

TESIS - TK 185401

STUDI PEMBUATAN PULP DARI BAHAN
NON-WOOD MENGGUNAKAN METODE
KRAFT PULPING DENGAN DELIGNIFIKASI
OKSIGEN

Aria Darmawan
0221 1750 012 002

DOSEN PEMBIMBING
Hikmatun Ni'mah, ST., MSc., Ph.D
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

DEPARTMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2020



TESIS - TK 185401

**STUDI PEMBUATAN PULP DARI BAHAN
NON-WOOD MENGGUNAKAN METODE
KRAFT PULPING DENGAN DELIGNIFIKASI
OKSIGEN**

Aria Darmawan
0221 1750 012 002

DOSEN PEMBIMBING
Hikmatun Ni'mah, ST., MSc., Ph.D
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

DEPARTMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2020

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Teknik (MT)

di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:
ARIA DARMAWAN
NRP: 02211750012002

Tanggal Ujian: 8 Januari 2020
Periode Wisuda: Maret 2020

Disetujui oleh:
Pembimbing:

1. Hikmatun Ni'mah, S.T, M.Sc, Ph.D
NIP. 198410102009122006



2. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
NIP. 195004281979031002

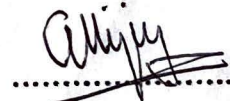


Penguji:

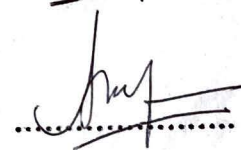
1. Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.Sc
NIP. 195108041974121001



2. Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M.Eng
NIP. 196605231991021001



3. Firman Kurniawansyah, S.T, M.Eng, Sc, Ph.D
197705292003121002



Kepala Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem



Dr. Eng Widiyastuti, S.T, M.T
NIP. 197503062002122002

STUDI PEMBUATAN PULP DARI BAHAN *NON-WOOD* MENGUNAKAN METODE *KRAFT PULPING* DENGAN DELIGNIFIKASI OKSIGEN

Nama Mahasiswa : Aria Darmawan
NRP : 02211750012002
Dosen Pembimbing: Hikmatun Ni'mah, ST., MSc., Ph.D
Co-Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

ABSTRAK

Kraft pulping dan delignifikasi oksigen merupakan proses pengolahan bahan *wood* dan *non-wood* menjadi pulp yang menghasilkan pulp dengan kadar lignin yang rendah. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari proses delignifikasi oksigen pada kayu *Eucalyptus pellita*, serat pisang abaka (*Musa textilis*), dan batang singkong gajah (*Manihot esculenta Crant*) pada *kraft pulping* terhadap kualitas pulp (*kappa number*, viskositas, dan kecerahan) dan limbah cair. Penelitian ini terdiri dari dua tahap. Tahap pertama diawali dengan membuat pulp menggunakan metode *kraft pulping*, chip dan serat dimasukkan digester dan ditambahkan *white liquor* yang berperan untuk memisahkan dan melarutkan lignin yang terikat bersama serat-serat dan kayu. Tahap kedua adalah dilakukan penurunan *kappa number* dan lignin dengan proses delignifikasi oksigen. Proses oksigen delignifikasi ini dilakukan dalam reaktor *batch* dimana digunakan *alkali charge* dengan suhu operasi 85°C, Waktu reaksi adalah 20, 40, 60, 80 dan 100 menit. Pulp yang dihasilkan dari *kraft pulping* dan delignifikasi oksigen dilakukan uji karakteristik. Uji karakteristik meliputi *kappa number*, viskositas dan kecerahan. Air pada proses pencucian kemudian dianalisa dengan *Biochemical Oxygen Demand* (BOD) dan *Chemical Oxygen Demand* (COD). Kondisi terbaik pada penelitian ini didasarkan pada penurunan *kappa number* ≤ 50% dan viskositas sesuai standar ≥ 816 mL/g. Untuk *Eucalyptus pellita* terbaik pada waktu reaksi 40 menit dengan *kappa number* akhir 8,62. Untuk *Manihot esculenta Crantz* terbaik pada waktu reaksi 100 menit dengan *kappa number* akhir 16,49 dan *Musa textilis* terbaik pada waktu reaksi 60 menit dengan *kappa number* akhir 6,24. Kinetika reaksi pada proses delignifikasi diperoleh persamaan laju penurunan lignin:

$$-\frac{dK}{dt} = 80,85 e^{\frac{34,237}{RT}} [OH^-]^{0,839} [P_{O_2}]^{0,725} K^{1,7}$$

Keywords: *kraft pulping*, delignifikasi oksigen, limbah cair, *non-wood*

STUDY OF PULP MAKING FROM NON-WOOD MATERIAL USING KRAFT PULPING METHOD WITH OXYGEN DELIGNIFICATION

Student Name : Aria Darmawan
Student ID : 02211750012002
Supervisor : Hikmatun Ni'mah, ST., MSc., Ph.D
Co-Supervisor : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

ABSTRACT

Kraft pulping and oxygen delignification are the processes of processing wood and non-wood material into pulp which produces pulp with low lignin content. The purpose of this study was to learn the oxygen delignification process in *Eucalyptus pellita* wood, abaca banana fiber (*Musa textilis*), and elephant cassava stems (*Manihot esculenta Crant*) in the kraft pulping on pulp quality (kappa number, viscosity, and brightness) and liquid waste. This research consists of two stages. The first step begins with making pulp using the kraft pulping method, chips and fibers are added to the digester and white liquor is added which acts to separate and dissolve the lignin bound with the fibers and wood. The second step is to reduce the kappa number and lignin by oxygen delignification. This oxygen delignification process is carried out in a batch reactor where an alkali charge is used with an operating temperature of 85°C, the reaction time is 20, 40, 60, 80 and 100 minutes. Pulp produced from kraft pulping and oxygen delignification were tested for characteristics. Characteristic tests include kappa number, viscosity and brightness. Water in the washing process is then analyzed with Biochemical Oxygen Demand (BOD) and Chemical Oxygen Demand (COD). The best conditions in this study were based on a decrease in kappa number $\leq 50\%$ and viscosity according to the standard ≥ 816 mL/g. For *Eucalyptus pellita* the best reaction time is 40 minutes with the final kappa number 8.62. For the best *Manihot esculenta Crantz* at the reaction time of 100 minutes with the final kappa number 16.49 and *Musa textilis* the best at the reaction time of 60 minutes with the final kappa number 6.24. The kinetics of the reaction in the delignification process are obtained by the equation of the lignin reduction rate:

$$-\frac{dK}{dt} = 80,85 e^{\frac{34,237}{RT}} [OH^-]^{0,839} [P_{O_2}]^{0,725} K^{1,7}$$

Keywords: kraft pulping, oxygen delignification, wastewater, non-wood

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah memberikan kekuatan sehingga kami dapat melaksanakan penelitian yang berjudul **Studi Pembuatan Pulp Dari Bahan Non-Wood Menggunakan Metode Kraft Pulping Dengan Delignifikasi Oksigen** dan menyelesaikan laporan ini tepat pada waktunya. Penulisan Tesis ini merupakan syarat kelulusan bagi mahasiswa tahap Magister di Departmen Teknik Kimia FTIRS-ITS Surabaya.

Selama penyusunan laporan ini, kami banyak sekali mendapat bimbingan, dorongan, serta bantuan dari banyak pihak. Untuk itu, kami ingin mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Ibu Hikmatun Ni'mah, ST., MSc., Ph.D., selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan bimbingan intensif, masukan dan saran selama pengerjaan tesis.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA., selaku Dosen Pembimbing dan Kepala Laboratorium Teknik Reaksi Kimia yang telah memberikan bimbingan intensif, masukan dan saran selama pengerjaan tesis.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.Sc, Bapak Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M. Eng dan Bapak Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc., Ph.D. selaku tim dosen penguji yang telah memberikan saran selama proses ujian sehingga penulis dapat menyusun buku tesis ini.
4. Ibu Dr. Eng Widiyastuti, S.T, M.T., selaku Kepala Departmen Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.
5. Bapak Dr. Tantular Nurtono, ST. M.Eng, selaku Kepala Program Studi PascaSarjana Teknik Kimia-ITS Surabaya
6. Bapak Ibu Dosen pengajar serta seluruh karyawan Departemen Teknik Kimia.
7. Orangtua dan saudara atas doa, perhatian, dukungan dan kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.

8. Bapak Bambang Irawan selaku rekan group riset laboratorium yang telah memberi bantuan dan kerjasamanya
9. Teman-teman seperjuangan Laboratorium Teknik Reaksi Kimia yang selalu memberikan dukungan, kritik dan saran yang membangun.
10. Teman-teman pascasarjana 2017/2018 yang telah membantu dan memberikan support kepada penulis
11. Semua pihak yang telah membantu dalam proses penelitian dan penyusunan laporan ini.

Semoga segala kebaikan dan keikhlasan yang telah diberikan mendapat balasan dari Allah SWT. Penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Akhir kata semoga tesis ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat untuk sekarang dan masa mendatang. Penulis menyadari dalam penulisan tesis ini banyak terdapat kekurangan, sehingga saran dan kritik yang membangun dari pembaca sangat diperlukan

Surabaya, Februari 2020

Penyusun

DAFTAR ISI

| | Halaman |
|---|---------|
| Halaman Judul | |
| Lembar Pengesahan | i |
| ABSTRAK | ii |
| ABSTRACT | iii |
| KATA PENGANTAR | iv |
| DAFTAR ISI..... | vi |
| DAFTAR TABEL..... | ix |
| DAFTAR GAMBAR | x |
| BAB 1 PENDAHULUAN | |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Perumusan Masalah..... | 5 |
| 1.3 Batasan Masalah | 5 |
| 1.4 Tujuan Penelitian..... | 5 |
| 1.5 Manfaat Penelitian..... | 6 |
| BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA | |
| 2.1 Pulp..... | 7 |
| 2.2 Bahan Baku Pulp..... | 7 |
| 2.3 Syarat Tanaman Bahan Baku Pembuat Pulp..... | 7 |
| 2.4 Bahan Nonwood | 10 |
| 2.5 Eucalyptus pellita | 11 |
| 2.6 Manihot esculenta crantz..... | 13 |
| 2.7 Musa Textilis..... | 15 |
| 2.8 Komponen Kimia Kayu | 16 |
| 2.8.1 Selulosa..... | 16 |
| 2.8.2 Hemiselulosa..... | 17 |
| 2.8.3 Lignin..... | 18 |
| 2.9 Proses Pulping | 19 |
| 2.10 Proses Kraft | 19 |
| 2.11 Delignifikasi | 22 |

