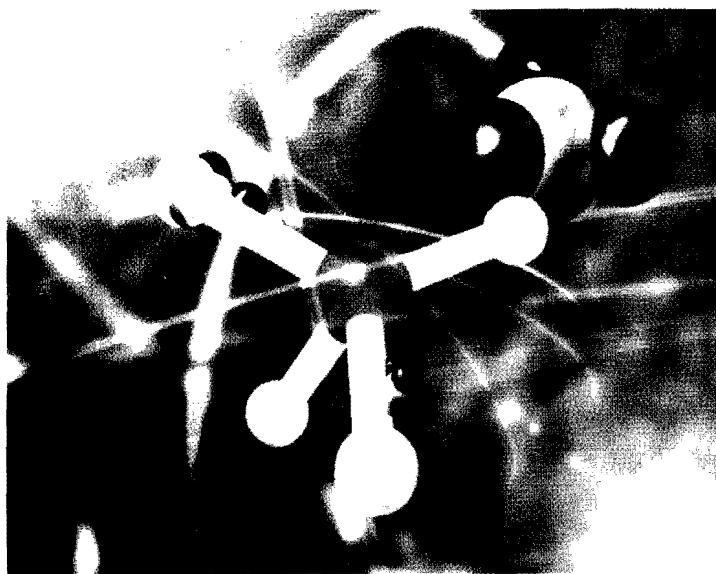


Volume 1 No. 2

Maret 2008

Jurnal

Riset Kimia



DEWAN REDAKSI

Editorial board

Editor in Chief: Prof. Dr. Sanusi Ibrahim
Associate Editor: Dr. Safni

Advisory Board

Prof. Dr. Theresia Sita Kusuma (Computational Chemistry)
Prof. Dr. Hazli Nurdin (Organic Chemistry)
Prof. Sumaryati Syukur, Ph.D (Biochemistry)
Prof. Dr. Hamzar Suyani (Analytical Chemistry)
Prof. Dr. Novesar Jamarun (Material Chemistry)
Prof. Dr. Emriadi (Electrochemistry)
Dr. Hermansyah Aziz (Photochemistry)
Ali Amran, Ph.D (Colloid Chemistry)
Dr. Syukri Arif (Inorganic Chemistry)

Consulting Editor

Prof. Dr. Yunazar Manjang (Andalas University, Indonesia)
Prof. Dr. Toyohide Takeuchi (Gifu University, Japan)
Prof. Kwang-Pill Lee (Kyungpook National University, Korea)
Prof. Dr. Wan Ahmad Kamil (University Sains Malaysia)

Editorial Office

Managing Editor: Syafrizayanti, M.Si., Dr. Syukri Darajat
Finance: Zaharasm Kahar, M.Si.
Circulation: Yeni Stiadi, M.S.

Diterbitkan oleh:

Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Andalas bekerja sama dengan
Himpunan Kimia Indonesia cabang Sumatera Barat

Alamat Redaksi:

Jurusan Kimia FMIPA
Kampus Unand Limau Manis Padang 25163
Telp./Fax. +62-751-71681
E-mail: skmunand@yahoo.com

DAFTAR ISI

	Halaman
Perubahan Beberapa Sifat Fisis dan Kimia Pasta Gambir Selama Penyimpanan <i>Anwar Kasim, Yoli Sub'han dan Netty Sri Indeswari</i>	102
Pencirian dan Uji Aktivitas Katalitik Zeolit Alam Teraktivasi <i>Charlena, Henny Purwaningsih dan Tina Rosdiana</i>	107
Characteristic of Apoptosis and Expression of Genes-Related Apoptosis (<i>c-myc</i> , <i>c-erb</i> and <i>c-fos</i> Oncogene) in HeLa Cell Lines after Exposure by Neem (<i>Azadirachta indica A.Juss</i>) <i>Dessy Arisanty, Zolkapli Eshak, Fauziah Othman, Asmah Rahmat, Abdah M. D. Akim, Nurmawaty, Suhaida M. Jalil</i>	116
Identifikasi Polyol Berbasis Minyak Nabati: Minyak Jarak dan Minyak Kedelai Sebagai Prepolymer untuk Polyurethane <i>Flora Elvistia Firdaus</i>	126
Studi Pengaruh Perbandingan Reaktan Lignin NaHSO_3 dan pH terhadap Natrium Lignosulfonat (NaLS) <i>Gustini Syahbirin, Ani Suryani, Tesar Dzikrulloh</i>	133
Kandungan Nikotin dalam Asap Rokok Pasif Cigaret Non Filter Terkenal di Indonesia <i>Ikhwan Resmala Sudji dan Mustanir</i>	140
<i>In Vitro</i> Antiangiogenesis Activity of Standardized Extracts of <i>Piper sarmentosum</i> Roxb <i>Khalid Hussain, Zhari Ismail, Amirin Sadikun, Pazilah Ibrahim, Amin Malik</i>	146
Mempelajari Struktur dan Sifat Nano Logam Tembaga Menggunakan Program PM3 <i>Mulyati Sukma, Theresia Sita Kusuma dan Syukri Arief</i>	151
Pengaruh Suhu dan Waktu Aktivasi Terhadap Kapasitas Adsorpsi Kokas Minyak Bumi <i>Rayandra Asyhar dan Nofrizal Jon</i>	157
Degradasi Zat Warna Sudan I Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2 -Anatase <i>Safni, Umiati Loekman, Fitra Febrianti, Maizatisna, Tadao Sakai</i>	163
Development Model for Removal Total Iron in "Gambut Water" for Drinking Water <i>Sutrisno, Elizabeth Tjahjadarmawan and Fifi</i>	170
Seng Oksida (ZnO) Sebagai Fotokatalis pada Proses Degradasi Senyawa Biru Metilen <i>Syukri Darajat, Hermansyah Aziz dan Admin Alif</i>	179

