfonat yang diperoleh pada penelitian ini sebagai pendispersi pada gipsum dan dibandingkan dengan senyawa lignosulfonat komersial, diawali dengan pengujian pengaruh dosis (0,05–0,2% (b/b) dari senyawa SHF-LAS, NLS kraft dan NLS *Aldrich*. Schwartz (2002) mengemukakan bahwa fluiditas gipsum berhubungan dengan kandungan pendispersi, dan menurut Nadif *et al.* (2002) kemampuan dispersi diketahui dengan cara menghitung persen nilai alirnya. Hubungan antara persen nilai alir dan dosis SHF-LAS dan NLS kraft dan NLS *Aldrich* disajikan pada Gambar 32. Data pengaruh dosis senyawa lignosulfonat sebagai pendispersi pada pasta gipsum terdapat pada Lampiran 17.



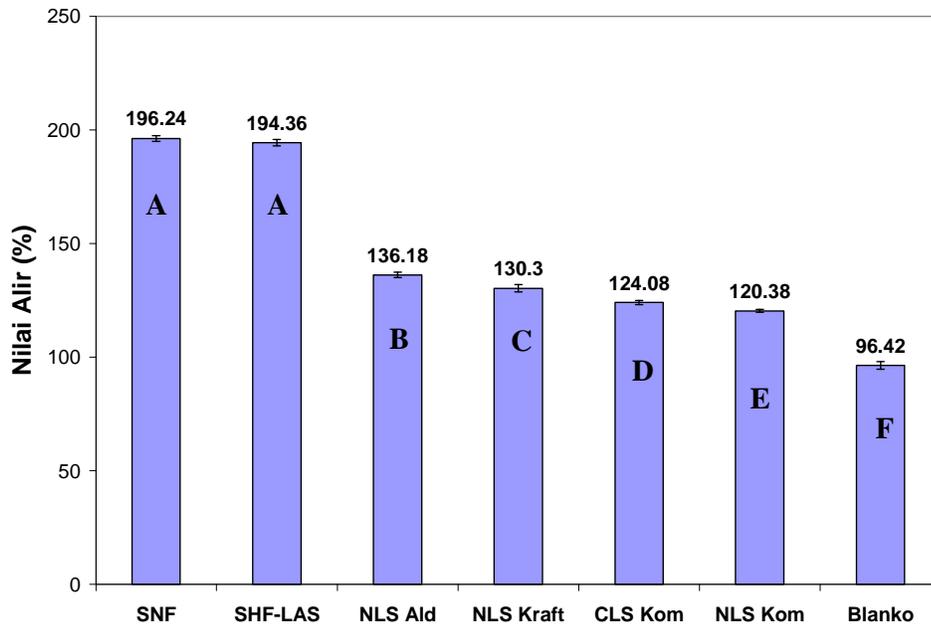
Gambar 32 Persen nilai alir SHF-LAS, NLS kraft dan NLS Aldrich

Persen nilai alir yang diukur tanpa bahan tambahan apapun sebagai blanko adalah 96,42. Secara keseluruhan penambahan masing-masing senyawa contoh kedalam gipsum, memperlihatkan kenaikan persen nilai alirnya, dan yang paling tinggi terdapat pada penambahan SHF-LAS. Untuk ketiga senyawa tersebut, mulai terjadi kenaikan persen nilai alir pada penambahan dosis 0,05% dan terus meningkat sampai dosis 0,1%, sementara pada penambahan dosis 0,15% dan 0,20% tidak terjadi kenaikan persen nilai alir secara signifikan. Pada penambahan SHF-LAS 0,05% ke dalam gipsum memberikan nilai alir sebesar 166,16% dan terus meningkat menjadi 194,36% pada penambahan dosis 0,1%. Sementara pengaruh penambahan dosis 0,05% sampai 0,1% pada NLS kraft dan NLS Aldrich menghasilkan nilai alir berturut-turut 116,20 – 130,30% dan 120,22 – 136,18% (Gambar 32). Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Lee *et al.* 2003, yang memperoleh persen nilai alir maksimum pada

dosis 0,1% terhadap gipsum dengan penambahan SNF dan lignosulfonat komersial pada berbagai dosis mulai dari 0 – 0,35%. Hal ini disebabkan telah terjadi kondisi yang optimum, yaitu penyebaran yang merata senyawa pendispersi pada gipsum.

Kemampuan Pendispersi dari Senyawa Contoh

Perbandingan persen nilai alir untuk keenam contoh yaitu senyawa SHF-LAS, NLS kraft, NLS Aldrich, NLS komersial (NLS Kom), kalsium lignosulfonat komersial (CLS Kom) dan SNF serta blanko ditunjukkan dalam Gambar 33.



Gambar 33 Persen nilai alir pada dosis 0,1% (b/b).
Keterangan: Huruf yang sama tidak berbeda nyata berdasarkan uji Tukey.

Data persen nilai alir dari kemampuan pendispersi dari senyawa contoh pada dosis 0,1% (b/b) disajikan pada Lampiran 18. Pada Gambar 33, dapat dilihat bahwa persen nilai alir senyawa SHF-LAS mempunyai

nilai alir sebesar 194,36% dan persen nilai alir SNF yaitu 196,24%, sedangkan NLS *Aldrich*, NLS Kraft, CLS Kom dan NLS Kom mempunyai nilai alir berturut-turut 136,18%, 130,3%, 124,08%, dan 120,38%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa senyawa SHF-LAS hasil sintesis mempunyai dispersibilitas 61,46 – 56,64% lebih tinggi daripada NLS dan CLS komersial serta mempunyai persen nilai alir yang relatif sama dengan SNF. NLS kraft mempunyai dispersibilitas 8,24–5,01% relatif lebih baik daripada NLS dan CLS komersial. Berdasarkan hasil uji Tukey (Lampiran 19) kinerja SHF-LAS tidak berbeda nyata dengan SNF dan berbeda nyata dengan semua pembandingnya dan cenderung lebih tinggi.

Hasil uji kemampuan pendispersi dari senyawa lignosulfonat ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Matsushita dan Yasuda (2005), bahwa kinerja lignosulfonat sebagai bahan pendispersi dipengaruhi oleh (1) bobot molekul yang lebih tinggi pada SHF-LAS sehingga memiliki gaya tolakan ruang yang lebih besar, dan (2) kandungan sulfonat yang lebih tinggi menyebabkan gaya tolakkan elektrostatik yang lebih besar. Dispersibilitas lignosulfonat akan meningkat seiring dengan meningkatnya kandungan sulfur dan bobot molekul dari lignosulfonat itu sendiri (Matsushita dan Yasuda 2005).

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

KESIMPULAN DAN SARAN

KESIMPULAN

1. Kandungan lignin kraft berdasarkan berat padatan total lindi hitam adalah 45,73 % (b/b). Lignin kraft memiliki pH 2,70 dan tingkat kemurnian lignin 86,15%. Analisis spektrum FTIR dari natrium lignosulfonat (NLS) yaitu hasil sulfonasi lignin, memperlihatkan adanya gugus serapan khas yang dimiliki oleh NLS. Analisis fisik juga menunjukkan reaksi sulfonasi lignin telah terjadi dan membentuk NLS.
2. Hasil kajian pengaruh nisbah pereaksi lignin – NaHSO₃ (1 : 0,4; 1 : 0,5; dan 1 : 0,6) dan pH awal reaksi 5, 6, dan 7, serta interaksi keduanya berpengaruh nyata terhadap rendemen dan tingkat kemurnian NLS yang dihasilkan, sedangkan pH awal reaksi sulfonasi dan nisbah pereaksi lignin-NaHSO₃ tidak berpengaruh terhadap pH produk NLS.
3. Hasil optimasi menggunakan Metode Permukaan Respons, menunjukkan kondisi optimum proses sulfonasi lignin adalah pada nisbah pereaksi 1 : 0,5, suhu 95,58°C dan pH awal reaksi 6,8 yang menghasilkan NLS dengan rendemen 88,93% (b/b) dan tingkat kemurnian 89,15%. Validasi kondisi proses optimum tersebut, menghasilkan rendemen NLS 89,40% dengan tingkat kemurnian 89,31%. Hasil validasi menunjukkan bahwa kondisi optimum yang diperoleh adalah valid. Berdasarkan identifikasi dan karakterisasi, NLS hasil sulfonasi lignin memenuhi standar NLS acuan (Wesco Technology).

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

4. Analisis spektrum FTIR dari produk sulfonat hidroksimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS) yaitu hasil konversi lignin, menunjukkan adanya gugus serapan khas yang dimiliki oleh SHF-LAS. Rendemen SHF-LAS yang diperoleh sebesar 78,55%.
5. Kemampuan senyawa SHF-LAS sebagai pendispersi pada pasta gipsum mempunyai kinerja yang lebih baik daripada natrium lignosulfonat (NLS) dan kalsium lignosulfonat (CLS) komersial. SHF-LAS mempunyai dispersibilitas 61,46 – 56,64% lebih tinggi daripada NLS dan CLS komersial serta mempunyai persen nilai alir yang relatif sama dengan SNF. Berdasarkan hasil uji Tukey kinerja SHF-LAS tidak berbeda nyata dengan SNF tetapi berbeda nyata dengan NLS kraft, NLS dan CLS komersial dan cenderung lebih tinggi. NLS kraft mempunyai dispersibilitas 8,24 – 5,01% relatif lebih baik daripada NLS dan CLS komersial.

SARAN

Untuk aplikasi pada semen, perlu dilakukan uji lebih lanjut terhadap kemampuan pendispersi dari senyawa lignosulfonat yang diperoleh.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

DAFTAR PUSTAKA

- Abd-Alla Nada MA, Yousef MA, Shaffei KA, Salah AM. 1998. Infrared spectroscopy of some treated lignins. *Polymer Degradation and Stability* 62 (1):157-163.
- Alaejos J, Lo´pez F, Eugenio ME, Tapias R. 2006. Soda – anthraquinone, kraft and organosolv pulping of holm oak trimmings. *Bioresource Technology*. 97: 2110 - 2116.
- Alonso MV, Oliet M, Rodríguez F, García J, Gilarranz MA, Rodríguez JJ. 2005. Modification of ammonium liginosulfonate by phenolation for use in phenolic resins. *Bioresource Technology*. 96. 1013 –1018.
- Askvik KM, Hetlesæther S, Sjöblom J, Stenius P. 2001. Properties of the liginosulfonate–surfactant complex phase. *Physicochemical and Engineering Aspects* 182: 175–189.
- American Society for Testing and Material (ASTM). 1980. pH Lignin content of pulp and wood. ASTM-D 1512-80a.
- American Society for Testing and Material (ASTM). 1990. Standard Specification for Flow Table for Use of Hydraulic Cement. ASTM C230-90.
- Baati R, Kamoun A, Chaabouni M, Sergent M, Phan TLR. 2006. Screening and optimization of the factors of a detergent admixture preparation. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 80: 198 – 208.
- Badan Standarisasi Nasional. 1990. SNI 06-1839-1990. Cara Uji Padatan Total, Alkali Total dan Alkali Aktif dalam Lindi Hitam. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.
-1991. SNI 06-2235-1991. Cara Uji Massa Jenis, Senyawa-senyawa Organik dan Anorganik dalam Lindi Hitam. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.
- Bhattacharya PK, Todi RK, Tiwari M, Bhattacharjee C. 2005. Studies on Ultrafiltration of Spent Sulfite Liquor Using Various Membranes for The Recovery of Liginosulphonates. *Desalination*. 174: 287 – 297.
- Box GEP, Hunter WG, Hunter JS. 1978. *Statistic for Experiment: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. New York: John Willey & Sons.
- Box GEP, Draper NR. 1987. *Empirical Model Building and Response Surfaces*. New York: John Willey and Son.
- Brongers MPH, Mierzwa AJ. 2005. *Pulp and Paper*. CC Technologies Laboratories, In., Dublin, Ohio. www.corrosioncost.com [14 September 2005].