| | | |
|--------------|--|----|
| | 2.11.1 Oksigen Delignifikasi | 22 |
| | 2.11.2 Dasar Kimia delignifikasi oksigen | 23 |
| | 2.12 Kondisi proses | 24 |
| | 2.12.1 Pulp consistency | 25 |
| | 2.12.2 Alkali Charge..... | 26 |
| | 2.12.3 Tekanan Oksigen | 26 |
| | 2.12.4 Suhu dan Waktu | 26 |
| | 2.13 Studi kinetika delignifikasi oksigen | 27 |
| | 2.14 Studi Hasil Penelitian Sebelumnya..... | 30 |
| BAB 3 | METODOLOGI PENELITIAN | |
| | 3.1 Prinsip Dasar Penelitian | 35 |
| | 3.2 Bahan Penelitian..... | 36 |
| | 3.3 Peralatan yang digunakan..... | 37 |
| | 3.4 Variabel Penelitian | 38 |
| | 3.5 Prosedur Penelitian..... | 39 |
| | 3.6 Teknik Analisa dan Pengolahan Data | 41 |
| | 3.7 Diagram Alir Penelitian | 43 |
| | 3.7.1 Preparasi Bahan Baku | 43 |
| | 3.7.2 Cooking kraft | 44 |
| | 3.7.3 Delignifikasi Oksigen..... | 45 |
| | 3.8 Kondisi operasi untuk studi kinetika..... | 46 |
| BAB 4 | HASIL DAN PEMBAHASAN | |
| | 4.1 Kraft process | 47 |
| | 4.2 Delignifikasi oksigen | 50 |
| | 4.2.1 Analisa <i>Brightness</i> pada Delignifikasi Oksigen..... | 54 |
| | 4.2.2 Analisa Kandungan lignin dalam pulp..... | 56 |
| | 4.2.3 Analisis Kandungan COD dan BOD pada Limbah..... | 57 |
| | 4.2.4 Kinetika Delignifikasi Oksigen Manihot esculenta Crantz | 58 |
| BAB 5 | KESIMPULAN DAN SARAN | |
| | 5.1 Kesimpulan..... | 67 |
| | 5.2 Saran | 68 |

| | |
|----------------------|----|
| DAFTAR PUSTAKA | 69 |
| LAMPIRAN A | 77 |
| LAMPIRAN B | 84 |
| LAMPIRAN C | 87 |
| LAMPIRAN D | 92 |
| BIODATA PENULIS | |

DAFTAR TABEL

| | |
|--|----|
| Tabel 2.1 Persyaratan sifat kayu untuk bahan baku pulp..... | 8 |
| Tabel 2.2 Klasifikasi panjang serat menurut Internatinal Association Of Wood Anatomy (IAWA) | 8 |
| Tabel 2.3 Komponen kimia kayu daun lebar (hardwood) dan kayu daun jarum (softwood) | 9 |
| Tabel 2.4 Perbandingan komposisi kimia nonwood dan wood | 10 |
| Tabel 2.5 Rangkuman dari persamaan <i>power law</i> | 27 |
| Tabel 3.1 <i>Cooking Conditions</i> | 40 |
| Tabel.3.2 Parameter analisa pulp hasil delignifikasi oksigen dan referensi | 41 |
| Tabel 3.3 Typical conditions in the oxygen | 41 |
| Tabel 3.4 Kondisi operasi untuk studi kinetika..... | 46 |
| Tabel 4.1 Karakterisasi dari <i>kraft pulp</i> dan perbandingan dengan material lain | 48 |
| Tabel 4.2 Beberapa sifat pulp kraft sebelum dan sesudah delignifikasi oksigen | 51 |
| Tabel 4.3 Nilai Konstanta dari Berbagai Eksperimen..... | 59 |
| Tabel 4.4 Perbandingan Hasil Persamaan Kinetika | 63 |

DAFTAR GAMBAR

| | |
|---|----|
| Gambar 2.1 Eucalyptus pellita | 13 |
| Gambar 2.2 Singkong gajah (Manihot esculenta crantz) | 14 |
| Gambar 2.3 Pisang Abaka..... | 15 |
| Gambar 2.4 Struktur Selulosa | 16 |
| Gambar 2.5 Struktur hemiselulosa..... | 17 |
| Gambar 2.6 Struktur lignin | 19 |
| Gambar 2.7 <i>Kraft pulping process conventional</i> | 21 |
| Gambar 2.8 Reaksi antara oksigen dan struktur fenolik di lignin..... | 24 |
| Gambar 2.9 <i>Flowsheet of oxygen delignification stage</i> | 25 |
| Gambar 3.1 Skema Alur Penelitian..... | 36 |
| Gambar 3.2 Digester Haato 6 chambers | 37 |
| Gambar 3.3 Posisi Chamber dalam Digester tampak samping | 38 |
| Gambar 3.4 Screen somerville | 38 |
| Gambar 3.5 Diagram alir preparasi Preparasi Bahan Baku | 43 |
| Gambar 3.6 Diagram alir cooking kraft | 44 |
| Gambar 3.7 Diagram alir delignifikasi oksigen | 45 |
| Gambar 4.1 Pengaruh waktu reaksi terhadap derajat polimerisasi pada delignifikasi oksigen..... | 52 |
| Gambar 4.2 Pengaruh waktu reaksi terhadap <i>brightness</i> pada delignifikasi oksigen | 55 |
| Gambar 4.3 Pengaruh Nilai Kappa Number terhadap kadar lignin (%) dalam pulp..... | 56 |
| Gambar 4.4 Pengaruh waktu reaksi terhadap COD dan BOD pada delignifikasi oksigen | 57 |
| Gambar 4.5 $\ln(kq)$ vs $\ln[OH^-]$ pada 85°C dan tekanan oksigen 2 bar | 60 |
| Gambar 4.6 $\ln(kq)$ vs $\ln[P_{O_2}]$ pada 85°C dan konsentrasi NaOH 20 g/L | 61 |
| Gambar 4.7 $\ln(k_L)$ versus $-\frac{E}{RT} + m\ln[OH^-] + n\ln[P_{O_2}]$ | 62 |
| Gambar 4.8 Prediksi Kappa dan Kappa Terukur vs. Waktu Reaksi | 65 |
| Gambar 4.9 Prediksi Kappa vs Kappa Terukur | 66 |

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar belakang

Sejalan dengan perkembangan industri *pulp* dan kertas, kebutuhan akan bahan baku selulosa juga meningkat sehingga diperlukan suatu usaha penyediaan bahan baku yang cukup. Mengutip dari kementerian perindustrian, pada tahun 2017 kebutuhan bahan baku akan mencapai 45 juta meter kubik (m³), naik 27,5% dari tahun lalu yang mencapai 35,3 juta m³. Seperti halnya industri *pulp*, kapasitas produksi kertas pada 2017 juga diprediksi meningkat menjadi 17 juta ton atau naik 22,3% dibandingkan 2013 yang sebanyak 13,9 juta ton. Peningkatan kapasitas terpasang industri *pulp* dan kertas dalam negeri tersebut disebabkan karena kebutuhan kertas dunia yang meningkat rata-rata 2,1% per tahun. Kebutuhan kertas yang terus meningkat tidak seimbang dengan kebutuhan bahan baku kertas, oleh karena itu dibutuhkan bahan baku alternatif yang dapat menggantikan kayu. Kenaikan produksi industri *pulp* berdampak pada semakin meningkat limbah cair yang dihasilkan, tercatat pada tahun 2017 limbah cair yang dihasilkan sebesar 72.200 liter (Kemenperin. 2017).

Bahan baku *pulp* yang umum digunakan adalah kayu *Acacia mangium* dan *Eucalyptus*. Permasalahan yang terjadi di lapangan adalah daur tanaman yang masih dianggap terlalu panjang yaitu 5-7 tahun (Ventorim dkk, 2014). Oleh karena itu perlu dilakukan pencarian alternatif bahan baku *pulp* yang memiliki karakteristik serat yang mirip dengan daur tanam yang lebih pendek.

Ketersediaan bahan baku yang digunakan sangat menentukan kesinambungan produksi kertas. Salah satu alternatif sebagai bahan baku pembuatan *pulp* yaitu limbah batang singkong (*Manihot esculenta crantz*). Singkong mampu beradaptasi pada beragam kondisi lingkungan. Daerah pertanaman singkong mempunyai keragaman lingkungan, baik fisik maupun kimia tanah, serta iklim yang beragam serta masa panen hanya 6-10 bulan. Pemanfaatan tanaman singkong sebagian besar umbinya digunakan untuk kebutuhan pangan. Sedangkan bagian batang hanya 10% dari tinggi batang dimanfaatkan untuk

ditanami kembali (sebagai bibit), dan 90% merupakan limbah. Limbah ini dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan produk alfa-selulosa yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku industri : *pulp*, kertas, membran plastik dan sebagainya. Batang singkong merupakan limbah lignoselulosa, saat ini banyak diteliti kemungkinan alfa-selulosa sebagai sumber bioenergi terbarukan. Lignoselulosa terdiri dari tiga komponen utama yaitu alfa-selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Limbah batang *Manihot esculenta crantz* (Singkong) mengandung α -selulosa yang cukup besar. Berdasarkan analisa laboratorium diketahui batang tanaman mengandung 56,82% α -selulosa, *lignin* 21,72%, ADF 21,45% dan panjang serat 0,05 – 0,5 cm.

Serat abaka (*Musa textilis*) adalah juga salah satu sumber serat non kayu (*non-wood fiber*) yang dapat dijadikan bahan alternatif dalam pembuatan *pulp* karena mengandung selulosa sekitar 68,32%, hemi selulosa 19% dan lignin 12-13%. Abaka adalah serat superior dengan kekuatan tarik dan lipat yang tinggi, daya apung, porositas tinggi, ketahanan terhadap kerusakan air asin, dan panjang serat yang panjang hingga 3m (Vijayalakshmi dan Kavitha 2014).

Proses alkali *kraft* adalah jenis proses pembuatan *pulp* yang umum digunakan industri *pulp* di Indonesia dengan bahan baku terutama jenis kayu daun lebar (*hardwood*). Kayu berdasarkan komponen kimianya disusun oleh komponen utama berupa selulosa, hemiselulosa, lignin dan komponen lain yang bersifat minor seperti zat ekstraktif dan mineral. Proses pemasakan alkali *kraft* pada industri *pulp* bertujuan untuk memisahkan lignin, ekstraktif, hemiselulosa serta bahan pengotor lain yang dipisahkan menjadi cairan *black liquor* untuk menghasilkan *pulp* yang memiliki kandungan kimia utama selulosa (Rizaluddin dan Septiningrum, 2018).