- Pembuatan Asap Cair dari Limbah Kayu Suren (*Toona sureni*), Sabut Kelapa dan Tempurung Kelapa (*Cocos nucifera* Linn) 187
Yefrida, Yani Kasuma Putri, Richi Silvianti, Novita Lucia, Refilda, Indrawati
- Rubraxhantone dari *Garcinia forbesii* KING. dan Bioaktivitasnya 192
Yohannes Alen, Novi Safitri, Dachriyanus, A. Manaf Ali, N. H. Ladjis dan M. V. Sargent

STUDI PENGARUH PERBANDINGAN REAKTAN LIGNIN NaHSO_3 DAN pH TERHADAP NATRIUM LIGNOSULFONAT (NaLS)

Gustini Syahbirin¹, Ani Suryani², Tesar Dzikrulloh¹

¹Departemen Kimia FMIPA Institut Pertanian Bogor

²Teknologi Industri Pertanian, Institut Pertanian Bogor

ABSTRACT

Lignin was isolated from waste black liquor of soda pulping process. Sulfonation of soda lignin produced Sodium Lignosulfonate (NaLS) which can be used as dispersants, and concrete admixtures. In this research, sulfonation was carried out towards lignin with ratio of lignin- NaHSO_3 of 1.0:0.4; 1.0:0.5; and 1.0:0.6, and initial pH of 5.00; 6.00; 7.00. Parameters observed were purity, final pH, and yield of NaLS. The upsurge of initial pH increased the final pH and NaLS yield, but decreased its purity. The upsurge of ratio of lignin- NaHSO_3 increased NaLS yield and decreased its purity, but did not affect the final pH of NaLS. The chosen optimum condition was on pH of 6.00 and ratio of lignin- NaHSO_3 of 1.0:0.6. Characterization of functional group using FTIR, and purity of NaLS using UV-Visible Absorption Spectrophotometer.

Keywords: *soda lignin, sulfonation of lignin, sodium lignosulfonate*

PENDAHULUAN

Lignosulfonat (LS) adalah lignin yang mengandung gugus sulfonat, sehingga larut dalam air. Penggunaan lignosulfonat sangat beragam, diantaranya sebagai bahan tambahan (*admixture*) pada semen dan beton, sebagai penstabil tanah dalam industri pengeboran minyak, pendispersi warna pada industri tekstil, emulsifier dalam pembuatan pelumas, bahan perekat untuk papan gipsum, hingga sebagai bahan aditif untuk media kultur^[1].

Sifat larut air yang dimiliki lignosulfonat membuatnya banyak digunakan juga sebagai bahan untuk membantu proses pengadukan dalam *cement mill*, dan membuat konstruksi bangunan menjadi lebih kokoh karena lignosulfonat juga bersifat sebagai bahan pengikat (*binding agent*) yang sangat baik^[2]. Lignosulfonat digunakan sebagai *admixtures* (bahan tambahan kimia) pada campuran semen dengan adanya sifat pendispersi dan aktivitas permukaan yang dimilikinya^[3].

Salah satu bahan baku yang dapat digunakan pada proses pembuatan lignosulfonat adalah lignin. Lignin merupakan polimer alami yang terdiri dari gabungan unit-unit fenilpropana.