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

- Browning BL. 1967. *Method of Wood Chemistry*. Vol II. New York: Interscience Publishers. Jhon Wiley & Sons. 770-773.
- Bruce A, Palfryman JW. 1998. *Forest Products Biotechnology*. New York. Taylor & Francis Ltd.
- Caballero JA, Marcilla A, Conesa JA. 1997. Thermogravimetric analysis of olive stones with sulphuric acid treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 44: 75–88.
- Cement & Concrete Institute. 2001. *Admixtures for Concrete*. www.cnci.org.za [12 September 2005].
- Chatterji J, Brenneis DC, Gray DW, Lebo SE, Dickman SL, penemu; Halliburton Energy Services, Inc. dan LignoTech U.S.A., Inc. 1 Feb 2000. Cement compositions and biodegradable *dispersants* therefor. US patent 6,019,835.
- Collepari M. 2005. Chemical Admixtures Today. Di dalam: *Enco, Engineering Concrete, Proceedings of Second International Symposium on Concrete Tecnology for Sustainable February - Development with Emphasis on Infrastructure*; Ponzano Veneto (Italy), 27 February-3 March 2005. hlm 527-541
- Connors BJ, Sarkanen S, McCarthy JL. 1980. Gel Chromatography and Association Complexes of Lignin. *Holzforschung* 34: 80-85.
- Davin LB, Lewis NG. 2005. Lignin primary structures and dirigent sites. *Current Opinion in Biotechnology* 16:407–415.
- Dilling P, penemu; Westvaco Corporation. 20 Mei 1986. Low electrolyte sodium lignosulfonates. US patent 4,590,262.
- Dilling P, Loeffler VR, Prazak G, dan Thomas KU, penemu; Westvaco Corporation. 9 Jan 1990. Production of lignosulfonate additives. US patent 4,892,588.
- Dilling P, Huguenin SB, penemu; Westvaco Corporation. 26 May 1998. Method of preparing high activity sulfonated lignin dye dispersants. US patent 5,755,830.
- Dilling P, Huguenin SB, penemu; Westvaco Corporation. 9 Nov 1999. High activity sulfonated lignin dye. US patent 5,980,589,
- Dilling P, Samaranyake GS, penemu; Westvaco Corporation. 23 Nov 1999. Mixtures of amine modified lignin with sulfonated lignin for disperse dye. US patent 5,989,299.
- El Mansouri NE, Salvadó J. 2005. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate,

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products* xxx: xxx–xxx.

Escalante M *et al.* 2002. Effect of Surfactants on the Oxidative Degradation of Black Liquor Treated with Fenton's Reagen. Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research, Ciodicyp. www.celuloseonline.com.br [14 September 2005].

Fengel D, Wegener G. 1995. *Kayu: Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi*. Edisi 2, Sastrohamidjojo, penerjemah; Prawirohatmodjo, penyunting. Yogyakarta: Gajah Mada University Press. Terjemahan dari: *Wood: Chemistry, Ultra Structure, Reactions*.

Flider FJ. 2001. Commercial considerations and markets for naturally derived biodegradable surfactants. *Inform* 12 (12): 1161 – 1164.

Foster NC. 1996. *Sulfonation and Sulfation Processes*. In: Soap and Detergents: A Theoretical and Practical Review. Spitz L (Ed). Illinois: AOCS Press.

Foster NC.1997. *Sulfonation and Sulfation Processes*. The Chemithon Corporation, www.chemithon.com

Fukushima RS, Hatfield RD. 2001. Extraction and isolation of lignin for utilization as a standard to determine lignin concentration using the acetyl bromide spectrophotometric method. *J. Agricultural and Food Chemistry* 49 (7):3133–3139.

Gargulak JD, Lebo SE, 2000. *Commercial use of lignin-based materials*. In: Glasser, W.G., Northey, R.A., Schultz, T.P. (Eds.), Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives. Washington: Oxford University Press. hlm. 304–320.

Gargulak JD, Bushar LL, Sengupta AK, penemu; LignoTech USA, Inc. 29 May 2001. Ammoxidized *lignosulfonate* cement dispersant. US paten 6,238,475.

Gilligan, J. J. 1974. The Organic Chemicals Industries. *dalam* J.L. Pyle. Chemistry and the Technological Backlash. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

Grabber JH, Ralph J, Hatfield RD, Quideau S. 1997. *p*-Hydroxyphenyl, Guaiacyl, and Syringyl Lignins Have Similar Inhibitory Effects on Wall Degradability. *J. Agric. Food Chem*, 45, 2530-2532.

Gratzl JS, Chen CL. 2000. *Chemistry of pulping; lignin reactions*. In: Glasser, W.G., Northey, R.A., Schultz, T.P. (Eds.), Lignin: Historical, Biological; and Materials Perspectives. Washington: American Chemical Society.hlm. 392–421.

- Gooding OW. 2004. Process optimization using combinatorial design principles: parallel synthesis and design of experiment methods. *Current Opinion in Chemical Biology*, 8:297–304.
- Guerra A, Filpponen I, Lucia LA, Argyropoulos DS. 2006. Comparative Evaluation of Three Lignin Isolation Protocols for Various Wood Species. *J. Agric. Food Chem.*, 54: 9696-9705.
- Higuchi T. 1997. *Biochemistry and Molecular Biology of Wood*. Berlin. Springer Series in Wood Science.
- Hui YH. 1996. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5th Edition. Volume 5. New York. John Wiley & Sons, Inc.
- Ibarra D *et al.* 2005. Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74:116–122.
- Ibrahim MN, Chuah SB, Wan Rosli WD. 2004. Characterization of Lignin Precipitated from Soda Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibers By Various Mineral Acid. *AJSTD* 21:57-67.
- Indonesia Pulp & Paper Association. 2005. *Indonesia Pulp & Paper Industry Directory*.
- KabarIndonesia. 2008. Kertasku dari Hutanku. [terhubung berkala] <http://www.kabarindonesia.com>. [30 Okt 2008]
- Kamoun A, Châabouni M. 2000. “Chemometrics” applied to the optimization of the preparation of hydrotropes for detergents starting from BTX fraction of natural gas. *Chemometrics*, 616-625.
- Kamoun A, Jelidi A, Chaabouni M. 2003. Evaluation of the performance of sulfonated esparto grass lignin as a plasticizer–water reducer for cement. *Cement and Concrete Research* 33: 995–1003.
- Khuri AI, Cornell JA. 1996. *Response Surfaces, Design and Analysis*. Maercell Dekker. Inc.
- Kim H, Hill MK, Friche AL. 1987. Preparation of Kraft Lignin from Black Liquor. *Tappi Journal* 70 (12): 112-116.
- Košíková B, Ďuriš M, Demianová V. 2000. Conversion of lignin biopolymer into surface-active derivatives. *European Polymer Journal*. 36. 1209 – 1212
- Lee SJ, Liotta FJ, Schwartz SA. 2003. A New Generation of Gypsum Dispersing Agents. *Global Gypsum Conference*, Barcelona, September 14-16. Paper 20.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

- Lin SY, Dence CW. 1992. *Methods in Lignin Chemistry*. New York: State University of New York College of Environmental Science and Fo Syracuse.
- Lachenal D, Mortha G, Sevillano RM, Zaroubine M. 2004. Isolation of residual lignin from softwood kraft pulp Advantages of the acetic acid acidolysis method. *C. R. Biologies* 327: 911–916.
- Lara MA *et al.* 2003. Blackliquor lignin biodegradation by *Trametes elegans*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 52: 167 – 173
- Lora JH. 2002. *Characteristics, industrial sources and utilization of lignins from non-wood plants*. In: Hu, T.Q. (Ed.), *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers. hlm. 267–282.
- Mansouri NE, Salvad’o J. 2007. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Industrial Crops and Products* 26: 116–124
- Marques AV, Pereira H, Rodrigues J, Meier D, Faix O. 2006. Isolation and comparative characterization of a Björkman lignin from the saponified cork of Douglas-fir bark. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77:169–176.
- Matjik AA, Sumertajaya IM. 2002. *Perancangan Percobaan dengan Aplikasi SAS dan Minitab Jilid 1*. Bogor: IPB Press.
- Matsushita Y, Yasuda S. 2005. Preparation and evaluation of lignosulfonates as a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin. *Bioresource Technology* 96: 465–470.
- Meyer BN *et al.* 1982. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituent. *Planta Med* 45: 31–34.
- Mollah MYA, Yu W, Schennach R, Cocke DL. 2000. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. *Cement and Concrete Research* 30: 267-273
- Montgomery DC. 2001. *Design and Analysis of Experiments*. New York: John Wiley and Sons Inc.
- Mullick AK. 1997. *Use of lignin-based products in concrete*. In: Chandra, S. (Ed.), *Waste Materials Used in Concrete*. New Jersey: Noyes publications. Hlm. 352–429.
- Nadif A, Hunkeler D, Käuper P. 2002. Sulfur-free lignins from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives. *Bioresource Technology* 84: 49–55.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