Berdasarkan hasil studi pustaka yang telah dilakukan, diperoleh beberapa informasi tentang penelitian yang menggunakan metode *kraft* dalam menghasilkan produk *pulp*. Ardina dkk (2018) telah meneliti pengaruh *active alkali charge* terhadap *kraft pulping* pada *Acacia Mangium* dan *Eucalyptus Pellita* menghasilkan *pulp* tertinggi adalah pada muatan alkali aktif 17%. Hasil skrining *pulp* menunjukkan bahwa adanya penurunan dari 53,7 menjadi 52,25% untuk akasia mangium dan 53,0 hingga 50,6% untuk kayu putih pucita ketika muatan alkali aktif meningkat. Jumlah Kappa dan viskositas juga mengalami penurunan ketika muatan alkali aktif meningkat. *Pulp* yang dihasilkan dari metode *kraft* dengan *kappa*

number 27 pada *eucalyptus* dapat meminimalkan energi secara keseluruhan dan konsumsi bahan kimia tanpa mempengaruhi viskositas *pulp*. Namun, proses tersebut menghasilkan lebih karbonat dan oksalat (Li dkk, 2016). Veluchamy dan Kalamdhad (2017) telah meneliti peningkatan *pulp* dan pabrik kertas melalui proses pemanasan yang berbeda pada pretreatment termal mendapatkan perpindahan panas pada suhu 80⁰C pada 90 menit memiliki dampak tertinggi pada proses *cooking*. Ada peningkatan selulosa, asam dan lignin larut, tetapi penurunan hemiselulosa setelah pretreatment. Karakterisasi XRD dan FTIR menunjukkan perkembangan fungsi karbon alifatik dan karbonil dalam sampel.

Pulp yang dihasilkan berwarna coklat karena masih mengandung sisa lignin, selanjutnya dipisahkan dengan proses Oksigen Delignifikasi (OD) dan *chemical bleaching* untuk mencapai *brightness* ketinggian yang diinginkan. Pada proses *Chemical Bleaching* menghasilkan limbah cair yang mengandung *Adsorbable Organic Halide* (AOX) dan berbahaya terhadap lingkungan. AOX dapat terakumulasi pada tubuh ikan, dan meningkatkan resiko apabila dikonsumsi manusia (Amrizal dkk, 2016).

Dengan semakin ketatnya peraturan pemerintah mengenai lingkungan, maka dikembangkan teknologi *Chemical Bleaching* yang tidak menggunakan klorin dimana klorin digantikan oleh senyawa klor. Teknologi ini dikenal dengan teknologi ECF (*Elemental Chlorine Free*). Ternyata proses pemutihan yang menggunakan teknologi ECF dapat mengurangi tingkat pencemaran, sehingga lebih ramah lingkungan. Tingkat pencemaran dapat pula diturunkan dengan mengurangi penggunaan senyawa klor pada proses pemutihan yaitu dengan menurunkan bilangan kappa pada proses produksi *pulp*nya. Akan tetapi jika *pulp* belum putih yang dihasilkan terlalu rendah bilangan kappanya akan menyebabkan kekuatan *pulp* turun (Paryono, 2016).

Hal ini dapat di atasi dengan melakukan penurunan bilangan kappa sebelum perlakuan pemutihan dengan senyawa klor yaitu dengan delignifikasi oksigen sebelum *pulp* memasuki *bleaching*. Delignifikasi oksigen didefinisikan sebagai penggunaan oksigen dan alkali untuk menghilangkan sebagian besar lignin dari *unbleached pulp*. Bilangan kappa yang lebih rendah setelah tahap delignifikasi oksigen menghasilkan muatan kimia aktif yang lebih rendah yang diperlukan untuk

bleaching pulp. Hal ini menghasilkan penghematan dalam biaya klorin dioksida dan persyaratan kimia lainnya untuk mencapai kecerahan target. Lebih lanjut, limbah dari tahap delignifikasi oksigen (filtrat teroksidasi) dapat didaur ulang ke sistem pemulihan kimia. Akibatnya, dampak lingkungan dari warna, COD, AOX dan BOD dalam limbah pabrik pemutih berkurang (Nasser, 2015).

Penelitian sebelumnya mengenai oksigen delignifikasi menunjukkan bahwa delignifikasi oksigen yang diperluas dapat menurunkan kandungan lignin dalam *pulp* dan menghasilkan peningkatan efisiensi delignifikasi, efisiensi viskositas *pulp* lebih tinggi dan lebih sedikit gugus karbonil. Namun, konsumsi oksigen yang tidak valid oleh lignin terlarut dapat ditingkatkan dengan meningkatnya suhu proses dan dosis alkali (Zhao dkk, 2018). Perbandingan antara muatan alkali dan faktor suhu menunjukkan bahwa muatan alkali lebih berpengaruh dalam proses delignifikasi oksigen. Namun, dengan meningkatkan suhu dimungkinkan untuk mengurangi angka kappa dengan penurunan selektivitas yang lebih rendah. Selain itu, suhu adalah zat pengaktif dari reaksi proses, mengingat bahwa untuk setiap muatan alkali yang diterapkan, konsentrasi alkali residu berkurang dengan kenaikan suhu (Júnior dan Gomes, 2018).

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian sebelumnya hanya menggunakan eucalyptus tetapi pada penelitian ini akan dikembangkan bahan alternatif non kayu dari *Manihot esculenta crantz* dan *Musa textilis*. Persamaan dan perbedaan penelitian ini dengan penelitian sebelumnya adalah penggunaan bahan baku, metode *pulping*, kondisi operasi dalam metode *kraft pulping*. Perbedaannya penelitian ini akan dilanjutkan dengan oksigen delignifikasi untuk mengurangi penggunaan kimia pada proses selanjutnya (*bleaching*) dan menghasilkan *kappa number* yang rendah. Dari hasil kedua proses *pulping* akan dianalisa tidak hanya dari kualitas *pulp* dari karakterisasi pada umumnya tetapi juga akan dianalisa kondisi limbah cair (COD dan BOD) dari metode tersebut. Sehingga hasil akhir penelitian didapat perbandingan antara ketiga bahan baku yang dilihat dari kualitas *pulp* dan limbah cair. Diharapkan penelitian ini diperoleh hasil yang efisien dan ramah lingkungan sehingga dapat diaplikasikan pada industri kertas.

1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian di dalam latar belakang, permasalahan permasalahan yang dapat diangkat dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana pengaruh delignifikasi oksigen pada bahan wood dan non wood terhadap kualitas limbah cair, kappa number dan viskositas.
2. Bagaimana pemrosesan bahan non wood dijadikan sebagai bahan alternative dalam pembuatan kertas

1.3. Batasan Masalah

Berdasarkan uraian di dalam rumusan masalah, maka batasan masalah penelitian ini adalah:

1. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode *kraft* dan oksigen delignifikasi.
2. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Eucalyptus pellita*, *Musa textilis*, dan *Manihot Esculenta Crantz*.

1.4. Tujuan Penelitian

Berkaitan dengan masalah yang telah dirumuskan di atas, maka tujuan penelitian ini adalah untuk:

1. Mempelajari pengaruh proses delignifikasi oksigen chip dan serat pada metode *kraft* terhadap kualitas limbah cair, kappa number dan viskositas.
2. Mempelajari pengaruh proses oksigen delignifikasi chip dan serat *Eucalyptus pellita*, *Musa textilis*, dan *Manihot Esculenta Crantz* pada metode *kraft* terhadap derajat polimerisasi dan penurunan lignin.
3. Mempelajari kondisi terbaik proses oksigen delignifikasi chip *Eucalyptus pellita*, *Musa textilis*, dan *Manihot Esculenta Crantz* menggunakan metode *kraft pulping process*
4. Mempelajari Kinetika proses delignifikasi oksigen.

1.5. Manfaat Penelitian

Berkaitan dengan masalah yang telah dirumuskan di atas, maka manfaat penelitian ini adalah untuk:

1. Memperoleh informasi tentang penurunan lignin pada proses oksigen delignifikasi pada proses *kraft*.
2. Memperoleh metode terbaik dalam mengolah jenis kayu *Eucalyptus pellita*, *Musa textilis*, dan *Manihot Esculenta Crantz*
3. Memperoleh informasi tentang kinetika proses delignifikasi
4. Memperoleh analisa limbah cair dari hasil pengolahan oksigen delignifikasi menggunakan metode *kraft* diharapkan dapat mengurangi penggunaan senyawa klor pada proses *bleaching*.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Pulp

Pulp merupakan bubur kayu sebagai bahan dasar dalam pembuatan kertas. Bahan baku pulp biasanya mengandung tiga komponen utama, yaitu: selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Pulp atau yang disebut dengan bubur kertas merupakan bahan pembuatan kertas. Kertas adalah bahan yang tipis dan rata yang dihasilkan dengan kompresi serat yang berasal dari pulp yang mengandung selulosa dan hemiselulosa (Bajpai, 2010).

2.2. Bahan Baku Pulp

Bahan baku pulp dapat berasal dari kayu, *bagasse*, lalang, jerami, rumput-rumputan dan bahan-bahan yang mengandung selulosa dan hemiselulosa, sedangkan bahan dasar yang terpenting dalam pembuatan pulp adalah selulosa. Kayu sebagai bahan baku pembuatan pulp dapat dibedakan atas dua jenis yakni kayu lunak (*softwood*) dan kayu keras (*hardwood*). Komponen kimia kayu dibedakan antara komponen-komponen makromolekul utama dinding sel selulosa, poliosa (hemiselulosa) dan lignin yang terdapat pada semua kayu dan komponen-komponen minor dengan berat molekul kecil (ekstraktif dan zat-zat mineral) yang biasanya lebih berkaitan dengan jenis kayu tertentu dalam jenis dan jumlahnya. Perbandingan dan komposisi kimia lignin dan hemiselulosa berbeda pada kayu lunak dan kayu keras sedangkan selulosa merupakan komponen yang seragam pada semua kayu (Bajpai, 2010).

2.3. Syarat Tanaman Bahan Baku Pembuat Pulp

Hampir semua tanaman berserat dapat dibuat menjadi pulp tergantung kepada komponen kimia yang terkandung dan sifat fisik serat bahan bakunya. Tabel 2.1 menerangkan syarat sifat-sifat kayu yang digunakan sebagai bahan baku pulp

Tabel 2.1. Persyaratan sifat kayu untuk bahan baku pulp

| Sifat Kayu | Kualitas Pulp | | |
|-------------------------|---------------|--------------|---------|
| | Baik | Cukup | Kurang |
| Warna Kayu | Putih-kuning | Coklat-hitam | Hitam |
| Massa Jenis | < 0,501 | 0,501-0,600 | > 0,600 |
| Panjang Serat (μ) | >1,600 | 0,900-1,600 | < 0,900 |
| Hemiselulosa (%) | > 65 | 60-65 | < 60 |
| Lignin (%) | < 25 | 25-30 | > 30 |
| Zat Ekstraktif (%) | <5 | 5-7 | > 7 |

(Provenans & Syafii, 2006)

Selain kandungan komponen kimia, panjang serat yang dihasilkan dari bahan baku juga mempengaruhi kualitas pulp yang dihasilkan, semakin panjang serat kayu maka pulp yang dihasilkan memiliki kekuatan yang tinggi. Lebih lanjut, pulp serat panjang lebih sulit lolos saringan, sehingga lebih mudah dicuci. Panjang serat mempengaruhi sifat-sifat tertentu pulp, termasuk ketahanan sobek, kekuatan tarik dan daya lipat. Pada Tabel 2.2 dijelaskan klasifikasi panjang serat menurut *Internatinal Association Of Wood Anatomy (IWA)*.