Lignin adalah salah satu komponen utama di dalam tumbuhan yang terdapat dalam dinding sel tumbuh-tumbuhan. Lignin bersama selulosa menyebabkan kekakuan dan kokohan batang tumbuh-tumbuhan^[4,5].

Limbah industri pulp dan kertas juga dapat dimanfaatkan pada proses pembuatan lignosulfonat. Lignin merupakan komponen utama pada limbah lindi hitam (*black liquor*) yang dihasilkan oleh limbah pabrik pulp melalui proses kimia pada proses produksinya.

Kandungan lignin pada lindi hitam dapat mencapai 12,0 - 37,5%. Lindi hitam bila tidak didaur ulang merupakan salah satu sumber pencemaran lingkungan yang potensial, disebabkan oleh adanya beberapa senyawa kimia, seperti metil merkaptan, dan hidrogen sulfida yang bersifat racun. Di samping dapat mengurangi masalah pencemaran yang diakibatkan oleh lindi hitam pabrik pulp, kandungan lignin yang cukup besar ini sangat potensial untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku pada proses pembuatan lignosulfonat^[4,5,6].

Indonesia Pulp & Paper Industry memprediksikan bahwa dari 32 pabrik pulp dan kertas yang ada di Indonesia menghasilkan

kapasitas produksi pulp sampai dengan tahun 2005 bisa mencapai 7,6 juta ton^[7]. Hasil studi di lapangan diketahui bahwa dari produksi 250 ton pulp per hari, diperoleh lindi hitam sebanyak 120 ton per hari atau 43.800 ton per tahun (48%). Selama ini pabrik pulp dan kertas di Indonesia memanfaatkan limbah lindi hitam sebagai bahan bakar untuk menghasilkan energi selama proses *pulping*.

Lignin tidak larut dalam air, larutan asam dan larutan hidrokarbon. Lignin dapat disulfonasi dengan sulfit atau bisulfit menghasilkan garam lignosulfonat (LS) (*sulfonate lignin*).

Proses sulfonasi pada lignin bertujuan untuk mengubah sifat hidrofilitas dari lignin yang tidak larut dalam air dengan memasukkan gugus sulfonat yang lebih polar dari gugus hidroksil, sehingga akan meningkatkan sifat hidrofilitasnya dan menjadikan lignosulfonat larut dalam air. Pemilihan proses sulfonasi tergantung pada banyak faktor, diantaranya yaitu nisbah reaktan, suhu reaksi, waktu atau lama reaksi, pH^[8,9].

Sulfonasi lignin dengan pereaksi natrium sulfit (Na_2SO_3) ataupun dengan natrium bisulfit (NaHSO_3) telah dilakukan^[10]. Natrium bisulfit memiliki keunggulan yaitu produk yang dihasilkan berwarna lebih cerah, mudah diaplikasikan pada skala produk kecil dan dapat digunakan secara *batch* proses. Reaksi sulfonasi dilakukan 4 - 8 jam, pada tekanan atmosfer dengan suhu sekitar 80 - 100°C, atau pada tekanan yang lebih tinggi dengan suhu sekitar 120 - 140°C, dan proses berlangsung pada pH 6,30 - 7,00.

Sulfonasi lignin yang berasal dari lindi hitam industri pulp berbahan baku *esparto* (sejenis rumput) juga telah dilakukan^[11]. Lignin dari lignin = 3,00 - 4,00 direaksikan dengan campuran sulfit dan formaldehida dengan rasio (0,6 : 0,8), suhu sulfonasi 130 - 160°C, pada pH = 7,00 - 9,00; selama waktu 3 - 6 jam. Konsentrasi sulfit yang digunakan berkisar dari 10 - 50% dari berat lignin.

Sulfonasi lignin yang disolasi dari tandan kelapa sawit telah diteliti sebelumnya^[12]. Kondisi sulfonasi yang dilakukan pada pH 5,00 dan suhu 100°C.

Sulfonasi dilakukan terhadap 1 g lignin dengan 37% natrium bisulfit selama 4 jam.

Dalam penelitian ini dikaji pengaruh nisbah reaktan lignin-natrium bisulfit (NaHSO_3) dan pH pada produk natrium lignosulfonat (NaLS).

METODOLOGI

Proses isolasi lignin mengacu pada metode yang dikembangkan sebelumnya^[13] yaitu lindi hitam terlebih dahulu disaring menggunakan kertas saring, kemudian sebanyak 200 mL filtrat dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ligninnya diendapkan dengan titrasi H_2SO_4 20%.

Sulfonasi lignin modifikasidilakukan dengan cara lignin dicampur dengan NaHSO_3 dengan nisbah reaktan (1,0:0,4; 1,0:0,5; dan 1,0:0,6), kemudian disuspensikan dalam 150 mL air^[11,12,14]. Nilai pH campuran adalah 5,00; 6,00; dan 7,00 dengan penambahan NaOH.