- Neville AM. 1981. Properties of Concrete Admixture. Water Reducing Admixtures The English Language Book Society. 3^{ed}. Pitman Publishing.
- Niyowman N, Nutalaya K, Sthapitanonda. 1991. Characteristics of lignin from hardwood pulping liquor in Thailand. *Proceeding of the Workshop on Wood Pulp Refining, Bessage Newsprint, Lignin Utilization and Cellulose Derivatives*; Bandung, 10-13 Desember 1991. Bandung: United Nations Development Programme. 1991. hlm 188-198.
- Park SH. 1996. *Design and Analysis for Engineering*. New York Chapman & Hall Inc.
- Pari G. 1990. Isolasi Lignin dari Lindi Hitam. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*. 8 (1): 25-30.
- Popescu CM, Cazacu G, Singurel GH, Vasile C. 2006. Study of The Process of Water Desorption from Lignins. *Rom. Journ.Phys.*, 51, 1-2: 277 – 283.
- [PT Fosroc Indonesia]. 2005. Fosroc Indonesia Product Summary. Construction Chemicals. FOSROC.
- Rohella RS, Sahoo N, Paul SC, Choundhury S, Chakravorty V. 1996. Thermal Studies on Isolated and Purified Lignin. *Thermochimica Acta*. 287: 131 – 138.
- Rosen MJ, Dahanayake M. 2000. *Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice*. Illinois: AOCS Press, Champaign.
- Rudatin S. 1989. Potensi dan Prospek Pemanfaatan Lignin dari Limbah Industri Pulp dan Kertas di Indonesia. *Berita Selulosa* (25) 1 : 14-17. Departemen Perindustrian RI. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Selulosa. Bandung.
- Rudd DF, Powers GJ, Sirola JJ. (1973). *Process Synthesis*, New Jersey: Pretice Hall Inc.
- Santoso A. 1995. Pencirian Isolat Lignin dan Upaya Menjadikannya sebagai Bahan Perekat Kayu Lapis. Tesis Program Pasca Sarjana IPB. Bogor. Tidak diterbitkan.
- Santoso A. 2003. Sintesis dan Pencirian Resin Lignin Resorsinol Formaldehida untuk Perekat Kayu Lamina. Disertasi Program Pasca Sarjana IPB. Bogor. Tidak diterbitkan.
- Sarkkinen V, penemu; Flowcon Oy. 18 Des 1984. Process for the preparation of lignosulfonate-based mixtures used in particular as additives of concrete. US patent 4,488,907.
- Schwartz SA. 2002. Gypsum dispersing agents. *Global Gypsum Conference*, Florida, March 3-4. Paper 21.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

- Shatalov AA, Pereira H. 2005. *Arundo donax* L. reed: new perspectives for pulping and bleaching. Part 4. Peroxide bleaching of organosolv pulps. *Bioresource Technology*. 96: 865–872.
- Souza-Cruz PB, Freer J, Siika-Aho M, Ferraz A. 2004. Extraction and determination of enzymes produced by *Ceriporiopsis subvermispota* during biopulping of *Pinus taeda* wood chips. *Enzyme and Microbial Technology* 34: 228–234.
- Shen Q, Zhang T, Zhua MF. 2008. A comparison of the surface properties of lignin and sulfonated lignins by FTIR spectroscopy and wicking technique. *Coll Surf, in press*.
- Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Seventh edition. New York: John Willey & Sons, Inc.
- Sudarmadji S, Haryono B, Suhardi. 1974. Prosedur Analisa Untuk Bahan Makanan dan Pertanian. Yogyakarta: Liberty.
- Sun RC, Tomkinson J. 2001. Fractional Separation and Physico-chemical Analysis of Lignin from The Black Liquor of Oil Palm Trunk Fibre Pulping. *Separation and Purification Technology*, 24: 520 – 539.
- Susanto H. 1999. Simultaneous Hydrolysis of Hemicellulose and Delignification Oil Palm Empty Bunch, Departement of Chemical Engineering ITB, Bandung.
- Syahmani. 2001. Isolasi, Sulfonasi dan Asetilasi Lignin dari Tandan Kosong Sawit dan Studi Pengaruhnya Terhadap Proses Pelarutan Urea. Tesis. Jurusan Kimia, FMIPA, ITB.
- Sykes P. 1989. A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry.
- Syöström E. 1995. *Kimia Kayu, Dasar-dasar Penggunaan*. Edisi 2, Sastrohamidjojo, penerjemah; Prawirohatmodjo, penyunting. Yogyakarta: Gajah Mada University Press. Terjemahan dari: *Wood Chemistry*.
- [TAPPI] Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1974. Lignin Content of Pulp and Wood. T222 05-74.
- [TAPPI] Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 2003. About Pulp and Paper. [terhubung berkala]. <http://www.tappiphilliphines.com/aboutpulp/id.html> [4 Juli 2006]
- Vázquez G, Antorrena, González J, Freire S. 1997. The Influence of Pulping Conditions on The Structure of Acetosolv Eucalyptus Lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 17 (1&2): 147 – 162.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengemukakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Viswanathan T, penemu; The United States of America as represented by the Administrator of the National. 6 Des 2005. Corrosion prevention of cold rolled steel using water dispersible lignosulfonic acid doped polyaniline. US patent 6,972,098.

[WTL] Wesco Technologies, Ltd. 1995. Typical Properties of Weschem Ammonium Lignosulfonat, Calcium Lignosulfonate, Sodium Lignosulfonate, Zinc Lignosulfonate, San Clemente, CA. 92674-3880, USA. [terhubung berkala] <http://www.wtl.com/aprops.htm> [12 september 2005].

Xiao B, Sun XF, Sun RC, 2001. The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. *Polymer Degradation and Stability*. 71, 223 – 231.

Yasuda S, Ito K , Hamaguchi E, Matsushita Y. 1997. Ready chemical conversion of acid hydrolysis lignin into water soluble lignosulfonate I: Successive treatment of acid hydrolysis lignin by phenolation, hydroxymethylation and sulfonation. *Mokuzai Gakkaishi* 1: 68-74.

Yasuda S, Tachi M, Takagi Y. 1989. Phenolization of red pine sulfuric acid lignin and guaiacyl sulfuric acid lignin model in the presence of sulfuric acid catalist. *Mokuzai Gakkaishi* 6: 513-520.

- Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
 2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

LAMPIRAN

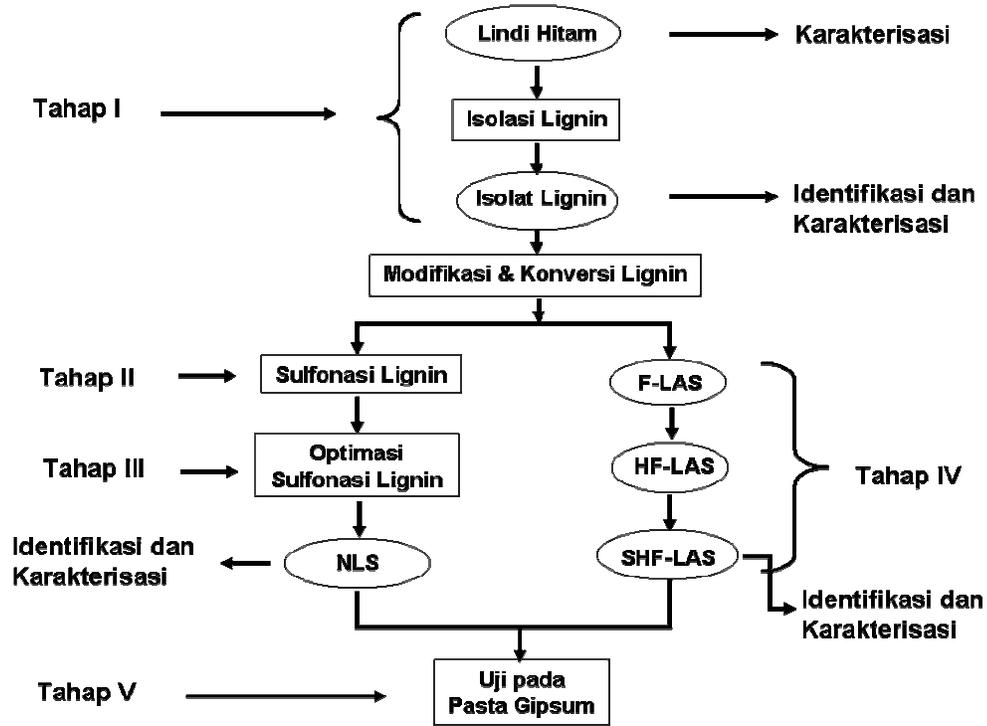
@Hak cipta milik IPB University

IPB Univer



- Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
 2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 1. Tahapan Penelitian



Lampiran 2. Prosedur analisis pencirian bahan lindi hitam

a. pH

Sebanyak 10 mL lindi hitam dimasukkan ke dalam gelas piala 25 mL, kemudian ditentukan pH nya menggunakan alat pH-meter.

b. Kadar Air dan Kadar Padatan Total (SNI 06-2235-1991)

Sebanyak 5 gram lindi hitam (a) dimasukkan dalam cawan yang telah diketahui bobotnya (b). Cawan yang berisi sampel dimasukkan dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam. Setelah itu, cawan didinginkan dalam eksikator lalu ditimbang. Pengeringan dilakukan sampai cawan yang berisi sampel bobotnya konstan (c).

Lampiran 2. Lanjutan

Kadar air dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{(a - (c - b))}{a} \times 100\%$$

$$\text{Kadar padatan total (\%)} = 100 - \text{kadar air (\%)}$$

d. Bobot Jenis (SNI 06-2235-1991)

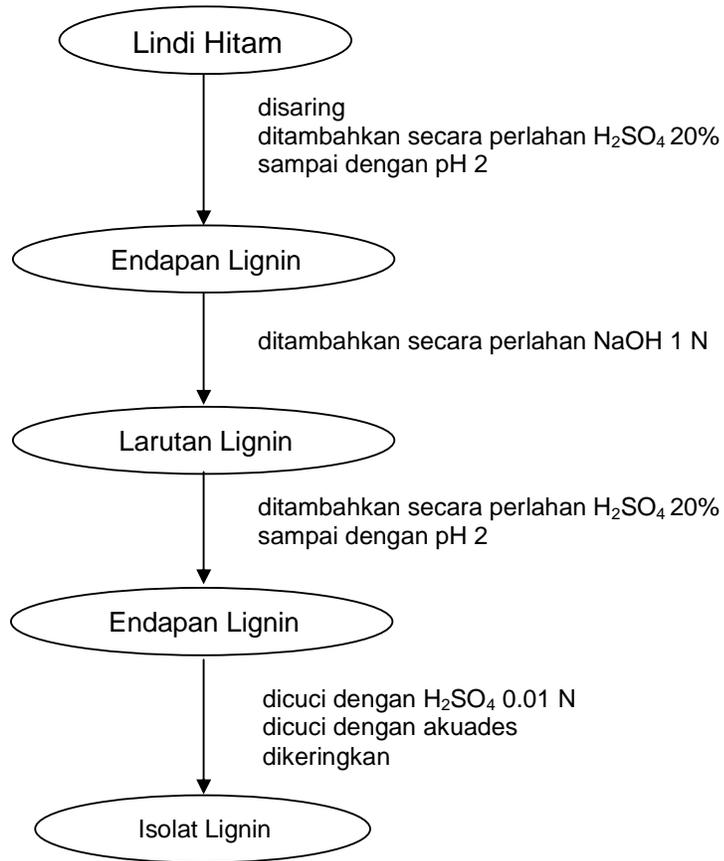
Air dimasukkan ke dalam piknometer yang telah diketahui bobotnya (m_1), kemudian piknometer yang berisi air ditimbang (m_2). Setelah itu, air dikeluarkan selanjutnya ke dalam piknometer sama yang telah dikeringkan airnya, dimasukkan lindi hitam dan ditimbang kembali (m_3). Densitas air (d_a) ditentukan dari *handboook*. Bobot jenis ditentukan dengan persamaan berikut :

$$\text{Bobot jenis} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} d_a$$

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 3. Bagan alir proses isolasi lignin dari lindi hitam



Lampiran 4. Prosedur analisis pencirian isolat lignin

a. pH Lignin (ASTM D 1512-80a)

Tepung lignin dihaluskan dengan menggunakan mortar, kemudian larutkan 1 gram tepung lignin dalam 10 mL aquadest mendidih dan kemudian ditambah dengan sedikit aseton atau etanol. Selanjutnya suspensi lignin dipanaskan selama 15 menit dan dijaga agar tidak sampai kekeringan (sampai berbentuk lumpur). Lumpur lignin didinginkan pada ruangan yang bebas asam. Keasaman lumpur lignin diukur dengan menggunakan pH meter. Pada saat dilakukan pengukuran pH, gelas piala diputar-putar sampai diperoleh pH konstan.