Tabel 2.2. Klasifikasi panjang serat menurut *Internatinal Association Of Wood Anatomy (IWA)*

| <i>Class</i> | <i>Sub class</i> | <i>fiber length</i> |
|--------------|--|---------------------|
| Pendek | Teramat pendek (<i>Extremely very short</i>) | 0-500 |
| | Sangat pendek (<i>Very short</i>) | 500-700 |
| | Cukup pendek (<i>Fairly short</i>) | 700-900 |
| Sedang | | 900-1.600 |
| Panjang | Cukup Panjang (<i>Fairly long</i>) | 1.600-2.200 |
| | Sangat panjang (<i>Very long</i>) | 2.200-3.000 |
| | Teramat panjang (<i>extremely very long</i>) | >3.000 |

Pulp terdiri dari serat selulosa yang berasal dari tumbuh-tumbuhan. Serat mempunyai panjang, lebar dan dinding yang bervariasi, tergantung pada jenis dan posisinya dalam suatu pohon serta lokasi tumbuhnya. Di Indonesia banyak terdapat berbagai jenis tumbuh-tumbuhan yang bisa dijadikan bahan baku pembuatan pulp seperti jabon, sungkai, mangium, karet, dan sengon (Akbar, Aprianis, & Novriyanti, 2016). Dalam hal ini kandungan selulosa dan lignin dalam suatu tanaman sangat berpengaruh besar terhadap bahan baku pulp.

Menurut uraian Ardina (2018) secara umum bahan baku untuk pembuatan pulp dipisahkan atas dua kelompok :

a. Kayu Daun Jarum (*Softwood*)

Tanaman kayu daun jarum memiliki daun tidak sempurna karena tidak memiliki tangkai, helai dan urat daun, daunnya berbentuk jarum dan serat yang dihasilkan adalah serat panjang. Contohnya Pinus, Cemara, Aghatis dan lain-lain.

b. Kayu Daun Lebar (*Hardwood*)

Kayu daun lebar biasanya mempunyai ciri-ciri tanaman berdaun sempurna yaitu memiliki tangkai, helai dan urat. Umumnya berdaun lebar dan bentuk daun bulat sampai lonjong. Serat yang dihasilkan adalah serat pendek. Contohnya *Acacia Mangium*, *Eucalyptus sp*, *Albazia sp*, *Peronema Canescens* dan lain-lain.

Tabel 2.3. Komponen kimia kayu daun lebar (*hardwood*) dan kayu daun jarum (*softwood*)

| Komponen | Golongan Kayu | |
|----------------|---------------------|---------------------|
| | Kayu Daun Lebar (%) | Kayu Daun Jarum (%) |
| Selulosa | 45 | 42 |
| Lignin | 20 | 28 |
| Pentosan | 21-24 | 8-13 |
| Zat Ekstraktif | 5 | 3 |
| Abu | 0,22 | 0,89 |

Kayu daun jarum (*softwood*) dan kayu daun lebar (*hardwood*) masing-masing memiliki kandungan kimia yang berbeda. Pada Tabel 2.3 dijelaskan perbandingan kandungan komponen kimia antara *hardwood* dan *softwood*.

2.4. Bahan Nonwood

Secara umum, pulp serat tanaman nonwood dapat dikelompokkan ke dalam dua kategori:

- Nonwood atau kayu keras yang biasa sebagai pengganti sedotan sereal, ampas tebu, bambu (jenis serat yang lebih pendek), alang-alang dan rumput, khususnya, kenaf (batang utuh atau serat inti), batang jagung, batang sorgum, dll.
- Bahan nonwood khusus atau pengganti stapel kapas dan serat kayu lunak; serat kulit pohon rami; sisal; abaca; bambu (spesies serat yang lebih panjang); hesperaloe; dll. (Bajpai, 2018)

Tabel 2.4. Perbandingan komposisi kimia nonwood dan wood (Hurter, 2001)

| Fiber Source | | Cross & Bevan Cellulose (%) | Alpha Cellulose (%) | Lignin (%) | Pentosans (%) |
|--------------------------|--------------|-----------------------------|---------------------|------------|---------------|
| Jute (1) | | 57 - 58 | 39 - 42 | 21 - 26 | 18 - 21 |
| Jute sticks (whole jute) | | | 43 | | |
| Kenaf - bast | | 47 - 57 | 31 - 39 | 15 - 18 | 21 - 23 |
| Kenaf - core | | | 34 | 17.5 | 19.3 |
| Oilseed flax tow | | 47 | 34 | 23 | 25 |
| Textile flax tow | | 76 - 79 | 50 - 68 | 10 - 15 | 6 - 17 |
| Abaca | | 78 | 61 | 9 | 17 |
| Sisal | | 55 - 73 | 43 - 56 | 8 - 9 | 21 - 24 |
| Cotton staple | | | 85 - 90 | 3 - 3.3 | |
| Cotton linters | | | 80 - 85 | 3 - 3.5 | |
| Canes | sugarcane | 49 - 62 | 32 - 44 | 19 - 24 | 27 - 32 |
| | bamboo | 57 - 66 | 26 - 43 | 21 - 31 | 15 - 26 |
| Cere al straw | barley | 47 - 48 | 31 - 34 | 14 - 15 | 24 - 29 |
| | oat | 44 - 53 | 31 - 37 | 16 - 19 | 27 - 38 |
| | rice | 43 - 49 | 28 - 36 | 12 - 16 | 23 - 28 |
| | rye | 50 - 54 | 33 - 35 | 16 - 19 | 27 - 30 |
| | wheat | 49 - 54 | 29 - 35 | 16 - 21 | 26 - 32 |
| Grasses | arundo donax | | 29 - 33 | 21 | 28 - 32 |
| | esparto | 50 - 54 | 33 - 38 | 17 - 19 | 27 - 32 |
| | sabai | 54 - 57 | | 17 - 22 | 18 - 24 |

| Fiber Source | | Cross & Bevan Cellulose (%) | Alpha Cellulose (%) | Lignin (%) | Pentosans (%) |
|-----------------------|-------------|-----------------------------|---------------------|------------|---------------|
| | switchgrass | | 43 | 34 - 36 | 22 - 24 |
| Reeds | phragmites | 57 | 45 | 22 | 20 |
| Coniferous (softwood) | | 53 - 62 | 40 - 45 | 26 - 34 | 7 - 14 |
| Deciduous (hardwood) | | 54 - 61 | 38 - 49 | 23 - 30 | 19 - 26 |

Serat non-wood memiliki variasi kimia dan fisik yang luar biasa. Yang paling penting untuk pembuatan pulp adalah panjang serat, konten lignin, dan konten selulosa:

- Panjang serat-serat nonwood rata-rata 8 mm dan bisa sepanjang 120 mm.
- Kadar lignin dari beberapa serat non-wood lebih rendah dari pada pulp hasil tinggi. Rami mengandung sekitar 3% serat lignin. Nanas dan *Hesperaloe funifera* sekitar 5% lignin. Kandungan lignin yang rendah menunjukkan bahwa serat non-wood akan membutuhkan kondisi pembuatan pulp yang sangat ringan.
- Kadar selulosa dari beberapa serat non-kayu adalah 80% dan lebih tinggi (kapas, dan rami).

Akhirnya, karena sebagian besar serat non-kayu adalah tanaman tahunan. variasi dalam sifat kimia dan fisik pada tanaman tertentu mungkin perlu dikendalikan melalui praktik pertanian (Han, 1998).

2.5. *Eucalyptus pellita*

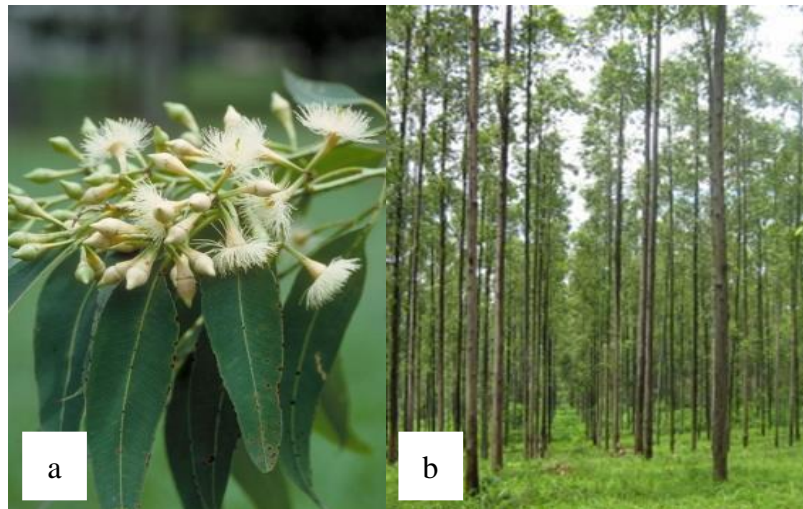
Eucalyptus pellita merupakan spesies cepat tumbuh yang mampu beradaptasi dengan lingkungan tropis yang lembab dengan musim kering tidak lebih dari 6 bulan. Klasifikasi e Bahan baku pulp yang umum digunakan adalah kayu *acacia mangium* dan *eucalyptus*. Permasalahan yang terjadi di lapangan adalah daur tanaman yang masih dianggap terlalu panjang yaitu 5-7 tahun (Ventorim dkk, 2014). Oleh karena itu perlu dilakukan pencarian alternatif bahan baku pulp yang memiliki karakteristik serat yang mirip dengan daur tanam yang lebih pendek.

Ketersediaan bahan baku yang digunakan sangat menentukan kesinambungan produksi kertas. Salah satu alternatif sebagai bahan baku pembuatan pulp yaitu limbah batang singkong (*Manihot esculenta crantz*).

Singkong mampu beradaptasi pada beragam kondisi lingkungan. Daerah pertanian singkong mempunyai keragaman lingkungan, baik fisik maupun kimia tanah, serta iklim yang beragam serta masa panen hanya 6-10 bulan. Pemanfaatan tanaman singkong sebagian besar umbinya digunakan untuk kebutuhan pangan. Sedangkan bagian batang hanya 10% dari tinggi batang dimanfaatkan untuk ditanami kembali (sebagai bibit), dan 90% merupakan limbah. Limbah ini dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan produk alfa-selulosa yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku industri : pulp, kertas, membran plastik dan sebagainya. Batang singkong merupakan limbah lignoselulosa, saat ini banyak diteliti kemungkinan alfa-selulosa sebagai sumber bioenergi terbarukan. Lignoselulosa terdiri dari tiga komponen utama yaitu alfa-selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Limbah batang *Manihot esculenta crantz* (Singkong) mengandung α -selulosa yang cukup besar. Berdasarkan analisa laboratorium diketahui batang tanaman mengandung 56,82% α -selulosa, *lignin* 21,72%, ADF 21,45% dan panjang serat 0,05 – 0,5 cm *ucalyptus pellita* adalah :

Kingdom : Plantae
Clade : Angiosperms
Clade : Eudicots
Clade : Rosids
Order : Myrtales
Family : Myrtaceae
Genus : *Eucalyptus*
Species : *E. pellita*

Tanaman *E. Pelita* umur 6 tahun dapat mencapai tinggi 20 m dan diameter 18 cm. Gambar 2.1 menampilkan gambar bunga dan pohon *eucalyptus pellita*.