Rancangan percobaan yang digunakan dalam penelitian adalah Rancangan Acak Lengkap Faktorial dengan dua faktor perlakuan, yaitu tiga taraf nisbah reaktan lignin- NaHSO_3 α yaitu 1,0:0,4 (α_1); 1,0:0,5 (α_2), dan 1,0:0,6 (α_3), serta tiga taraf pH β yaitu pH 5,00 (β_1), pH 6,00 (β_2), dan pH 7,00 (β_3)^[15]. Model rancangan percobaan penelitian adalah sebagai berikut:

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

- Y_{ijk} = nilai kemurnian nisbah lignin- NaHSO_3 ke- i dengan pH awal ke- j , dan ulangan ke- k
- α_i = pengaruh nisbah lignin- NaHSO_3 ke- i
- β_j = pengaruh pH awal ke- j
- $\alpha\beta_{ij}$ = interaksi antara nisbah reaktan ke- i dengan pH awal ke- j , dan ulangan ke- k
- ε_{ijk} = pengaruh acak dari nisbah lignin- NaHSO_3 ke- i , pH awal ke- j , dan ulangan ke- k
- $\alpha\beta_{ij}$ = interaksi antara nisbah reaktan ke- i dengan pH ke- j
- ε_{ijk} = galat dari nisbah reaktan ke- i , pH awal ke- j dan ulangan ke- k

Pencirian lignin dan NaLS menggunakan FTIR, dan penentuan kemurnian NaLS^[6].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kemurnian NaLS

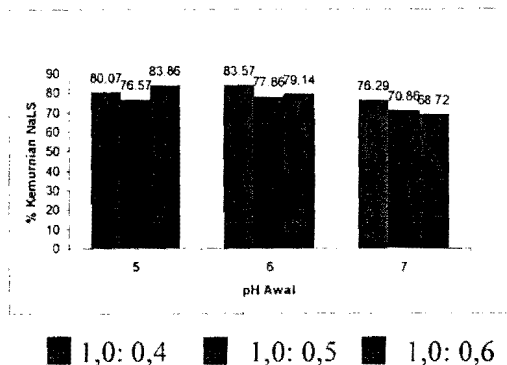
Hasil analisis keragaman dengan selang kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$) menunjukkan bahwa nisbah reaktan lignin-NaHSO₃ dan pH awal berbeda nyata terhadap kemurnian yang dihasilkan. Kemurnian yang paling tinggi didapat pada pH awal 5,00 dan nisbah 1,0:0,6 (Gambar 1). Hal ini dikarenakan reaksi sulfonasi pada pH awal 5,00 berlangsung lebih sempurna jika dibandingkan pH awal 6,00 dan 7,00. Masuknya gugus nukleofilik akan lebih mudah dalam keadaan asam karena mudahnya pembentukan karbokation^[17]. Reaksi sulfonasi lebih cepat terjadi pada pH yang rendah^[4].

Rendemen NaLS

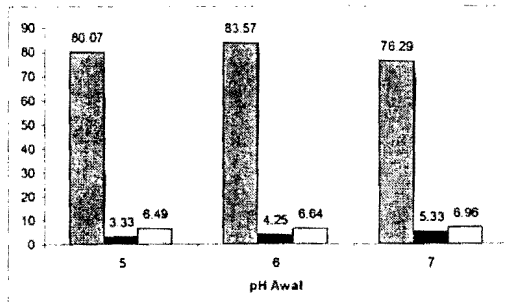
Rendemen NaLS adalah persentase perbandingan bobot NaLS yang dihasilkan terhadap bobot lignin awal. Hasil analisis keragaman dengan selang kepercayaan 95% ($\alpha=0,05$) menunjukkan bahwa pH awal dan nisbah reaktan lignin-NaHSO₃ berpengaruh nyata terhadap rendemen NaLS yang dihasilkan.

Rendemen NaLS paling besar diperoleh pada pH awal 7 dan nisbah reaktan 1,0:0,6 (Gambar 2 C), akan tetapi mempunyai kemurnian yang relatif rendah (68,72%). Rendemen yang bertambah, diperkirakan karena semakin tinggi pH maka kelarutan lignin semakin tinggi, sehingga memperbesar luas permukaan lignin yang selanjutnya akan memperbesar peluang terjadinya tumbukan antar molekul.