Lampiran 4. Lanjutan

b. Uji Kelarutan dalam Air

Sebanyak 0,5 g isolat lignin dimasukkan ke dalam gelas piala 100 mL. Kemudian ditambahkan air suling mulai dari 10 mL sampai 50 mL. Diamati apakah lignin larut dalam air.

c. Kemurnian lignin (Lin 1992)

Sebanyak 10 mg contoh lignin ditambahkan 5 mL larutan asetil bromida dalam asam asetat 25% (b/b) yang mengandung 0,2 mL asam perklorat 70% (v/v). Tabung reaksi bertutup yang berisi sampel kemudian ditempatkan dalam oven pada suhu 70 °C selama 30 menit dengan pengocokan setiap 10 menit. Setelah itu, sampel dimasukkan ke dalam labu takar bervolume 100 mL yang berisi 25 mL asam asetat dan 10 mL NaOH 2 M serta ditepatkan volumenya menggunakan asam asetat. Serapan analat kemudian diukur menggunakan spektrofotometer UV pada panjang gelombang 280 nm. Kemurnian lignin ditentukan dengan persamaan berikut:

$$\text{Lignin murni (\%)} = \frac{100(A_s - A_b)V}{aW} - B$$

Keterangan :

A_s dan A_b : serapan contoh dan blangko

V : volume larutan contoh (L)

a : absorptivitas standar lignin,
1 g⁻¹ cm⁻¹

W : bobot contoh (g)

B : faktor koreksi contoh lignin (=1,70)

Lampiran 4. Lanjutan

d. Pencirian Lignin dengan Metode Spektrofotometri FTIR (Nada *et al.* 1998)

Metode analisis lignin secara spektrofotometri FTIR mengacu pada Nada *et al.* (1998). Sebanyak 1 mg lignin dicampur dengan 300 mg KBr, kemudian dibuat pellet dan selanjutnya dianalisis dengan spektrofotometer FTIR Bruker jenis Tensor 37.

Lampiran 5. Prosedur penentuan kemurnian NLS, contoh perhitungan kemurnian serta rendemen NLS dan pencirian NLS

a. Penentuan Kemurnian Natrium Lignosulfonat (WTL 1995)

Sebanyak 0,1 g sampel NLS kering oven 105°C dilarutkan dalam 100 mL akuades, kemudian dipipet 5 mL larutan tersebut ke dalam gelas kimia berukuran 250 mL, dan diencerkan sampai 200 mL. pH larutan diatur menjadi 4–5 dengan penambahan NaOH 0,125 N. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu volumetrik 250 mL, dan ditepatkan volumenya dengan akuades. Absorbans larutan diukur relatif terhadap air deionisasi dalam kuvet 1 cm pada 232 nm. Penentuan kemurnian NLS *Aldrich* (sebagai pembanding) dilakukan dengan prosedur yang sama. Kemurnian lignosulfonat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\% \text{ Kemurnian NLS} = \frac{A_{232} \times FP}{faktor \times g \times 10}$$

Keterangan:

A_{232} = absorbansi yang terukur pada λ 232 nm

FP = faktor pengenceran

faktor = faktor NLS (= 35)

g = bobot sampel

Lampiran 5. Lanjutan

$$\begin{aligned} \% \text{ NLS Aldrich} &= \frac{0,6800 \times 5000}{35 \times 0,1003 \times 10} \\ &= 97,14\% \end{aligned}$$

$$\text{Faktor koreksi} = 100\% - 97,14\% = 2,86\%$$

Contoh penentuan % kemurnian NLS:

$$A_{232} \text{ (absorbansi NLS yang terukur pada } \lambda \text{ 232 nm)} = 0,6065$$

$$\text{Faktor pengenceran} = 5000$$

$$\text{faktor NLS} = 35$$

$$\text{Bobot sampel} = 0,1004 \text{ g}$$

$$\% \text{ Kemurnian NLS} = \frac{0,6065 \times 5000}{35 \times 0,1004 \times 10} = 86,29\%$$

Keterangan:

$$\begin{aligned} \% \text{ Kemurnian NLS} &= \frac{0,6065 \text{ mg/mL} \times 100 \text{ mL} \times 50}{0,1004 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 100\% \\ &= 86,29\% \end{aligned}$$

Setelah ditambahkan dengan faktor koreksi NLS standar):

$$= 86,29 + 2,86\%$$

$$= 89,15\%$$

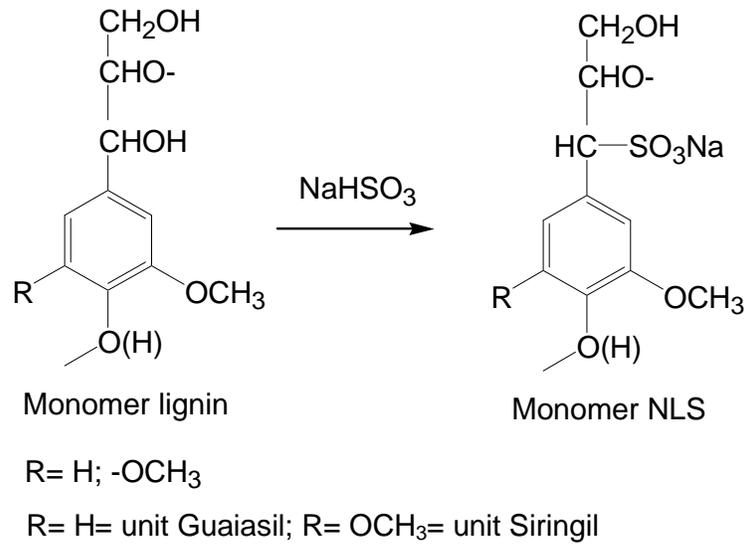
Bobot NLS murni = bobot produk (g) x kemurnian (%)

$$= 6,8529 \text{ g} \times 89,15\%$$

$$= 6,1094 \text{ g}$$

Lampiran 5. Lanjutan

b. Penghitungan rendemen NLS:



Keterangan:

Bobot molekul monomer lignin diasumsikan dari nisbah S/G yang telah diperoleh yaitu 1,5 atau 3/2, dan ditentukan sebagai berikut:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{BM dari unit Siringil} & = & 243 \times 3 = 729 \\
 \text{BM dari unit Guaiasil} & = & 213 \times 2 = 426 \\
 \hline
 \text{BM monomer lignin} & = & 1155 / 5 \\
 & = & 231 \text{ g/mol}
 \end{array}$$

Asumsi yang sama untuk monomer NLS, maka diperoleh BM monomer NLS = 318,05 g/mol .

$$\begin{aligned}
 \text{Mol monomer lignin}_{(\text{teoritis})} &= \frac{\text{bobot lignin (g)}}{\text{BM monomer (g/mol)}} \\
 &= \frac{5,0006 \text{ g}}{231 \text{ g/mol}} = 0,0216 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Lampiran 5. Lanjutan

$$\begin{aligned} \text{mol NLS}_{(\text{teoritis})} &= \text{mol monomer lignin}_{(\text{teoritis})} \\ &= 0,0216 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Bobot NLS}_{(\text{teoritis})} &= \text{mol NLS}_{(\text{teoritis})} \times \text{BM NLS} \\ &= 0,0216 \text{ mol} \times 318,05 \text{ g/mol} \\ &= 6,8699 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rendemen NLS (\%)} &= \frac{\text{bobot NLS}_{(\text{percobaan})} \text{ (g)}}{\text{bobot NLS}_{(\text{teoritis})} \text{ (g)}} \times 100\% \\ &= \frac{6,1094 \text{ g}}{6,8699 \text{ g}} \times 100\% = 88,93\% \end{aligned}$$

c. pH Natrium Lignosulfonat

Sebanyak 1 g natrium lignosulfonat dilarutkan dengan air suling hingga 10 mL dalam gelas piala 25 mL, kemudian ditentukan pH nya alat pH-meter.

d. Gula Pereduksi (Sudarmadji *et al.* 1976)

Sebanyak 3 g contoh dimasukkan ke dalam gelas piala 100 mL. Akuades sebanyak 50 mL ditambahkan dan larutan dipanaskan. Larutan Pb-asetat netral ditambahkan tetes demi tetes sampai tidak terbentuk warna keruh, kemudian larutan dipindahkan ke labu takar 100 mL dan ditambahkan akuades sampai tanda tera. Sebanyak 50 mL larutan ditambah 25 mL larutan CuSO₄ dan 25 mL tartrat alkalis, kemudian campuran dipanaskan sampai terbentuk endapan merah bata. Endapan disaring, dicuci dengan alkohol dan eter. Kadar gula pereduksi ditentukan dengan bantuan Tabel Hammond.

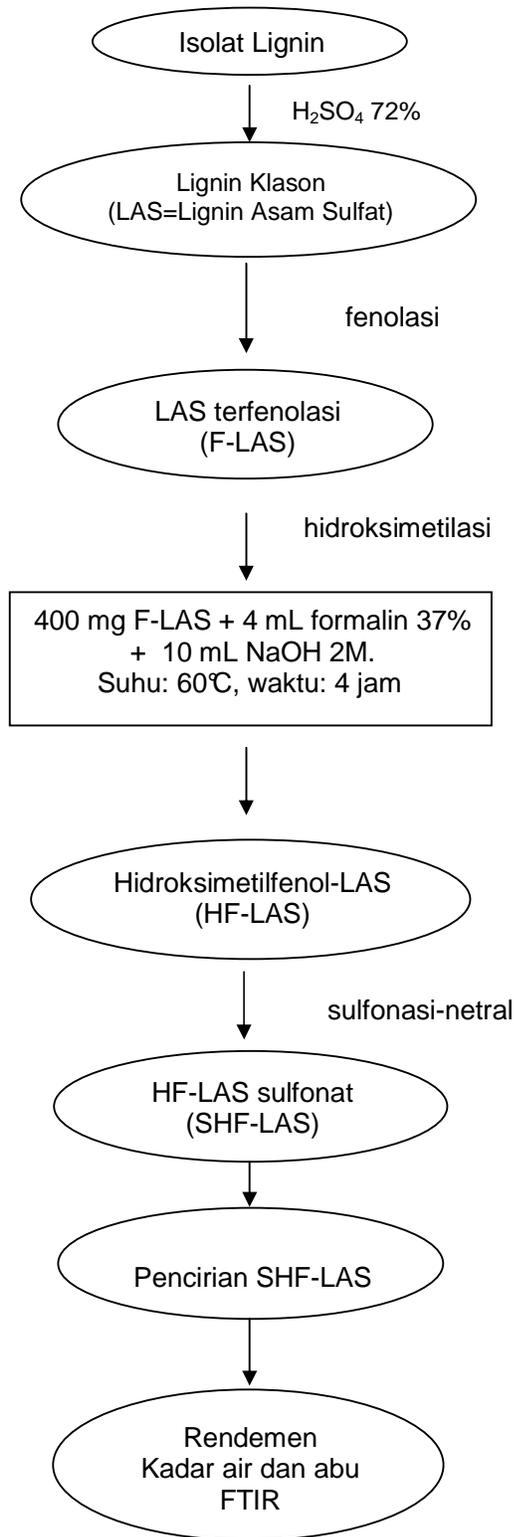
Lampiran 5. Lanjutan

e. Viskositas

Viskometer Ostwald dibersihkan menggunakan akuades dan dibilas dengan larutan NLS 50% (b/v). Sebanyak 20 mL larutan dimasukkan ke dalam alat Ostwald melalui tabung yang tidak ada bolanya. Larutan dihisap dari tabung yang ada bolanya sampai melebihi batas atas. Waktu alir ialah waktu yang dibutuhkan oleh larutan untuk bergerak turun dari batas atas sampai batas bawah. Viskositas ditentukan dengan persamaan:

$$\eta = \frac{hdgr^4 t}{8Vl}$$

Lampiran 6. Bagan alir sintesis SHF-LAS



Lampiran 7. Data kadar air, padatan total, dan bobot jenis lindi hitam

a. Data kadar air dan padatan total lindi hitam kraft

Ulangan	a (g)	b (g)	c (g)	Kadar air (%)	Padatan total (%)
1	5,0007	48,8604	49,8084	81,04	18,96
2	5,0005	51,1671	52,1121	81,10	18,90
3	5,0000	48,4971	49,4411	81,12	18,88
			Rerata	81,09	18,91

Keterangan:

a = bobot contoh

b = bobot cawan kosong

c = bobot cawan + isi

Contoh perhitungan (ulangan 1): $\text{Kadar air (\%)} = \frac{(a - (c - b))}{a} \times 100\%$

$$\begin{aligned} \text{Kadar air (\%)} &= \frac{(5,0007 - (49,8084 - 48,8604))}{5,0007} \times 100\% \\ &= 81,04\% \end{aligned}$$

Contoh perhitungan (ulangan 1) Padatan total (%) = 100 – kadar air (%)
= 100 – 81,04%
= 18,96%

b. Data bobot jenis lindi hitam kraft

Ulangan	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	d_a (g/cm ³)	Bobot jenis (g/cm ³)
1	14,7244	20,1088	20,6923	0,9998	1,11
2	14,7244	20,1086	20,6925	0,9998	1,11
3	14,7244	20,1087	20,6923	0,9998	1,11
			Rerata		1,11

Keterangan:

m_1 = bobot piknometer kosong

m_2 = bobot piknometer + air

m_3 = bobot piknometer + contoh

d_a = densitas air pada 26°C

Contoh perhitungan (ulangan 1): $\text{Bobot jenis} = \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \right) d_a$

$$\begin{aligned} \text{Bobot jenis} &= \left(\frac{20,6923 - 14,7244}{20,1088 - 14,7244} \right) 0,9998 \text{ g/cm}^3 \\ &= 1,11 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Lampiran 8. Data kandungan dan kemurnian lignin kraft

a. Data kandungan lignin kraft berdasarkan padatan total lindi hitam

Ulangan	Volume contoh (ml)	Bobot jenis contoh (g/cm ³)	Bobot contoh (g)	Bobot padatan total (g)	Bobot lignin isolat (g)	% lignin (b/b)
1	200,00	1,11	222	41,9802	19,2059	45,75
2	200,00	1,11	222	41,9802	19,1850	45,70
3	200,00	1,11	222	41,9802	19,2017	45,74
Rerata						45,73

Contoh perhitungan (ulangan 1):

$$\begin{aligned} \% \text{ lignin} &= \frac{\text{bobot lignin isolat}}{\text{kadar padatan total} \times \text{bobot contoh}} \times 100\% \\ &= \frac{19,2059 \text{ (g)}}{41,9802 \text{ (g)}} \times 100\% \\ &= 45,75 \text{ (\% b/b)} \end{aligned}$$

b. Data kemurnian lignin kraft

Ulangan	Bobot lignin (g)	Absorbans	Kemurnian (%)
1	0,0050	0,229	86,04
2	0,0056	0,257	86,25
Rerata			86,15

Contoh perhitungan ulangan 1

$$\begin{aligned} \text{Kemurnian (\%)} &= \frac{100 \times A \times 0,5}{26,1 \times \text{bobot lignin (g)}} - 1,7\% \\ &= \frac{100 \times 0,229 \times 0,5}{26,1 \times 0,005} - 1,7 \\ &= 86,04 \end{aligned}$$

Keterangan perhitungan

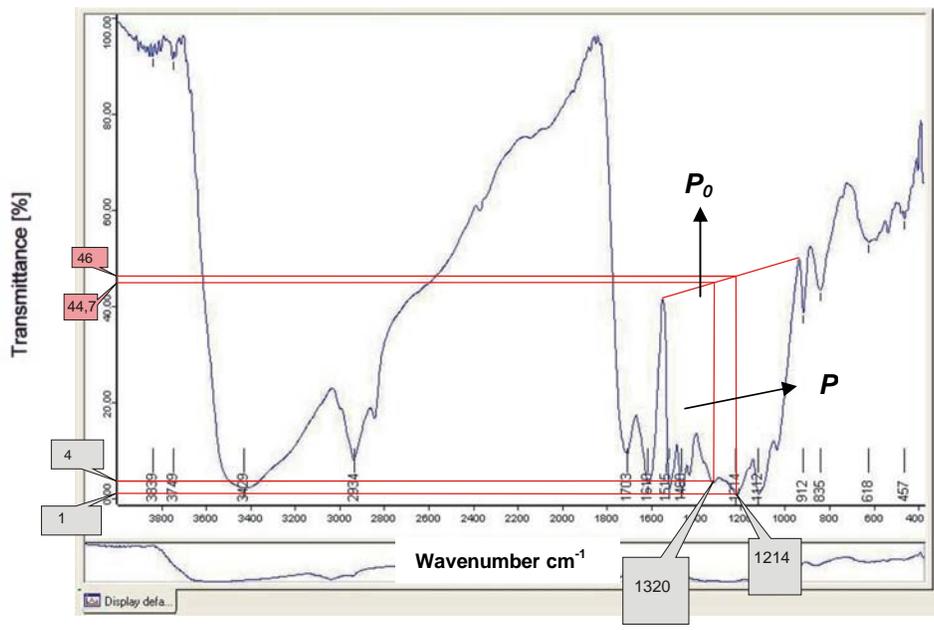
26,1 = absorptivitas lignin standar

1,7 = faktor koreksi contoh lignin (%)

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 9. Penentuan nisbah siringil – guaiasil pada isolat lignin



Gambar penentuan nisbah S/G isolat lignin kraft

Perhitungan nisbah siringil-guaiasil (S/G) isolat lignin kraft:

$$A_{1320} = \log \frac{44,7}{4} = 1,0482$$

$$A_{1214} = \log \frac{46,0}{1} = 1,6627$$

$$\text{Nisbah S/G isolat lignin kraft} = \frac{1,6627}{1,0482} = 1,5$$

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 10. Hasil analisis pengaruh nisbah pereaksi lignin kraft-NaHSO₃ dan pH awal terhadap rendemen NLS.

Nisbah lignin-NaHSO ₃	pH awal			Σy _{i..}
	5	6	7	
1:0,4	51,40	63,77	68,95	
	51,50	63,71	69,35	
Σy _{ij.}	102,9	127,48	138,3	368,68
1:0,5	64,86	74,16	83,62	
	64,76	73,32	84,08	
Σy _{ij.}	129,62	147,48	167,7	448,80
1:0,6	54,69	68,36	75,58	
	53,97	67,94	75,38	
Σy _{ij.}	108,66	136,30	150,96	395,92
Σy _{.j.}	341,18	411,26	456,96	1209,40

Keterangan:

Σy... = jumlah semua data rendemen NLS

Σy_{i..} = jumlah data rendemen NLS pada nisbah ke-i

Σy_{.j.} = jumlah data rendemen NLS pada pH awal ke-j

Σy_{ij.} = jumlah data rendemen NLS pada nisbah ke-i dan pH awal ke-j

a. Model linier: $Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \varepsilon_{ijk}$

Keterangan:

Y_{ijk} = nilai rendemen NLS nisbah lignin-NaHSO₃ ke-i dengan pH awal ke-j dan ulangan ke-k

μ = rata-rata bobot NLS sebenarnya

α_i = pengaruh nisbah lignin-NaHSO₃ ke-i

β_j = pengaruh pH awal ke-j

$\alpha\beta_{ij}$ = interaksi antara nisbah pereaksi ke-i dengan pH awal ke-j, dan ulangan ke-k

ε_{ijk} = pengaruh acak dari nisbah lignin-natrium bisulfit ke-i, pH awal ke-j, dan ulangan ke-k

b. Hipotesis yang diuji

❖ Pengaruh nisbah lignin-NaHSO₃

H₀: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$

H₁: minimal ada satu $\alpha_i \neq 0$, i = 1, 2, 3

❖ Pengaruh pH awal

H₀: $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$

H₁: minimal ada satu $\beta_i \neq 0$, i = 1, 2, 3

❖ Pengaruh interaksi nisbah lignin-NaHSO₃ dengan pH awal

H₀: $\alpha\beta_{ij} = 0$

Lampiran 10. Lanjutan

c. Analisis keragaman variabel respon pengaruh nisbah pereaksi lignin kraft-NaHSO₃ dan pH awal terhadap rendemen NLS.