Gambar 2.1 *Eucalyptus pellita*, (a) gambar daun dan bunga *eucalyptus pellita*, (b) *eucalyptus pellita* umur >5 tahun (Sumber Gambar (a) dan (b): www.worldagroforestry.org)

Informasi tentang sifat-sifat kayu yang baik sebagai bahan baku pulp sangat penting untuk menentukan jenis kayu pulp dan pemuliaan pohon yang berorientasi pada kualitas produksi kayu pulp. Sifat-sifat kayu yang baik untuk bahan baku pulp adalah serat yang lebih panjang dari pada rata-rata jenis, tebal dinding sel memenuhi $2w/l < 1$ (w = tebal dinding serat; l = diameter lumen), berat jenis dasar lebih rendah dari pada rata-rata jenis, persentase serabut lebih besar dari pada pembuluh, jari-jari dan parenkim, kadar ekstratif rendah, kadar selulosa tinggi dari pada rata-rata jenis dan kadar hemiselulosa cukup. Kayu untuk industri pulp sebaiknya termasuk golongan cepat tumbuh, lurus dan berserat panjang untuk menghasilkan kertas berkualitas

2.6. *Manihot esculenta crantz*

Manihot esculenta crantz, lebih dikenal sebagai singkong adalah tanaman yang bisa dibudidayakan dan tahan terhadap cuaca ekstrim, tanaman ini dapat ditanam mulai awal musim penghujan hingga musim kemarau. Setelah di tanam umur 2-7 bulan, singkong ini tidak akan mati meskipun tidak ada hujan 3 bulan berturut-turut. Klasifikasi tanaman singkong :

Kingdom : *Plantae*
Subkingdom : *Tracheobionta*
Super Divisi : *Spermatophyta*
Divisi : *Magnoliophyta*

Kelas : *Magnoliopsida*

Sub Kelas : *Rosidae*

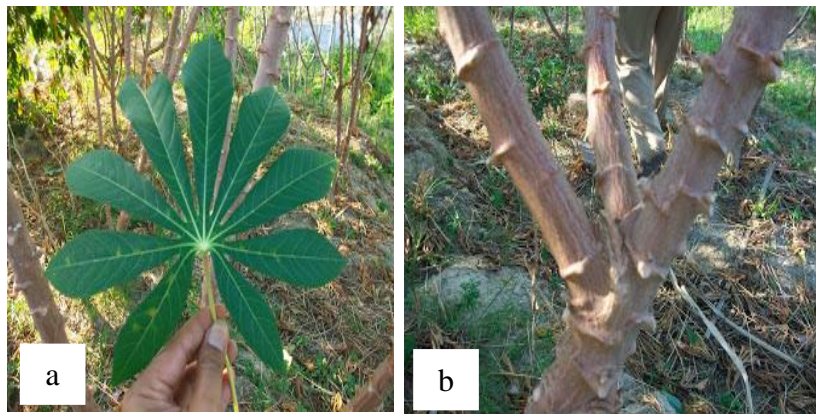
Ordo : *Euphorbiales*

Famili : *Euphorbiaceae*

Genus : *Manihot*

Spesies : *Manihot esculenta Crantz*

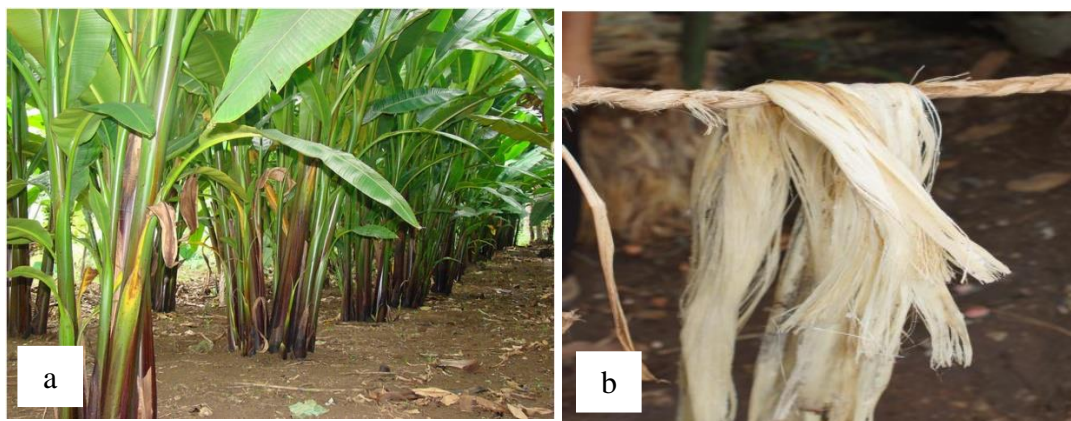
Sejak tahun 2008, telah ditemukan varietas singkong unggul dengan daya hasil tinggi, mencapai 100 – 160 ton ubi /ha yaitu varietas gajah dari Kalimantan Timur. Singkong gajah memiliki sifat khas, dimana hasil identifikasi secara keseluruhan didapatkan data sebagai berikut; Daun; pucuk daun (daun muda) berwarna coklat kemerahan, daun dewasa berwarna hijau segar, tangkai daun merah dan umur 2 bulan bulan tumbuh tunas pada batang. Batang; berwarna kecoklatan, tinggi mencapai lebih dari 3 m, pangkal batang bisa mencapai 8 cm. Singkong Gajah berbeda dengan Singkong biasa, batang pohon Singkong Gajah mengalami percabangan sebagaimana Singkong tahunan bahkan percabangannya sampai 5 kali pada umur 11 bulan dan berukuran jauh lebih besar dari batang singkong biasa. Daun Singkong Gajah memiliki sampai 9 sirip daun, seperti pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Singkong gajah (*Manihot esculenta crantz*), (a) Sirip daun singkong gajah, (b)Percabangan batang singkong gajah (Sumber Gambar (a) dan (b): <http://kebun-singkong.blogspot.com>)

2.7. *Musa Textilis*

Abaka (*Musa textilis* Nee) merupakan tanaman sejenis pisang penghasil serat termasuk dalam famili *Musaceae*. Abaka dikenal dengan beberapa nama seperti pisang serat, Manila Hemp, Manila Henep, pohon kofo atau hote Di beberapa daerah di Indonesia, tanaman abaka dikenal dengan beragam nama seperti: Pisang Manila (Manado), Cau Manila (Sunda), Kofo sangi (Minahasa) . Produksi utama dari tanaman abaka ini adalah serat abaka yang pada awalnya hanya digunakan sebagai bahan baku pembuatan tali tambang kapal dan bahan pakaian. Namun penelitian-penelitian lebih lanjut yang berjalan seiring dengan perkembangan teknologi dan peradaban manusia, telah mampu memaksimalkan kegunaan serat abaka. Serat abaka terkenal sebagai serat berkualitas tinggi yang digunakan sebagai bahan baku kebutuhan berbagai macam industri seperti tekstil, kertas dan bahkan otomotif. Serat abaka telah digunakan untuk membuat pembungkus kabel bawah laut, tali temali pada kapal, kertas uang, cek, kertas filter dan kertas pembungkus (Bank Indonesia). Dibidang otomotif, Mercedes Benz telah menggunakan campuran termoplastik polypropylene dan benang abaca di bagian tubuh mobil (Santoso dkk, 2016).



Gambar 2.3., (a) Pohon pisang abaka (*Musa textilis*), (b) Serat abaka yang sudah dikeringkan

Klasifikasi *Musa textilis* adalah :

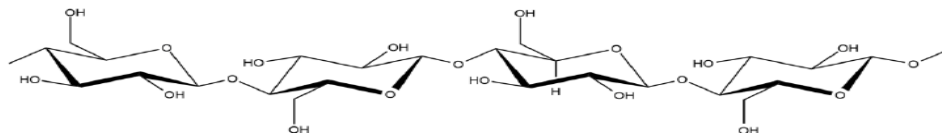
Kingdom : *Plantae*
Divisi : *Magnoliophyta*
Class : *Liliopsida*
Order : *Zingiberales*

Family : Musaceae
Genus : Musa
Species : Musa textilis Nee

2.8. Komponen Kimia Kayu

2.8.1. Selulosa

Selulosa adalah bagian utama dari dinding sel kayu. Unit molekul penyusun selulosa adalah glukosa yang merupakan gula. Banyak molekul glukosa yang bergabung bersama-sama membentuk rantai selulosa. Rumus kimia selulosa adalah $(C_6H_{10}O_5)_n$ dimana n adalah jumlah unit pengulangan glukosa, n juga disebut derajat polimerisasi (DP). Nilai dari n bervariasi tergantung sumber selulosa yang berbeda.



Gambar 2.4. Struktur selulosa (Przybysz Buzala dkk. 2016)

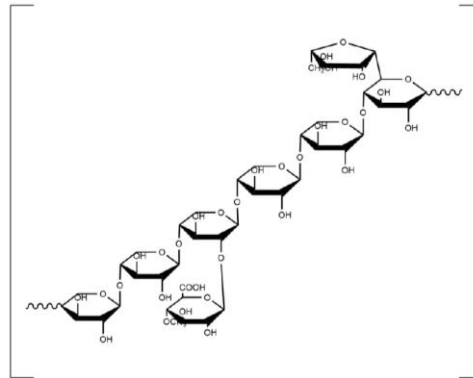
Pada Gambar 2.4 dapat dilihat bahwa molekul-molekul selulosa seluruhnya berbentuk linier dan mempunyai kecenderungan kuat membentuk ikatan-ikatan hidrogen intra- dan intermolekul. Sebagai struktur yang berserat dan ikatan-ikatan hidrogen yang kuat, selulosa mempunyai kekuatan tarik yang tinggi dan tidak larut dalam kebanyakan pelarut.

Selulosa tidak berwarna, tidak mempunyai rasa dan bau, tidak larut dalam air atau larutan basa, relatif stabil terhadap panas, tidak meleleh jika dipanaskan, mulai terurai (dekomposisi) pada temperatur 260-270°C, tahan terhadap hidrolisis, dan stabil terhadap oksidasi. Tetapi selulosa akan larut dalam larutan asam mineral dengan konsentrasi tinggi (akibat hidrolisis), dan jika hidrolisisnya belum berlangsung terlalu jauh maka selulosa dapat diendapkan kembali dalam membentuk fragmen-fragmen padatan polimer dengan berat molekul yang lebih kecil melalui pengenceran larutan dalam asam kuat tersebut dan air. Selulosa baru mengalami hidrolisis dalam asam mineral encer pada temperatur tinggi (>100°C)

Selama pengolahan pulp dalam digester, derajat polimerisasi akan menurun beberapa derajat. Ini penting untuk tidak turun terlalu banyak, karena rantai selulosa yang lebih pendek pada akhirnya menghasilkan pulp yang kurang bagus. Selulosa dalam kayu mempunyai nilai derajat polimerisasi rata-rata 3500 dimana selulosa dalam pulp mempunyai rata-rata derajat polimerisasi dalam rentang 600-1500 (Saragih & Maulana, 2015).