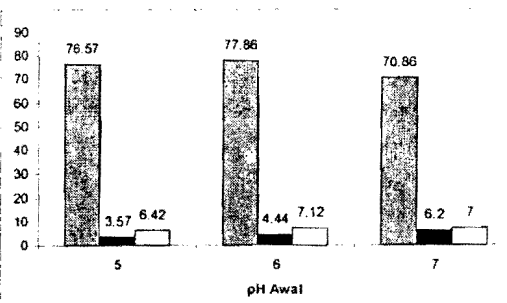
Demikian juga dengan pengaruh nisbah reaktan (1,0:0,6). Semakin tinggi konsentrasi NaHSO₃ akan meningkatkan persen rendemen sodium lignosulfonat. Hal ini dikarenakan frekuensi terjadinya tumbukan antar pereaksi semakin baik dan sempurna^[17]. Sementara kemurnian yang relatif rendah pada pH awal 7,00 dan nisbah reaktan 1,0:0,6, dimungkinkan karena masih tersisanya NaHSO₃ sebagai pereaksi pembatas pada produk NaLS.



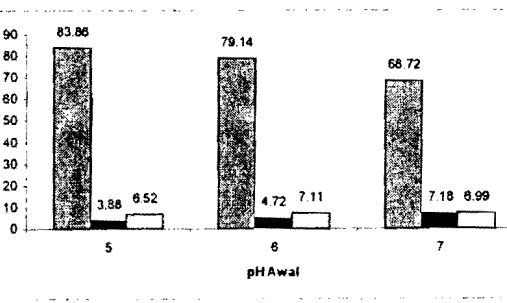
Gambar 1. Kemurnian NaLS pada berbagai nisbah lignin-NaHSO₃ (1,0:0,4; 1,0:0,5; dan 1,0:0,6).



A (nisbah lignin-NaHSO₃ ;1:0.4)



B (nisbah lignin-NaHSO₃ ;1:0.5)



C (nisbah lignin-NaHSO₃ ;1:0.6)

■ % Kemurnian NaLS □ pH NaLS
■ Rendemen NaLS

Gambar 2. Persen Kemurnian, Rendemen NaLS pada berbagai nisbah lignin NaHSO₃ (A= 1,0:0,4; B= 1,0:0,5; C= 1,0:0,6), dan pH NaLS.

Nilai pH NaLS

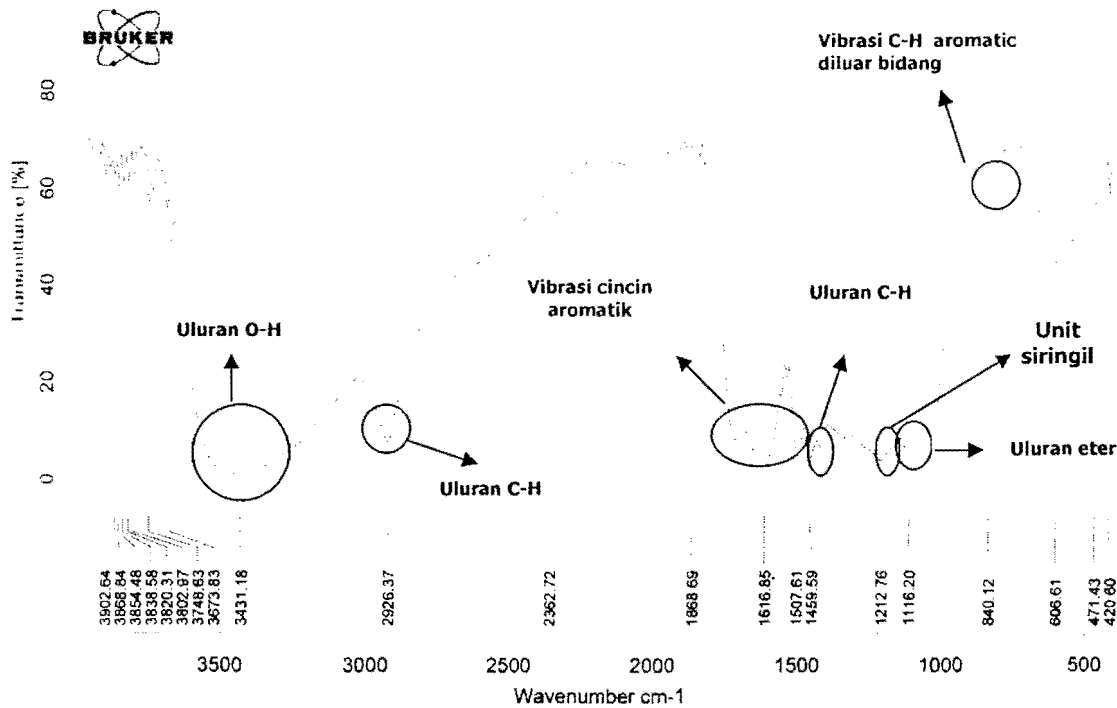
Pengukuran pH bertujuan untuk mengetahui derajat keasaman NaLS yang dihasilkan. Hasil analisis keragaman dengan selang kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$) menunjukkan bahwa nisbah reaktan lignin-NaHSO₃ tidak berbeda nyata terhadap pH akhir NaLS. Hasil uji Duncan menunjukkan bahwa pH awal 6,00 dan 7,00 tidak berbeda nyata terhadap pH akhir yang dihasilkan. Akan tetapi keduanya berbeda nyata dibandingkan pH awal 5,00. Terlihat pada Gambar 2 (A, B, C), jika pH awal reaksi sulfonasi 5,00 menghasilkan pH NaLS berkisar 5,42 – 6,52 lebih rendah dari pH awal 6,00; 7,00 dengan nilai pH NaLS berkisar 6,64 – 7,12. Hal tersebut disebabkan banyaknya gugus sulfonat yang tersubstitusi pada pH awal 5,00. Semakin banyak terbentuknya gugus sulfonat maka keasaman semakin tinggi^[18].