Sumber Variasi	Dk	JK	KT	F hitung	F _{0,05}	F _{0,01}
Nisbah pereaksi (Ai)	2	495,86	247,93	2431,08**	4,26	8,02
pH awal reaksi (Bj)	2	1133,59	566,80	5558,05**	4,26	8,02
Interaksi(ABij)	4	19,82	4,96	48,59**	3,63	6,42
Galat	9	0,92	0,10			
Total	17	1650,19				

Keterangan: * = Berpengaruh nyata ($\alpha = 0,05$)

** = Berpengaruh nyata ($\alpha = 0,01$)

$$db \text{ Nisbah lignin-NaHSO}_3 = a - 1 = 3 - 1 = 2$$

$$db \text{ pH awal} = b - 1 = 3 - 1 = 2$$

$$db \text{ nisbah vs pH awal} = (a-1)(b-1) = 2 \times 2 = 4$$

$$db \text{ galat} = ab (r-1) = 3 \times 3 (2-1) = 9$$

$$db \text{ total} = abr-1 = (3 \times 3 \times 2) - 1 = 18 - 1 = 17$$

$$F_k = \frac{y_{...}^2}{a \times b \times c} = \frac{1209,40^2}{3 \times 3 \times 2} = 81258,2422$$

$$JKT = (51,40^2 + \dots + 75,38^2) - f_k = 82908,4390 - 81258,2422 = 1650,1968$$

$$JKP = \frac{(102,90^2 + \dots + 150,96^2)}{2} - f_k = 82907,5212 - 81258,2422 = 1649,2792$$

$$JK_{pH \text{ awal}} = \frac{(341,18^2 + 411,26^2 + 456,96^2)}{3 \times 2} - f_k = 82391,8369 - 81258,2422 = 1133,5947$$

$$JK_{\text{nisbah}} = \frac{(368,68^2 + 444,80^2 + 395,92^2)}{3 \times 2} - f_k = 81754,1048 - 81258,2422 = 495,8626$$

$$JK_{\text{nisbah vs pH awal}} = JKP - JK_{\text{nisbah}} - JK_{pH \text{ awal}} = 1649,2792 - 495,8626 - 1133,5947 = 19,8219$$

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 10. Lanjutan

$$JKG = JKT - JKP = 1650,1968 - 1649,2792 = 0,9176$$

$$KT_{pH\ awal} = \frac{JK_{pH\ awal}}{db} = \frac{1133,5947}{2} = 566,7973$$

$$KT_{nisbah} = \frac{JK_{nisbah}}{db} = \frac{495,8626}{2} = 247,9313$$

$$KT_{nisbah\ vs\ pH\ awal} = \frac{JK_{pH\ awal\ vs\ nisbah}}{db} = \frac{19,8219}{4} = 4,9556$$

$$KTG = \frac{JKG}{db} = \frac{0,9176}{9} = 0,1019$$

d. Uji Duncan taraf dalam faktor nisbah pereaksi lignin kraft-NaHSO₃ dan pH awal terhadap rendemen NLS.

$$R_2 = r_{0,05(2,9)} \sqrt{\frac{KTG}{k}}$$

$$= 0,7223$$

$$R_3 = r_{0,05(3,9)} \sqrt{\frac{KTG}{k}}$$

$$= 0,7539$$

Nisbah	Jumlah nilai rendemen
1:0,4	368,68 a
1:0,6	444,80 b
1:0,5	395,92 c

pH awal	Jumlah nilai rendemen
5	341,18 a
6	411,26 b
7	456,96 c

Keterangan: Angka yang diikuti huruf yang sama dalam satu kolom tidak berbeda nyata berdasarkan uji Duncan

Lampiran 10. Lanjutan

e. Hasil Uji Duncan taraf dalam interaksi faktor nisbah pereaksi lignin kraft-NaHSO₃ dan pH awal terhadap rendemen NLS.

Perlakuan	N	Rataan	Kelompok Duncan
A1 B1	2	51,45	I
A1 B2	2	63,74	G
A1 B3	2	69,15	D
A2 B1	2	64,81	F
A2 B2	2	73,74	C
A2 B3	2	83,85	A
A3 B1	2	54,33	H
A3 B2	2	68,15	E
A3 B3	2	75,48	B

Keterangan: Kelompok Duncan dengan huruf yang sama menunjukkan hasil yang tidak berbeda nyata antar taraf perlakuan, sedangkan kelompok Duncan dengan huruf yang berbeda menunjukkan hasil yang berbeda nyata antar taraf perlakuan.

Keterangan:

A1 = Nisbah pereaksi 1 : 0,4

A2 = Nisbah pereaksi 1 : 0,5

A3 = Nisbah pereaksi 1 : 0,6

B1 = pH reaksi awal reaksi sulfonasi 5

B2 = pH reaksi awal reaksi sulfonasi 6

B3 = pH reaksi awal reaksi sulfonasi 7

**Lampiran 11. Hasil analisis pengaruh nisbah pereaksi lignin kraft-
NaHSO₃ dan pH awal terhadap tingkat kemurnian NLS.**

Nisbah lignin – NaHSO ₃	pH awal			Σy _{i..}
	5	6	7	
1:0,4	56,36	69,01	72,56	
	56,30	68,45	73,62	
Σy _{ij.}	112,66	137,41	146,18	396,35
1:0,5	53,78	71,16	83,17	
	53,02	72,56	82,75	
Σy _{ij.}	106,80	143,73	159,92	416,45
1:0,6	60,36	64,03	77,89	
	59,86	64,51	76,63	
Σy _{ij.}	120,22	128,54	154,52	403,28
Σy _{.j.}	339,68	409,73	460,62	1216,08

Keterangan:

Σy... = jumlah semua data kemurnian natrium lignosulfonat

Σy_{i..} = jumlah data kemurnian pada nisbah ke-i

Σy_{.j.} = jumlah data pada pH awal ke-j

Σy_{ij.} = jumlah data kemurnian pada nisbah ke-i dan pH awal ke-j

a. Model leniar: $Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \varepsilon_{ijk}$

Keterangan:

Y_{ijk} = nilai kemurnian nisbah lignin-NaHSO₃ ke-i dengan pH awal ke-j, dan ulangan ke-k

μ = rata-rata kemurnian

α_i = pengaruh nisbah lignin-NaHSO₃ ke-i

β_j = pengaruh pH awal ke-j

$\alpha\beta_{ij}$ = interaksi antara nisbah pereaksi ke-i dengan pH awal ke-j, dan ulangan ke-k

ε_{ijk} = pengaruh acak dari nisbah lignin-NaHSO₃ ke-i, pH awal ke-j, dan ulangan ke-k

b. Hipotesis yang diuji

❖ Pengaruh nisbah lignin-NaHSO₃

H₀: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$

H₁: minimal ada satu $\alpha_i \neq 0$, i = 1, 2, 3

❖ Pengaruh pH awal

H₀: $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$

H₁: minimal ada satu $\beta_i \neq 0$, i = 1, 2, 3

❖ Pengaruh interaksi nisbah lignin-NaHSO₃ dengan pH awal

H₀: $\alpha\beta_{ij} = 0$

Lampiran 11. Lanjutan

c. Analisis keragaman variabel respon pengaruh nisbah pereaksi lignin kraft-NaHSO₃ dan pH awal terhadap tingkat kemurnian NLS

Sumber keragaman	db	JK	KT	F hitung	F _{0,05}	F _{0,01}
Nisbah pereaksi (Ai)	2	34,74	17,37	92,86**	4,26	8,02
pH awal reaksi (Bj)	2	1340,86	670,43	358,29**	4,26	8,02
Interaksi(ABij)	4	166,97	41,74	223,10**	3,63	6,42
Galat	9	1,68	0,18			
Total	17	1544,27				

Keterangan: * = Berpengaruh nyata ($\alpha = 0,05$)

** = Berpengaruh nyata ($\alpha = 0,01$)

$$\text{db nisbah lignin-NaHSO}_3 = a - 1 = 3 - 1 = 2$$

$$\text{db pH awal} = b - 1 = 3 - 1 = 2$$

$$\text{db nisbah vs pH awal} = (a-1)(b-1) = 2 \times 2 = 4$$

$$\text{db galat} = ab(r-1) = 3 \times 3(2-1) = 9$$

$$\text{db total} = abr-1 = (3 \times 3 \times 2) - 1 = 18 - 1 = 17$$

$$F_k = \frac{y^2}{a \times b \times c} = \frac{1216,08^2}{3 \times 3 \times 2} = 82158,3648$$

$$\begin{aligned} \text{JKT} &= (56,36^2 + 56,30^2 + \dots + 76,63^2) - F_k = 83702,6388 - 82158,3648 \\ &= 1544,274 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{JKP} &= \left(\frac{112,66^2 + 137,46^2 + \dots + 154,52^2}{2} \right) - F_k = 83700,9646 - 82158,3648 \\ &= 1542,59 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{JK}_{\text{pH awal}} &= \left(\frac{339,68 + 409,73 + 466,02}{3 \times 2} \right) - F_k = 83499,2333 - 82158,3648 \\ &= 1340,8684 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{JK}_{\text{nisbah}} &= \left(\frac{396,35 + 416,45 + 403,28}{3 \times 2} \right) - F_k = 82193,1139 - 82158,3648 \\ &= 34,7491 \end{aligned}$$

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 11. Lanjutan

$$\begin{aligned} JK_{\text{nisbah vs pH awal}} &= JKP - JK_{\text{pH awal}} - JK_{\text{nisbah}} \\ &= 1542,59 - 1340,8684 - 34,7491 \\ &= 166,9725 \end{aligned}$$

$$JKG = JKT - JKP = 1544,274 - 1542,59 = 1,684$$

$$KT_{\text{pH awal}} = \frac{JK_{\text{pH awal}}}{dB} = \frac{1340,8684}{2} = 670,4342$$

$$KT_{\text{nisbah}} = \frac{JK_{\text{nisbah}}}{2} = \frac{34,7491}{2} = 17,3745$$

$$KT_{\text{nisbah vs pH awal}} = \frac{166,4725}{4} = 41,7431$$

$$KTG = \frac{JKG}{dB} = 0,1871$$

d. Uji Duncan taraf dalam faktor nisbah pereaksi lignin kraft-NaHSO₃ dan pH awal terhadap tingkat kemurnian NLS.

$$R_2 = r_{0,05(2,9)} \sqrt{\frac{KTG}{k}}$$

$$R_2 = 3,20 \sqrt{\frac{0,1871}{2}} = 0,9787$$

$$R_3 = r_{0,05(3,9)} \sqrt{\frac{KTG}{k}}$$

$$R_2 = 3,34 \sqrt{\frac{0,1871}{2}} = 1,0215$$

Nisbah	Jumlah nilai % tingkat kemurnian
1:0,4	396,35 a
1:0,6	416,45 b
1:0,5	403,28 c

pH awal	Jumlah nilai % tingkat kemurnian
5	339,68 a
6	409,73 b
7	466,02 c

Keterangan: Angka yang diikuti huruf yang sama dalam satu kolom tidak berbeda nyata berdasarkan uji Duncan

Lampiran 11. Lanjutan

e. Hasil Uji Duncan taraf dalam interaksi faktor nisbah pereaksi lignin kraft-NaHSO₃ dan pH awal terhadap tingkat kemurnian NLS.

Perlakuan	N	Rataan	Kelompok Duncan
A1B1	2	56,33	G
A1B2	2	68,73	D
A1B3	2	73,09	C
A2B1	2	53,40	H
A2B2	2	71,86	C
A2B3	2	82,96	A
A3B1	2	60,11	F
A3B2	2	64,27	E
A3B3	2	77,26	B

Keterangan: Kelompok Duncan dengan huruf yang sama menunjukkan hasil yang tidak berbeda nyata antar taraf perlakuan, sedangkan kelompok Duncan dengan huruf yang berbeda menunjukkan hasil yang berbeda nyata antar taraf perlakuan.