2.8.2. Hemiselulosa

Hemiselulosa juga polimer yang umumnya dibentuk oleh unit-unit gula. Berbeda dengan selulosa, dimana selulosa hanya terdiri dari polimer glukosa, hemiselulosa adalah polimer dengan 5 gula berbeda yaitu glukosa, manosa, galaktosa, xylosa, dan arabinosa (Amrizal dkk., 2016).



Gambar 2.5. Struktur hemiselulosa (Bajpai, 2018)

Rantai hemiselulosa jauh lebih pendek dibandingkan rantai selulosa karena memiliki derajat polimerisasi lebih rendah. Sebuah molekul hemiselulosa mengandung sampai 300 unit gula. Gambar 2.5 menggambarkan struktur hemiselulosa

Dalam pengolahan pulp, hemiselulosa bereaksi lebih cepat dari pada selulosa. Dalam kayu, hemiselulosa kebanyakan ditemukan di sekeliling mikrofibril selulosa, dimana hemiselulosa membantu ikatan selulosa. Dalam pembuatan kertas, hemiselulosa berperan untuk membuat kertas lebih kuat.

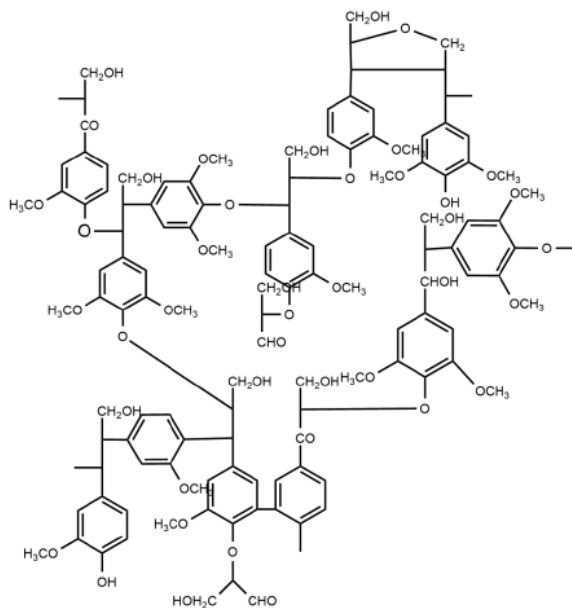
Hemiselulosa yang terkandung pada *hardwood* utamanya adalah xilan (15-30%) yang terdiri atas unit-unit xilosa yang dihubungkan oleh ikatan β -(1,4)-glikosida dengan percabangan berupa unit asam 4-O-*methylglucuronic* dan ikatan α -(1,2)-glukosida. Gugus O-asetil terkadang menggantikan gugus OH pada posisi

C2 dan C3. Pada softwood kandungan hemiselulosa terbesar adalah galaktoglukomanan (15-20%) xilan dan (7-10%) gugus asetil. (Bajpai, 2018)

2.8.3. Lignin

Lignin adalah partikel amorf yang bersama selulosa membentuk dinding sel kayu dari pohon. Lignin mempererat material diantara sel dan menambah kekuatan mekanis kayu. Lignin adalah polimer tiga dimensi yang sangat bercabang. Suatu molekul lignin memiliki derajat polimerisasi yang tinggi karena ukuran dan struktur tiga dimensinya. Lignin dalam kayu berfungsi sebagai lem atau perekat lamela tengah dimana kebanyakan terdiri dari lignin mengikat sel bersama-sama dan memberi bentuk pada kayu. Lignin juga berperan dalam memperkecil perubahan dimensi sehubungan dengan kandungan air kayu dan mempertinggi sifat ketahanan kayu terhadap serangan jamur dan serangga. Dinding sel juga mengandung lignin. Dalam dinding sel, lignin bersama hemiselulosa membentuk matriks dimana mikrofibril selulosa disusun (Vila dkk, 2011).

Lignin memberikan pengaruh yang kurang baik terhadap pulp, yaitu warna maupun sifat fisik pulp. Pulp akan mempunyai sifat fisik yang baik apabila kandungan lignin sedikit. Lignin dapat mengurangi aktifitas selulosa atau hemiselulosa dalam pembentukan ikatan antar serat dan dapat menurunkan derajat putih pada pulp. Apabila pulp mengandung kadar lignin tinggi akan sukar digiling dan menghasilkan lembaran dengan kekuatan rendah (Wen dkk, 2013). Hal ini yang menyebabkan lignin harus dipisahkan dari pulp. Struktur lignin dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur lignin (Bajpai, 2018)

2.9. Proses Pulping

Secara umum proses pembuatan pulp dapat dibagi dalam beberapa jenis perlakuan. Masing masing jenis perlakuan mengaplikasikan sistem proses yang berbeda. Secara teknis proses *pulping* terbagi menjadi beberapa jenis sesuai dengan proses yang diaplikasikan. Beberapa proses yang dimaksud adalah proses *mechanical pulping*, proses *termomechanical pulping* dan proses *chemical pulping*. Proses *chemical pulping* ini bertujuan untuk memisahkan dan melarutkan lignin serta meninggalkan selulosa dan hemiselulosa yang merupakan komponen pembentuk fiber. Meskipun sebagian besar lignin terlarut, tetapi kandungan selulosa dan hemi selulosa juga menurun. Hasil yang didapat dari proses *chemical pulping* ini relatif rendah jika dibandingkan dengan *mechanical pulping*. Persentase hasil yang diperoleh dari proses ini biasanya menghasilkan 40% sampai dengan 70%. Proses *chemical pulping* ini terdiri dari tiga proses, yaitu proses soda, proses sulfit dan proses sulfat (*kraft process*) (Martin-Sampedro dkk, 2014).

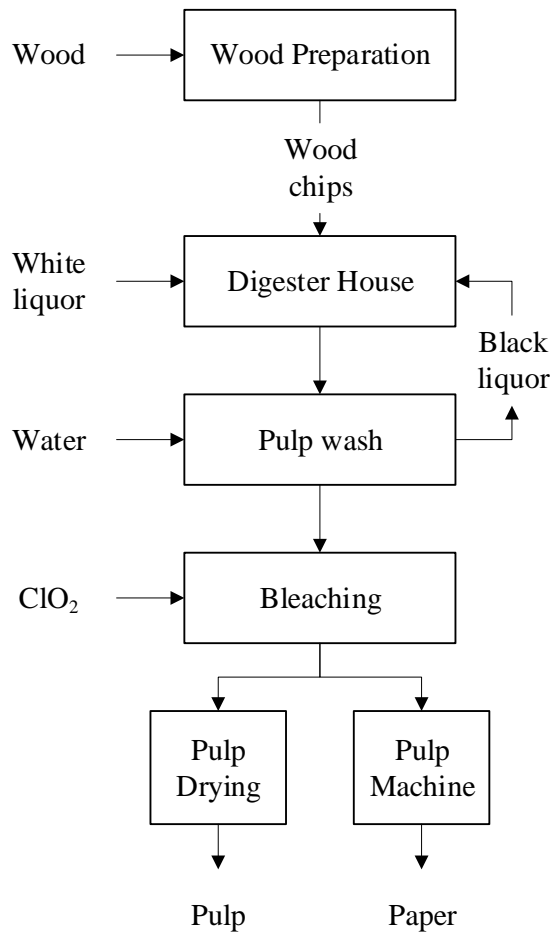
2.10. Proses Kraft

Proses *kraft* ini merupakan salah satu proses pembuatan pulp kimia yang paling banyak digunakan karena menghasilkan pulp dengan kekuatan yang tinggi, pada proses ini semua jenis kayu bisa digunakan dan keuntungan yang diperoleh dari proses ini adalah proses *recovery* bahan kimia yang relatif tinggi serta

menghasilkan energi yang bisa digunakan kembali (Egas dkk, 2002). Proses *kraft* menggunakan larutan alkali (NaOH) dan sulfur (Na_2S) pada suhu tinggi (140-180°C) untuk memisahkan dan melarutkan lignin yang terikat bersama serat-serat dalam kayu. Kayu dibuat menjadi serpih (*chips*) dengan ukuran tertentu kemudian dimasak dengan larutan *aqueous* yang mengandung bahan kimia. Proses ini bisa dibagi menjadi tiga tahap, yaitu *impregnation*, *heat-up* dan *actual cooking*. *Impregnation* bertujuan untuk mentransfer bahan kimia ke dalam *chip* kayu selama proses *cooking* yang terjadi pada saat *heat-up* dan *actual reaction* pada proses *cooking*. Langkah-langkah proses dasar yang terjadi selama proses *cooking* adalah : (a) Transfer bahan kimia pada larutan pemasak ke permukaan kayu ; (b) Transfer bahan kimia ke dalam kayu; (c) Reaksi antara bahan kimia dan komponen kayu; (d) Penghilangan produk reaksi dari kayu ke pulp (Enqvist, 2006).

Laju delignifikasi yang dicapai umumnya diukur dengan membiarkan pulp bereaksi dengan sejumlah bahan kimia pada waktu yang telah ditentukan. Setelah waktu reaksi, sisa bahan kimia di titrasi dengan menggunakan pottasium Permanganat atau yang sering disebut dengan metode penentuan kappa number. Parameter lain yang sering digunakan untuk mengukur kualitas pulp adalah viskositas pulp. Viskositas menunjukkan derajat polimerisasi molekul selulosa pulp. Penurunan viskositas pulp yang berlebihan mengindikasikan terjadinya degradasi fiber pada pulp. (Bajpai, 2018)

Lignin lebih mudah larut dalam proses sulfat (*kraft*), karena adanya ion-ion hidroksil dan hidrogen sulfida. Adanya ion hidrogen sulfida sangat membantu delignifikasi karena nukleofilisitas mereka yang berat jika dibandingkan dengan 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. Secara sederhana tahapan proses pembuatan pulp ini diawali dengan bereaksinya cairan pemasak yang mengandung senyawa NaOH, Na_2S dan Na_2CO_3 dalam digester. Dari hasil reaksi ini akan didapat selulosa dari kayu sebagai bahan baku. Sementara lignin yang ada terlarut dengan sisa cairan pemasak yang berwarna hitam, yang lazim disebut dengan “*black liquor*” (Salmela dkk, 2008).



Gambar 2.7. *Kraft pulping process conventional* (Bajpai, 2010)

Faktor terpenting dalam proses alkali adalah konsentrasi larutan pemasak. Peningkatan konsentrasi menyebabkan peningkatan laju delignifikasi dan mengakibatkan efek peningkatan larutan selulosa. Konsentrasi *active alkali* terhadap berat kayu yang sering dipakai sebesar 15-18%. Peningkatan konsentrasi *active alkali* yang terlalu tinggi menyebabkan kerusakan selulosa lebih besar dibandingkan lignin sehingga menurunkan rendemen dan kekuatan pulp.