Tabel 1 adalah hasil karakterisasi NaLS dibandingkan dengan NaLS (WTL) *Wesco Technologies, Ltd.* Nilai (%) gula pereduksi, kadar abu, kadar air, viskositas dan bobot jenis adalah dari nilai NaLS pada kondisi optimum. Berdasarkan kemurnian, rendemen dan

pH NaLS dan karakterisasi NaLS (Tabel 1), maka dipilih kondisi optimum sulfonasi lignin soda pada pH awal 6,00 dan nisbah lignin-NaHSO₃ 1,0:0,6. Pada kondisi ini, diperoleh kemurnian (79,14%), rendemen (4,72) dan pH 7,11.

Pencirian Gugus Fungsi pada Lignin

Spektrum FTIR lignin soda disajikan pada Gambar 3, dan nilai serapan ditampilkan pada Tabel 2. Pita serapan pada bilangan gelombang 3431,18 cm⁻¹ menunjukkan uluran O-H, pita serapan pada bilangan gelombang 2926,37 cm⁻¹ dan 1459,59 cm⁻¹ menunjukkan uluran C-H dari gugus metil. Dua pita serapan pada bilangan gelombang 1616,85 cm⁻¹ dan 1507,61 cm⁻¹ merupakan karakteristik dari cincin aromatik dan pita serapan pada 1116,20 cm⁻¹ menunjukkan uluran eter. Pita serapan pada 840,12 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C-H aromatik di luar bidang, sedangkan pita serapan yang khas pada bilangan gelombang 1212,76 cm⁻¹ menunjukkan adanya guaiasil (Gambar 4)^[19]. Guaiasil merupakan salah satu zat penyusun lignin^[20].



Gambar 3. Spektrum FTIR Lignin

200 NaLS = 1,0:0,4

Tabel 1. Karakteristik Produk NaLS^[16]

Parameter	Nilai	Nilai*
NaLS (%)	68,72-83,86	80,00
Gula pereduksi (%)	4,53	7,00
Kadar abu (%)	20,26	22
Kadar air (%)	4,65	< 6,00
pH (10% larutan)	6,42-7,11	7,00
Viskositas (cps)	1067	1000
Bobot jenis (g/cm ³)	1,3536	1,2764

Tabel 2. Pencirian Gugus Fungsi Lignin

Bilangan gelombang lignin hasil isolasi (cm ⁻¹)	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) ^[19]	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) ^[21]	Gugus fungsi
3431,18	3424	3433	Uluran O-H
2926,37	2930	2940-2930	Uluran C-H gugus metil
1616,85	1605	1610	Vibrasi cincin aromatik
1507,61	1513	1516	Vibrasi cincin aromatik
1459,59	-	1464	Uluran C-H gugus metil
1212,76	1211	1275-1037	Ciri lignin guaiasil
1116,20	-	1117	Uluran eter
840	-	840-830	Vibrasi C-H aromatik di luar bidang

Pencirian Gugus Fungsi pada NaLS

Spektrum FTIR NaLS, yaitu hasil sulfonasi lignin soda disajikan pada Gambar 4. Nilai serapan ditampilkan pada Tabel 3. Adanya pita serapan yang terjadi pada daerah 1121,31 cm⁻¹ (vibrasi gugus sulfonat), 1038,01 cm⁻¹ (rentangan S=O simetri), 994,98 cm⁻¹ (rentangan S-O), serta 619,64 cm⁻¹ (uluran C-S), menunjukkan bahwa lignin telah tersulfonasi menjadi natrium lignosulfonat. Serapan ini tidak terlihat pada spektrum lignin.