Keterangan:

A1 = Nisbah pereaksi 1 : 0,4
A2 = Nisbah pereaksi 1 : 0,5
A3 = Nisbah pereaksi 1 : 0,6

B1 = pH reaksi awal reaksi sulfonasi 5
B2 = pH reaksi awal reaksi sulfonasi 6
B3 = pH reaksi awal reaksi sulfonasi 7

Lampiran 12. Pengaruh nisbah pereaksi lignin kraft-NaHSO₃ dan pH awal terhadap pH NLS

Nisbah lignin- NaHSO ₃	pH awal			Σy _{i..}
	5	6	7	
1:0,4	6,93	7,19	7,60	
	6,64	6,65	6,88	
Σy _{ij.}	13,57	13,84	14,48	41,89
1:0,5	6,84	6,61	6,81	
	6,89	6,79	7,03	
Σy _{ij.}	13,73	13,40	13,84	40,97
1:0,6	6,36	7,00	7,00	
	6,79	6,77	7,42	
Σy _{ij.}	13,15	13,77	14,42	41,34
Σy _{.j.}	40,45	41,01	42,74	124,20

Keterangan:

- Σy... = jumlah semua data nilai pH akhir
- Σy_{i..} = jumlah data nilai pH akhir pada nisbah ke-i
- Σy_{.j.} = jumlah data nilai pH akhir pada pH awal ke-j
- Σy_{ij.} = jumlah data nilai pH akhir pada nisbah ke-i dan pH awal ke-j

a. Model linear: $Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \varepsilon_{ijk}$

Keterangan:

- Y_{ijk} = nilai pH akhir nisbah lignin-NaHSO₃ ke-i dengan pH awal ke-j, dan ulangan ke-k
- μ = rata-rata pH akhir
- α_i = pengaruh nisbah lignin- NaHSO₃ ke-i
- β_j = pengaruh pH awal ke-j
- $\alpha\beta_{ij}$ = interaksi antara nisbah pereaksi ke-i dengan pH awal ke-j, dan ulangan ke-k
- ε_{ijk} = pengaruh acak dari nisbah lignin-NaHSO₃ ke-i, pH awal ke-j, dan ulangan ke-k

b. Hipotesis yang diuji

- ❖ Pengaruh nisbah lignin-NaHSO₃
 - H₀: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$
 - H₁: minimal ada satu $\alpha_i \neq 0$, i = 1, 2, 3
- ❖ Pengaruh pH awal
 - H₀: $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$
 - H₁: minimal ada satu $\beta_i \neq 0$, i = 1, 2, 3
- ❖ Pengaruh interaksi nisbah lignin-NaHSO₃ dengan pH awal
 - H₀: $\alpha\beta_{ij} = 0$

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 12. Lanjutan

c. Hasil analisis keragaman variabel respon pengaruh nisbah pereaksi lignin kraft-NaHSO₃ dan pH awal terhadap pH NLS

Sumber keragaman	db	JK	KT	F hitung
Nisbah pereaksi (Ai)	2	0,07	0,0357	3,07
pH awal reaksi (Bj)	2	0,47	0,23	3,07
Interaksi(A Bij)	4	0,19	0,04	0,64
Galat	9	0,69	0,07	
Total	17	1,44		

Dari hasil analisis keragaman, karena F hitung lebih kecil daripada F tabel dapat disimpulkan bahwa pH awal dan nisbah pereaksi tidak berpengaruh terhadap pH akhir NLS.

d. Rekapitulasi hasil ANOVA kajian nisbah lignin – NaHSO₃ dan pH awal

Sumber keragaman	Nilai p hasil ANOVA dari		
	Rendemen NLS	Tingkat kemurnian NLS	pH produk NLS
Nisbah Lignin-NaHSO ₃	0,000*	0,000*	0,096
pH awal sulfonasi	0,000*	0,000*	0,644
Nisbah* pH awal	0,000*	0,000*	0,645

Catatan: - Nilai dalam Tabel merupakan p-value dari ANOVA

- * Signifikan pada $\alpha = 5\%$

Lampiran 13. Hasil analisis percobaan matriks ordo dua proses sulfonasi lignin membentuk NLS dari pengaruh nisbah pereaksi, pH awal reaksi, dan suhu reaksi dengan desain percobaan 2³

a. Rekapitulasi data nilai rendemen NLS (%).

Run	Nisbah Pereaksi	Suhu	pH	Rendemen (%)
1	0,4	85	6	50,35
2	0,6	85	6	45,64
3	0,4	105	6	57,05
4	0,6	105	6	40,60
5	0,4	85	8	49,78
6	0,6	85	8	58,45
7	0,4	105	8	57,58
8	0,6	105	8	61,08
9	0,5	95	7	85,88
10	0,5	95	7	88,05
11	0,5	95	7	83,29
12	0,5	95	7	88,93
13	0,5	95	7	80,51
14	0,5	95	7	87,85
15	0,332	95	7	54,06
16	0,668	95	7	59,05
17	0,5	78,2	7	49,85
18	0,5	111,8	7	51,80
19	0,5	95	5,32	56,87
20	0,5	95	7,68	53,35

b. Hasil analisis ragam matriks ordo dua optimasi proses sulfonasi lignin terhadap rendemen NLS.

Regresi	DK	JK	R-Kuadrat	Nilai F	Pr>F
Linear	3	160,541488	0,0327	6,25	0,0116
Kuadratik	3	4480,467974	0,9124	174,44	<0,0001
Crossproduct	3	184,218737	0,0375	7,17	0,0075
Total Model	9	4825,228199	0,9826	62,62	<0,0001

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 13. Lanjutan

c. Hasil uji penyimpangan model ordo dua dari pengaruh nisbah pereaksi, pH dan suhu reaksi, terhadap rendemen NLS

Residual	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
Lack of Fit	5	32,278097	6,455619	0,61	0,7025
Pure Error	5	53,338483	10,667697		
Total Error	10	85,616581	8,561658		

d. Hasil analisis nilai estimasi, standar deviasi, dan nilai t ordo dua terhadap rendemen NLS

Parameter	DK	Estimasi	Standard error	Nilai t	Pr > F
Intersep	1	85,741671	1,193386	17,85	<0,0001
x1	1	3,048940	0,791738	3,85	0,0032
x2	1	1,125320	0,791738	1,42	0,1856
x3	1	-1,091695	0,791738	-1,38	0,1980
x1*x1	1	-10,254474	0,770633	-13,31	<0,0001
x2*x1	1	1,096250	1,034508	1,06	0,3142
X2*x2	1	-12,279836	0,770633	-15,93	<0,0001
x3*x1	1	4,166250	1,034508	4,03	0,0024
x3*x2	1	-2,113750	1,034508	-2,04	0,0683
x3*x3	1	-10,765233	0,770633	-13,97	<0,0001

Lampiran 14. Data gula pereduksi, kadar air, kadar abu, viskositas dan bobot jenis NLS

a. Gula pereduksi NLS

Ulangan	Bobot contoh (g)	Bobot Cu ₂ O (g)	Bobot gula pereduksi (g)	Kadar gula pereduksi (%)
1	1,0032	0,0255	0,0459	4,57
2	1,0025	0,0261	0,0472	4,70
3	1,0011	0,0262	0,0465	4,64
			rerata	4,64

Lampiran 15. Lanjutan

$$\begin{aligned} \text{Contoh perhitungan (ulangan 1)} &= \frac{\text{bobot gula pereduksi (gram)}}{\text{bobot contoh (gram)}} \times 100\% \\ &= \frac{0,0459 \text{ gram}}{1,0032 \text{ gram}} \times 100\% \\ &= 4,57\% \end{aligned}$$

b. Kadar air NLS

Ulangan	A (g)	B (g)	kadar air (%)
1	1,0034	0,9530	4,68
2	1,0063	0,9591	4,69
3	1,0001	0,9543	4,58
		rerata	4,65

Keterangan:

A= bobot contoh mula-mula

B= bobot contoh kering

$$\begin{aligned} \text{Contoh perhitungan (ulangan 1): Kadar air} &= \frac{A - B}{A} \times 100\% \\ \text{Kadar air} &= \frac{(1,0034 - 0,9530)}{1,0034} \times 100\% \\ \text{Kadar air} &= 4,68\% \end{aligned}$$

c. Kadar abu NLS

Ulangan	A (g)	B (g)	kadar abu (%)
1	1,0067	0,1989	20,72
2	1,0026	0,2018	21,11
3	1,0013	0,2002	20,96
		rerata	20,93

Keterangan:

A= bobot cuplikan

B = bobot abu

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 14. Lanjutan

Contoh perhitungan (ulangan 1):

$$\begin{aligned} \text{Kadar abu} &= \frac{\text{massa abu}}{(1 - \text{kadar air})\text{massa cuplikan}} \times 100\% \\ &= \frac{0.1989}{(1 - 0.046)1.0067} \times 100\% \\ &= 20,93\% \end{aligned}$$

d. Viskositas NLS

Ulangan	Viskositas (cps)
1	1064
2	1067
3	1070
rerata	1067

Nilai viskositas diperoleh dari persamaan

$$\eta = \frac{Pr^4t}{8Vl} = \frac{hdgr^4t}{8Vl}$$

Keterangan: η = viskositas (poise)

P = tekanan alir (dyne cm⁻²)

h = tinggi cairan (cm)

d = massa jenis (gr/cm³)

g = percepatan gravitasi (980 cm/det²)

r = jari-jari kapiler (cm)

t = waktu alir (detik)

l = panjang pipa kapiler (cm)

Lampiran 14. Lanjutan

e. Bobot jenis NLS

Ulangan	m ₁ (gram)	m ₂ (gram)	m ₃ (gram)	d _a (g/cm ₃)	Bobot jenis (g/cm ₃)
1	10,0227	19,8248	13,3727	0,9998	0,3723
2	10,0231	19,8310	13,3816	0,9998	0,3729
3	10,0225	19,8255	13,3722	0,9998	0,3722
				rerata	0,3725

Keterangan:

m₁ = bobot piknometer kosong

m₂ = bobot piknometer + air

m₃ = bobot piknometer + contoh

d_a = bobot jenis air pada suhu 26°

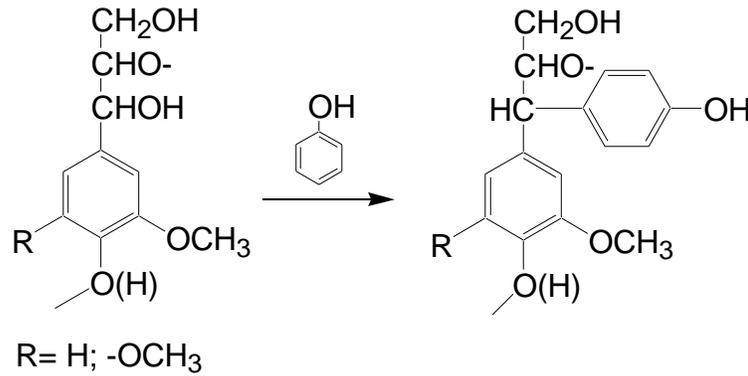
Contoh perhitungan (ulangan 1):

$$\begin{aligned}
 \text{Bobot jenis NLS} &= \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \right) d_a \\
 &= \left(\frac{13,3727 - 10,0227}{19,8248 - 10,0227} \right) 0,9998 \text{ g/cm}^3 \\
 &= 0,3723 \text{ g/cm}^3
 \end{aligned}$$

Lampiran 15. Penentuan rendemen SHF-LAS

Perhitungan rendemen SHF-LAS, dimulai dengan menghitung rendemen senyawa antaranya yaitu F-LAS dan HF-LAS.