Ion sulfide murni berasal dari Na_2S yang bereaksi dengan suatu molekul air, hasilnya adalah suatu ion hidrosulfida dan satu ion hidroksil. Konsentrasi dan total *charge* dari ion SH^- dan OH^- adalah kunci elemen di dalam semua reaksi yang berlangsung selama proses *pulping*, baik itu pemutusan lignin dan juga reaksi yang tidak diharapkan seperti degradasi selulosa. Komponen aktif di dalam cairan pemasakan adalah ion hidroksil dan ion hidrosulfida. (Bajpai, 2018)

2.11. Delignifikasi

Delignifikasi adalah suatu proses pendahuluan penghilangan lignin pada material berlignoselulosa sehingga hasil dari proses ini sudah berupa selulosa dengan kemurnian yang cukup besar. Delignifikasi selulosa dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya yaitu :

1. Ozonolysis Pretreatment, yaitu delignifikasi menggunakan ozon dilakukan pada suhu ruangan dan tekanan atmosfer serta dapat menghancurkan sekitar lignin yang terkandung dalam lignoselulosa.
2. Delignifikasi Pulp menggunakan Hidrogen Peroksida (dalam media asam asetat.
3. Delignifikasi Oksigen, yaitu proses untuk mengurangi kandungan lignin dari pulp coklat (yang belum mengalami proses pemutihan). Bahan kimia yang dipakai adalah dan alkali.
4. Delignifikasi dengan larutan NaOH.
5. Delignifikasi menggunakan cairan ionik, yaitu delignifikasi menggunakan garam yang berwujud cair di bawah suhu 100 °C. Contoh cairan ionik kolin klorida (Trimethyl(2- hydroxyethyl) ammonium chloride).

Tujuan dari proses delignifikasi yaitu untuk menghilangkan lignin, juga dapat mengurangi kristalinitas selulosa, dan meningkatkan porositas bahan. Selain lignin terdapat juga zat non selulosa lain seperti zat ekstraktif, tanin dan resin yang melekat kuat pada selulosa. Lignin merupakan salah satu bagian yang mengayu dari tanaman seperti janggol, kulit keras, biji, bagian serabut kasar, akar, batang dan daun. Selain lignin, bagian yang lain dari ampas tebu adalah selulosa. Selulosa merupakan polisakarida yang didalamnya mengandung zat-zat gula. Dalam pembuatan etanol dari ampas tebu yang digunakan adalah selulosanya sehingga lignin dalam kayu harus dihilangkan. Proses pemisahan atau penghilangan lignin dari serat-serat selulosa disebut delignifikasi atau *pulping*. (Bajpai, 2018)

2.11.1. Oksigen Delignifikasi

Proses oksigen delignifikasi merupakan proses *pre-bleaching* yang berguna untuk mengurangi kandungan lignin dari pulp coklat (yang belum mengalami proses pemutihan). Setelah mengalami proses oksigen delignifikasi maka bilangan

kappa berkurang ± 14 . Adapun fungsi oksigen delignifikasi adalah untuk menghemat bahan-bahan kimia yang mahal di tahap pemutihan dan dalam waktu yang bersamaan dapat menurunkan dampak terhadap lingkungan.

Proses oksigen delignifikasi berlangsung pada medium konsentrasi dengan tempertur dan tekanan tinggi, sedangkan bahan kimia yang dipakai adalah oksigen dan Alkali, dipakai salah satu NaOH atau *while liquar* oksidasi. Sebelum masuk ke reactor, pulp dipanaskan terlebih dahulu dengan menambahkan steam sampai 100°C .

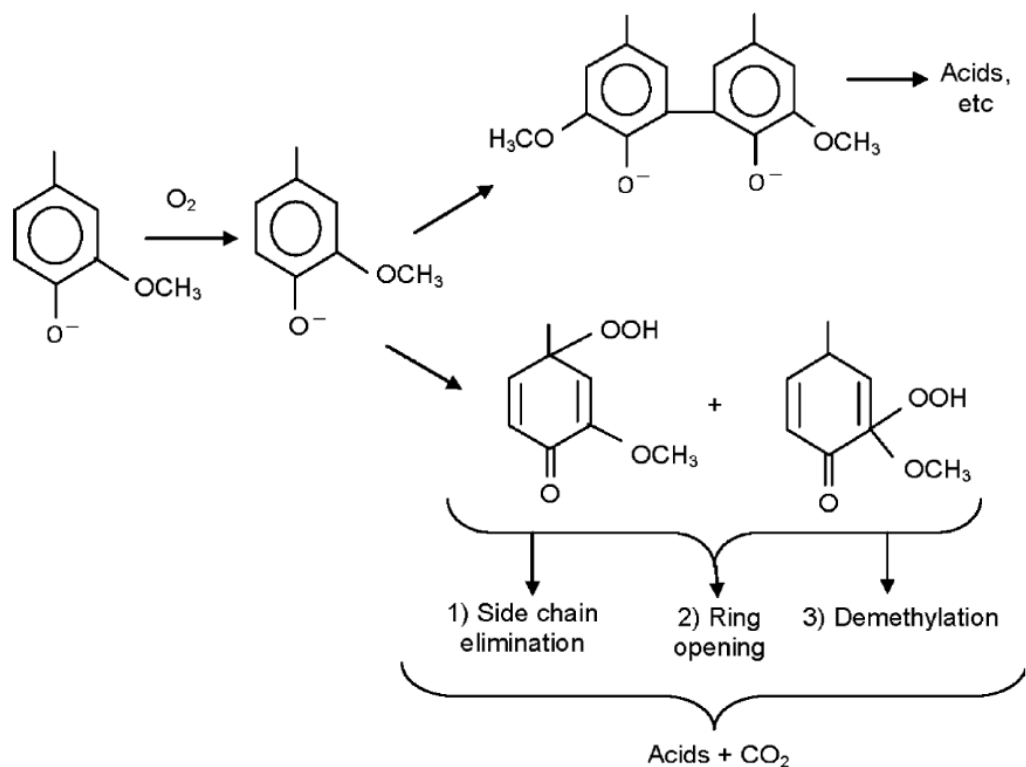
Delignifikasi berlangsung didalam aliran ke atas reactor, dimana waktu yang dibutuhkan (*retention time*) menurut waktu yang dirancang adalah satu jam. Untuk mencegah waktu singkat didalam reactor yang disebabkan *chanelling*, yang menyebabkan pendeknya *retention time*, maka aliran yang merata dan stabil di dalam reactor sangat diperlukan, yang dapat dicapai dengan menjaga konsentrasi pulp sekitar 10%. (Bajpai, 2010)

2.11.2. Dasar kimia delignifikasi oksigen

McDonough (Bajpai, 2012) meninjau prinsip-prinsip dasar yang terkait dengan delignifikasi oksigen. Kelompok fenolik dalam residu lignin dalam pulp telah terbukti memainkan peran penting. Ion fenolat terbentuk di bawah kondisi basa, dan ini bereaksi dengan oksigen untuk menghasilkan radikal fenoksil, yang mengalami reaksi lebih lanjut dengan radikal superoksida untuk membentuk zat antara hidroperoksida. Gambar 2.8 menunjukkan contoh reaksi yang mungkin melibatkan oksigen dan struktur fenolik di lignin. Salah satu yang mungkin melibatkan kondensasi lignin, dan yang lain dapat menyebabkan pembukaan cincin aromatik. Oksigen direduksi menjadi hidrogen peroksida, yang selanjutnya dapat bereaksi dengan lignin dan karbohidrat. Beberapa radikal bebas seperti radikal hidroksil (HO^{\cdot}) dan radikal superoksida (O_2^{\cdot}) kemungkinan akan terbentuk selama delignifikasi (Bajpai, 2012).

Sjostrom (1981) telah mereview reaksi karbohidrat dalam kondisi delignifikasi oksigen. Kehadiran ion logam berat, terutama besi, kobalt, dan tembaga, menghasilkan degradasi yang cukup besar. Hal ini dikaitkan dengan efek radikal reaktif yang dibentuk oleh dekomposisi peroksida yang dikatalisasi oleh ion logam. Penambahan garam magnesium menghambat degradasi, asalkan rasio

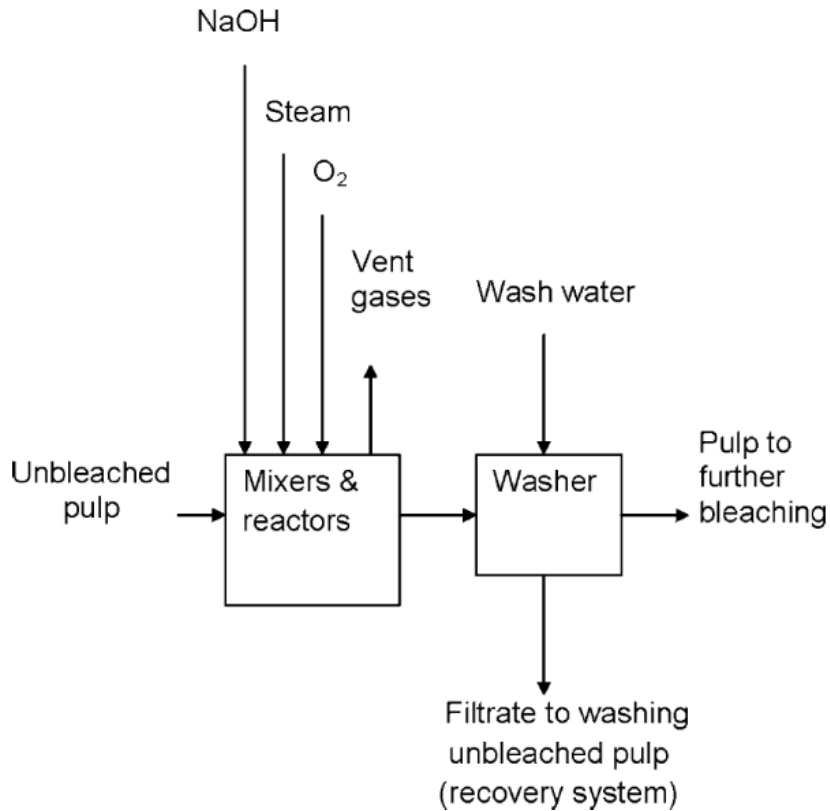
ambang batas magnesium / ion logam terlampaui. Penghambatan oleh magnesium dikaitkan dengan kemampuan magnesium hidroksida, yang diendapkan dalam larutan alkali setelah penambahan garam magnesium, untuk menyerap ion logam berat atau hidroksida mereka. Studi tentang kinetika delignifikasi oksigen mengungkapkan bahwa lignin dalam pulp kraft terdiri dari dua jenis yang berbeda dalam kemudahan penghilangannya. Tipe pertama dihapus dengan cepat dalam waktu sekitar 10 menit, sedangkan tipe kedua dihapus lebih lambat. (Bajpai, 2010)



Gambar 2.8 Reaksi antara oksigen dan struktur fenolik di lignin. (Bajpai, 2012)

2.12. Kondisi proses

Variabel proses yang dapat mempengaruhi hasil delignifikasi oksigen telah dipelajari secara luas oleh beberapa peneliti dan ditinjau secara komprehensif oleh Tench dan Harper (1987), McDonough (1996), dan Gullichsen (2000). Variabel proses utama adalah pulp *consistency*, *alkali charge*, tekanan oksigen, suhu, dan waktu.