KESIMPULAN

Reaksi sulfonasi terhadap lignin oleh NaHSO₃ menghasilkan NaLS dengan kemurnian 68,72 - 83,86%, pH (10% larutan) 6,42-7,11, dan rendemen 68,36-144,43%. Kenaikan pH awal meningkatkan pH akhir dan rendemen NaLS,

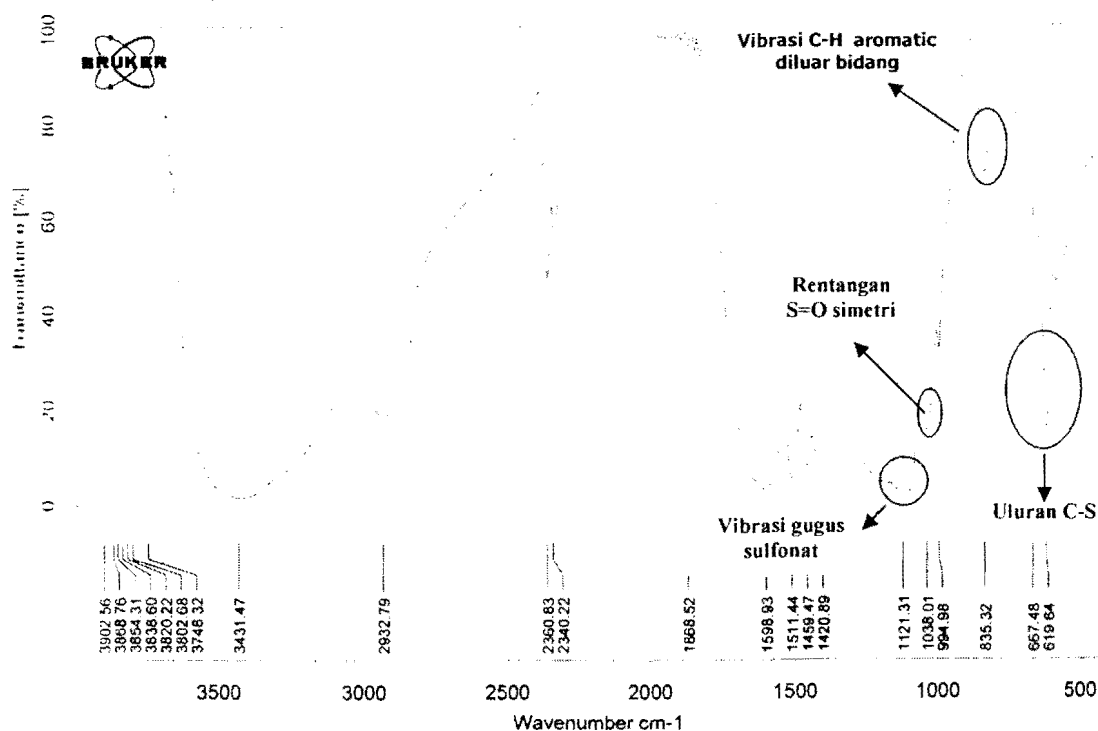
tetapi menurunkan kemurniannya. Kenaikan nisbah lignin-NaHSO₃ meningkatkan rendemen dan menurunkan kemurnian, tetapi tidak berpengaruh pada pH akhir NaLS. Kondisi optimum reaksi sulfonasi lignin yang dipilih adalah pada pH awal 6,00 dan nisbah lignin-NaHSO₃ 1,0:0,6. Reaksi sulfonasi telah berlangsung. Hal ini dapat dilihat dari adanya pita serapan yang terjadi pada daerah 1121,31 cm⁻¹ (vibrasi gugus sulfonat), 1038,01 cm⁻¹ (rentangan S=O simetri), 994,98 cm⁻¹ (rentangan S-O), serta 619,64 cm⁻¹ (uluran C-S).

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah membiayai jalannya penelitian ini.