I. Perhitungan rendemen F-LAS



$$\begin{aligned} \text{LAS} & \qquad \qquad \qquad \text{F-LAS} \\ \text{mol LAS} & = \frac{1,0005 \text{ g}}{231 \text{ g mol}^{-1}} \end{aligned}$$

$$= 4,3312 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{mol F-LAS} = \text{mol LAS} = 4,3312 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Bobot F-LAS}_{(\text{teoritis})} & = 4,3312 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 307 \text{ g/mol} \\ & = 1,3297 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Bobot F-LAS}_{(\text{percobaan})} \text{ dengan kadar } 6,2\% = 1,2889 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Bobot F-LAS}_{(\text{percobaan})} \text{ setelah dikoreksi kadar air} & = 1,2889 - 0,0799 \\ & = 1,209 \text{ g} \end{aligned}$$

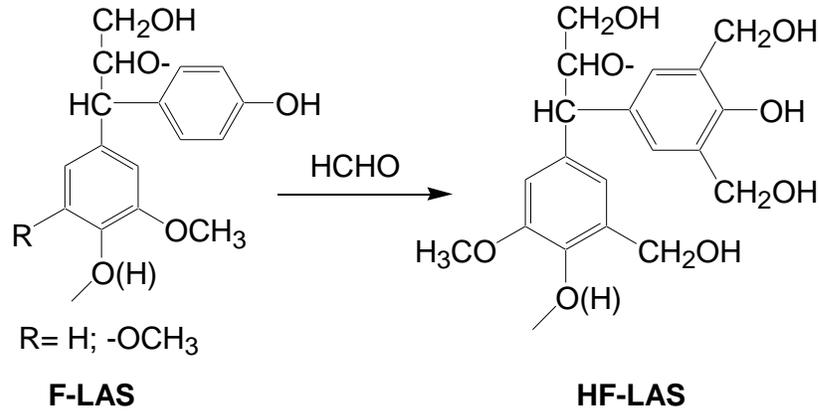
$$\begin{aligned} \text{Rendemen F-LAS} & = \frac{\text{bobot F-LAS}_{(\text{percobaan})}}{\text{bobot F-LAS}_{(\text{teoritis})}} \times 100\% \\ & = \frac{1,209 \text{ g}}{1,3297 \text{ g}} \times 100\% \\ & = 90,92\% \end{aligned}$$

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 15. Lanjutan

II. Perhitungan rendemen HF-LAS



BM monomer F-LAS= 307g/mol

BM monomer HF-LAS= 376,6 g/mol

Keterangan:

Asumsi BM monomer F-LAS, HF-LAS dan SHF-LAS sama dengan cara asumsi penentuan rendemen NLS (Lampiran 5 b).

$$\text{mol F-LAS} = \frac{0,4015 \text{ g}}{307 \text{ g mol}^{-1}} = 1,3078 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{mol HF-LAS} &= \text{mol F-LAS} \\ &= 1,3078 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Bobot HF-LAS}_{(\text{teoritis})} &= 1,3078 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 376,6 \text{ g/mol} \\ &= 0,4925 \text{ g} \end{aligned}$$

Bobot HF-LAS_(percobaan) dengan kadar 6,5% = 0,5047 g

Bobot HF-LAS_(percobaan) setelah dikoreksi kadar air = 0,5047 – 0,0328
= 0,4719 g

$$\text{Rendemen HF-LAS} = \frac{\text{bobot HF-LAS}_{(\text{percobaan})}}{\text{bobot HF-LAS}_{(\text{teoritis})}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,4719 \text{ g}}{0,4925 \text{ g}} \times 100\%$$

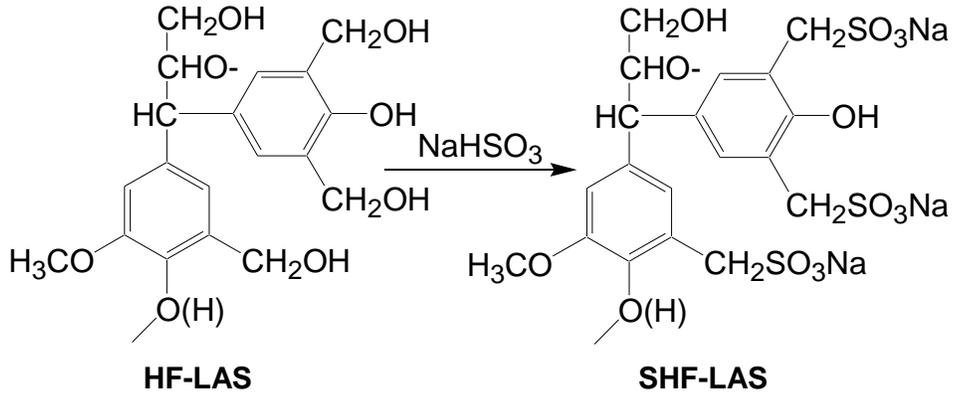
$$= 95,82\%$$

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
- b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 15. Lanjutan

III. Rendemen SHF-LAS



BM monomer HF-LAS
= 376,6 g/mol

BM monomer SHF-LAS
= 585,52g/mol

$$\text{mol HF-LAS} = \frac{0,1021 \text{ g}}{376,6 \text{ g mol}^{-1}} = 2,711 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{mol SHF-LAS} = \text{mol HF-LAS} = 2,711 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Bobot SHF-LAS}_{(\text{teoritis})} = 2,711 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 585,52 \text{ g/mol} = 0,1587 \text{ g}$$

$$\text{Bobot SHF-LAS}_{(\text{percobaan})} \text{ dengan kadar air } 5,7\% = 0,1518 \text{ g}$$

$$\text{Bobot SHF-LAS}_{(\text{percobaan})} \text{ setelah dikoreksi kadar air} = 0,1518 - 0,0086526 = 0,1431 \text{ g}$$

$$\text{Rendemen SHF-LAS} = \frac{\text{bobot SHF-LAS}_{(\text{percobaan})}}{\text{bobot SHF-LAS}_{(\text{teoritis})}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,1431 \text{ g}}{0,1587 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 90,17\%$$

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Lampiran 15. Lanjutan

Rendemen SHF-LAS secara keseluruhan adalah:

$$\text{SHF-LAS} = \text{rendemen (F-LAS} \times \text{HF-LAS} \times \text{SHF-LAS)}$$

$$\begin{aligned} \text{SHF-LAS} &= 90,92\% \times 95,82\% \times 90,17\% \\ &= 78,55\% \end{aligned}$$

Lampiran 16. Data kadar air dan abu SHF-LAS

a. Kadar air SHF-LAS

Ulangan	A (g)	B (g)	Kadar Air (%)
I	0,5005	0,4678	6,53
II	0,5007	0,4763	4,87
		rerata	5,7

Keterangan:

A = bobot contoh sebelum pengeringan

B = bobot contoh setelah pengeringan

b. Kadar abu SHF-LAS

Ulangan	C (g)	D (g)	Kadar Abu (%)
I	0,5013	0,1003	20,01
II	0,5007	0,0974	19,45
		rerata	19,73

Keterangan:

C = bobot contoh

D = bobot abu

Lampiran 17. Data hubungan antara pengaruh dosis senyawa lignosulfonat terhadap persentase nilai alir pasta gipsum

a. Data pengaruh dosis 0 – 0,2% (b/b) SHF-LAS terhadap persentase nilai alir pasta gipsum

Dosis (b/b)	Φ final				Nilai alir (%)
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	Rerata	
0	98,15	97,41	99,06	98,21	96,42
0,05	132,56	133,55	133,13	133,08	166,16
0,1	146,44	147,29	147,82	147,18	194,36
0,15	147,14	148,03	146,92	147,36	194,72
0,2	147,15	146,92	147,94	147,34	194,68

Contoh perhitungan pada dosis 0,1 (b/b):

$$\% \text{ Nilai alir} = \frac{\Phi_{final} - \Phi_{in}}{\Phi_{in}} \times 100$$

Keterangan:

$$\phi_{final} = 147,18 \text{ mm}$$

$$\phi_{in} = 50 \text{ mm}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Nilai alir} &= \frac{147,18 - 50}{50} \times 100 \\ &= 194,36 \end{aligned}$$

b. Data pengaruh dosis 0 – 0,2% (b/b) NLS Kraft terhadap persentase nilai alir pasta gipsum

Dosis (b/b)	Φ final				Nilai alir (%)
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	Rerata	
0	98,15	97,41	99,06	98,21	96,42
0,05	107,93	109,11	107,26	108,1	116,2
0,1	114,24	115,35	115,86	115,15	130,30
0,15	114,41	116,01	115,81	115,41	130,82
0,2	114,91	115,54	113,91	114,79	129,58

Lampiran 17. Lanjutan

c. Data pengaruh dosis 0 – 0,2% (b/b) NLS *Aldrich* terhadap persentase nilai alir pasta gipsum

Dosis (b/b)	Φ final				Nilai alir (%)
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	Rerata	
0	98,15	97,41	99,06	98,21	96,42
0,05	110,22	111,02	109,10	110,11	120,22
0,1	118,74	118,04	117,50	118,09	136,18
0,15	117,06	117,72	118,87	117,88	135,76
0,2	117,35	118,46	118,99	118,27	136,54

Lampiran 18. Data % nilai alir dari kemampuan pendispersi dari senyawa contoh pada dosis 0,1% (b/b).

Senyawa contoh	Φ final				Nilai alir (%)
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	Rerata	
Blanko	98,15	97,41	99,06	98,21	96,42
SHF-LAS	146,44	147,29	147,82	147,18	194,36
NLS Kraft	114,24	115,35	115,86	115,15	130,30
NLS <i>Ald</i>	118,74	118,04	117,50	118,09	136,18
NLS Kom	109,91	110,06	110,59	110,19	120,38
CLS Kom	111,94	112,52	111,65	112,04	124,08
SNF	147,96	148,83	147,58	148,12	196,24

Keterangan:

NLS *Ald* = natrium lignosulfonat *Aldrich*

NLS Kom = natrium lignosulfonat komersial

Lampiran 19. Hasil uji Tukey terhadap kemampuan senyawa lignosulfonat sebagai pendispersi pada gipsum

Perlakuan	N	Rataan	Kelompok Tukey
SNF	3	196,24	A
SHF-LAS	3	194,36	A
NLS <i>Ald</i>	3	136,18	B
NLS Kraft	3	130,29	C
CLS Kom	3	124,07	D
NLS Kom	3	120,37	E
Blanko	3	96,41	F

Keterangan: Huruf yang sama tidak berbeda nyata berdasarkan uji Tukey

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.