Tabel 3. Pencirian Gugus Fungsi NaLS

Bilangan gelombang NaLS hasil sintesis (cm ⁻¹)	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) ^[21]	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) ^[12]	Gugus fungsi
3431,47	3433	3466	Uluran O-H
2932,79	2940-2930	2921-2851	Uluran C-H gugus metil
1598,93	1610	1595	Vibrasi cincin aromatik
1511,44	1516	1508	Vibrasi cincin aromatik
1459,47	1464	1463	Uluran C-H gugus metil
1121,31		1230-1120	Vibrasi gugus sulfonat
1038,01		1035	Rentangan S=O simetri
994,98		994,40; 667,48	Rentangan S-O
835	840-830		Vibrasi C-H aromatik di luar bidang
619,64	620	528	Uluran C-S



Gambar 4. Spektrum FTIR NaLS

DAFTAR PUSTAKA

Bergulak, J. D., Lebo, S. E., 2000, Commercial use of lignin-based materials. Glasser, W.G., Northey, R.A., Schultz, J. (Eds.), Lignin: Historical, Biological,

and Materials Perspectives. Washington: Oxford University Press, 304-320.
 2. Flider, F. J., 2001, Commercial considerations and markets for naturally derived biodegradable surfactants, *Inform.*, 12(12): 1161- 1164.

H
 es metil
 aromatik
 aromatik
 us metil
 hasil
 er
 atik di luar

Kenaikan
 ringkatkan
 nan, tetapi
 hir NaLS.
 lignin yang
 dan nisbah
 fenasi telah
 dari adanya
 rah 1121,31
 1038,01 cm⁻¹
 994,98 cm⁻¹
 uluran C-

kan kepada
 an Tinggi
 l yang telah

3. Mullick, A. K., 1997, Use of lignin-based products in concrete. In: Chandra, S. (Ed.), *Waste Materials Used in Concrete*, New Jersey: Noyes publications, 352-429.
4. Fengel, D., Wegener, G., 1995, *Kayu: Kimia, Ultrastruktur, dan Reaksi-Reaksi*, Sastrohamidjojo, H, penerjemah; Yogyakarta: UGM Pr. Terjemahan dari: *Wood: Chemistry, Ultrastructure, and Reactions*.
5. Sjostrom, E., 1993, *Kimia Kayu, Dasar-Dasar dan Penggunaannya*. Ed ke-2. Sastrohamidjojo H, penerjemah; Yogyakarta: UGM pr. Terjemahan dari: *Wood Chemistry, Fundamentals, and Applications*.
6. Brongers, M. P. H., Mierzwa, A. J., 2005, *Pulp and Paper*, CC Technologies Laboratories, In., Dublin, Ohio, www.corrosioncost.com, 14/9/2005.
7. *Indonesia Pulp & Paper Industry, 2005, Directory 2005 Indonesia Pulp & Paper Industry Directory*.
8. Foster, N. C., 1996, Sulfonation and Sulfation Processes, In: *Soap and Detergents: A Theoretical and Practical Review*, Spitz L (Ed), Illinois: AOCS Press.
9. 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.
10. Dilling, P., 1986, penemu; Westvaco Corporation, 20 Mei 1986, Low electrolyte sodium lignosulfonates, US patent 4.590.262.
11. 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.
12. Syahmani, 2000, Isolasi, Sulfonasi dan Asetilasi Lignin dari Tandan Kosong Sawit dan Studi Pengaruhnya Terhadap Proses Pelarutan Urea, Tesis, Program Pascasarjana, Institut Teknologi Bandung.
13. Kim, H., Hill, M. K., Fricke, A. L., 1987, Preparation of Kraft Lignin From Black Liquor, *Tappi Journal*, 12: 112-115.
14. Dilling, P., *et al.*, Penemu; United State Patent. 9 Jan 1990, Production of Lignosulphonate Additives, 4: 892 588.
15. Matjik, A. A., Sumertajaya, I. M., 2002, Perancangan Percobaan dengan Aplikasi SAS dan Minitab Jilid I. Bogor: IPB Press.
16. [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> 12/9/2005
17. Sykes, P., 1989, Penuntun Mekanisme Reaksi Kimia Organik. Ed ke-2. Hartono *et al.*, penerjemah; Jakarta: PT Gramedia pr. Terjemahan dari: *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*.
18. Rivai, M., 2004, Kajian Pengaruh Nisbah Reaktan H_2SO_4 dan Lama Reaksi Terhadap Kinerja Surfaktan Metil Ester Sulfonat yang Dihasilkan., Tesis, Bogor: Program Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor.
19. Santoso, A., 2003, Sintesis dan Pencirian Resin Lignin Resorsinol Formaldehida untuk Perekat Kayu Lamina., Disertasi. Program Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor.
20. Lin, S. Y., Dence, C. W., 1992, *Methods in Lignin Chemistry*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
21. Ibrahim, M. N., Chuah, S.B., Wan Rosli, W. D., 2004, Characterization of Lignin Precipitated from Soda Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibers By Various Mineral Acid, *AJSTD.*, 21:57-67.