Gambar 2.9. Flowsheet of oxygen delignification stage (Bajpai, 2012)

2.12.1. Pulp consistency

Dua sistem digunakan untuk delignifikasi oksigen pada skala komersial *high-consistency* (sekitar 30%) dan *medium-consistency* (sekitar 10%). Sistem dengan *low-consistency* (3-5%) telah dicoba tetapi tidak layak secara komersial (Tench dan Harper, 1987). Oksigen memiliki kelarutan yang rendah dalam air (0,045 g/L pada 25°C), sehingga peralatan yang digunakan untuk delignifikasi oksigen harus memastikan bahwa ada transfer oksigen yang memadai ke pulp. Pengembangan mixer *medium-consistency* yang efisien pada awal 1980-an memungkinkan sistem delignifikasi oksigen *medium-consistency* untuk digunakan. Pencampur *medium-consistency* menyebabkan campuran pulp-gas dengan gaya geser tinggi, dan oksigen didispersikan dalam suspensi pulp sebagai gelembung-gelembung halus, yang selanjutnya larut dan bereaksi ketika oksigen dalam fase cair dihilangkan dengan reaksi dengan lignin (van Lierop, 1996). Dalam beberapa tahun terakhir, alternatif *medium-consistency* telah menjadi teknologi yang dominan, dengan sekitar 80% dari pabrik delignifikasi oksigen menggunakan sistem ini (Lindstrom, 2003).

2.12.2. Alkali Charge

Baik delignifikasi dan degradasi karbohidrat meningkat ketika muatan alkali meningkat (Liebergott dkk., 1985). Jumlah alkali yang diterapkan pada pulp didasarkan pada tingkat viskositas yang dibutuhkan untuk pulp. Muatan alkali biasanya sekitar 2 hingga 3% (berbasis pulp) dan tergantung pada jenis pulp. Sebagian besar instalasi delignifikasi oksigen menggunakan *white liquor* teroksidasi sebagai alkali. Pulp diolah dengan udara atau oksigen untuk mengoksidasi komponen natrium sulfida menjadi natrium tiosulfat, yang tidak mengganggu proses delignifikasi oksigen. Filtrat dari tahap delignifikasi oksigen biasanya dikembalikan ke boiler pemulihan. Penggunaan *white liquor* teroksidasi dengan demikian menghindari masalah dengan keseimbangan natrium/sulfur yang mungkin terjadi jika natrium hidroksida baru digunakan (Bajpai, 2012).

2.12.3. Tekanan Oksigen

Efek tekanan oksigen dalam kisaran 0,2 hingga 1,5 MPa kecil dibandingkan dengan efek muatan dan suhu alkali (Hartler dkk., 1970). Pabrik delignifikasi oksigen komersial menggunakan tekanan dalam kisaran 415 hingga 670 kPa, dengan sistem *medium-consistency* menggunakan tekanan lebih tinggi daripada operasi *high-consistency* (Harrison, 1994). Sekitar 2% oksigen (pulp) dikonsumsi. (Bajpai, 2012)

2.12.4. Suhu dan Waktu

Delignifikasi dipercepat oleh kenaikan suhu; titik kelelahan alkali dicapai jauh lebih cepat pada 130°C dari 85°C. Paralel antara delignifikasi dan laju degradasi karbohidrat mengarah pada korelasi yang baik antara viskositas dan angka kappa (Berry, 1991). Suhu dalam kisaran 85 hingga 110°C digunakan, dengan sistem *high-consistency* yang menggunakan suhu kisaran ini (Johnson, 1995). Penurunan jumlah kappa dengan waktu pada konsentrasi alkali tetap menunjukkan dua tahap yang berbeda, keduanya merupakan proses tingkat orde pertama. Ada penurunan nomor kappa cepat awal diikuti oleh yang lebih lambat. Hal ini ditafsirkan sebagai disebabkan oleh adanya dua jenis lignin yang berbeda dalam menghilangkannya. Dua tahap delignifikasi secara langsung diparalelkan dengan dua tahap depolimerisasi selulosa yang sesuai. Konsekuensi dari sifat urutan pertama dari proses delignifikasi adalah bahwa, jika diberi alkali yang

cukup, jumlah kappa terus menurun tanpa batas. Ini berbeda dengan pengamatan normal bahwa proses tampaknya berhenti ketika jumlah kappa yang membatasi tercapai (Hartler dkk., 1970).

2.13. Studi kinetika delignifikasi oksigen

Degradasi lignin terjadi secara simultan selama delignifikasi oksigen. Oleh karena itu, studi kinetik delignifikasi oksigen harus mencakup kinetika delignifikasi. Kinetika delignifikasi oksigen dipengaruhi oleh suhu reaksi, tekanan oksigen, dan konsentrasi alkali serta pencampuran oksigen dan alkali dengan serat. Sebagian besar model kinetik bersifat empiris dan mengabaikan efek transfer massa dalam representasi matematis data. Tingkat delignifikasi biasanya diukur dengan menentukan jumlah kappa pulp yang merupakan ukuran tidak langsung dari kandungan lignin pulp. Sebagian besar model kinetik untuk delignifikasi oksigen bersifat empiris di mana laju delignifikasi dianggap sebanding dengan konten lignin yang dinyatakan sebagai angka Kappa (K), konsentrasi ion hidroksida [OH⁻] dan tekanan oksigen (PO₂) yang dinyatakan dalam bentuk *power law*. Ini diberikan oleh persamaan bentuk:

$$-r_A = -\frac{dK}{dt} = k[OH^-]^m [P_{O_2}]^n K^q \quad (2.1)$$

Konstanta m, n dan q ditentukan secara empiris dari data eksperimen (Dogan, 2004). Koefisien laju reaksi k tergantung pada suhu dan diberikan oleh persamaan Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.2)$$

di mana E_A adalah energi aktivasi, R adalah konstanta gas dan T adalah suhu absolut. Ringkasan persamaan hukum kekuasaan yang dilaporkan dalam literatur diberikan dalam Tabel 2.5.

Tabel 2.5. Ringkuman dari persamaan *power law*

| Reference | [OH ⁻] exponent (m) | PO ₂ exponent (n) | Kappa Number exponent (q) | Active Energy (kJ/mol) | Frequency Factor |
|----------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|
| Agarwal (1998) | 0.92 | 0.53 | 7.7 | 107.2 | 2.368 × 10 ⁶ |
| Perng (1997) | 0.4 | 0.5 | 4.8 | 60 | 1.8 |
| Teder (1981) | 0.6 | 0.5 | 3.2 | 70 | - |
| Iribane (1997) | 0.7 | 0.7 | 2.0 | 51 | 3 × 10 ⁶ |
| Jafari (2015) | 0.47 | 0.47 | 3.5 | 47 | 2.5 |

Dapat dilihat bahwa orde reaksi dari berbagai studi sangat beragam, terutama untuk orde reaksi lignin. Berdasarkan perbandingan pada Tabel 2.5, sangat sulit untuk membuat pilihan mengenai kinetika yang sesuai untuk delignifikasi pulp selama pengolahan oksigen alkali.

Dengan asumsi konsentrasi alkali konstan selama reaksi delignifikasi, data delignifikasi oksigen dapat disesuaikan dengan model hukum daya umum yang diusulkan oleh Schoon (1982).

$$-\frac{dK}{dt} = k_q K^q \quad (2.3)$$

Dalam studi kinetika, konstanta laju (k_q) menggabungkan suhu absolut (T), konsentrasi natrium hidroksida awal (OH^-) dan tekanan (P_{O_2}) menjadi satu parameter proses tunggal yang menggambarkan kinetika delignifikasi oksigen.

$$k_q = A_q \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) (OH^-)^m (P_{O_2})^n \quad (2.4)$$

Keterangan: K : Kappa Number

t : waktu (min)

k_q : konstanta reaksi (min^{-1})

q : orde reaksi

E_A : energi aktivasi (J/gmol)

R : konstanta gas (8.314 J/gmol K)

T : temperature (K)

OH^- : konsentrasi natrium hidroksida (g/L)

P_{O_2} : tekanan oksigen (psig)

m : parameter yang menunjukkan ketergantungan alkali

n : parameter yang menunjukkan ketergantungan tekanan oksigen

Keuntungan menggabungkan semua variabel ke dalam parameter proses tunggal (k_q) adalah bahwa Persamaan 3.6 dapat diintegrasikan antara batas (K_o), angka kappa awal pada waktu (t) sama dengan nol, dan nomor kappa apa pun (K) hadir pada waktu (t) asalkan koefisien reaksi (k_q) dan urutan reaksi (q) kira-kira konstan.

$$-\int_{K_o}^K \frac{dK}{K^q} = k \int_{t=0}^t dt \quad (2.5)$$

Persamaan (2.5) dapat diselesaikan untuk memberikan ekspresi analitik untuk nomor kappa (K)

$$\left(\frac{1}{K^{q-1}}\right) - \left(\frac{1}{K_0^{q-1}}\right) = k(q-1)t \quad \text{untuk } q \neq 1 \quad (2.6)$$

dimana fungsi linear dari waktu (t) dalam variabel y

$$y = \left(\frac{1}{K^{q-1}}\right) - \left(\frac{1}{K_0^{q-1}}\right) \quad (2.7)$$

Persamaan (2.7) dapat disusun kembali lebih lanjut untuk memperkirakan nomor kappa (K) sebagai fungsi waktu (t).

$$K(t) = \left[\left(\frac{1}{K_0^{q-1}}\right) + k_q(q-1)t \right]^{-\left(\frac{1}{q-1}\right)} \quad q \neq 1 \quad (2.8)$$

Persamaan 2.8 juga dapat diselesaikan untuk kasus khusus di mana orde reaksi sama dengan satu ($q = 1$).

$$\ln\left(\frac{K}{K_0}\right) = -k_q t \quad q = 1 \quad (2.9)$$

2.14. Studi Hasil Penelitian Sebelumnya

Beberapa penelitian terdahulu yang dapat dijadikan referensi adalah sebagai berikut:

| Penulis | Bahan Baku | Kondisi Proses | Hasil | | | Delignifikasi Oksigen | Hasil | | |
|--|--------------------|---|-------|------------|-------|---|-------|------------|------------|
| | | | KaNo | Viskositas | Yield | | KaNo | Viskositas | Brightness |
| (Gabriela, Carvalho, Duarte, Gomes, & Sacon, 2001) | Eucalyptus | Proses Kraft AA: 15% Sulfiditas: 25% T: 160°C Time: 180 min Ratio: 1/4 | 16,5 | 1062 mL/g | 51,3% | | | | |
| (Vu, Pakkanen, & Alén, 2004) | Bambu | Proses Kraft EA: 18% Sulfiditas: 25% T: 160°C Time: 180 min Ratio: 1/4 | 15,5 | 1192 mL/g | 50,5% | Konsistensi: 10% MgSO ₄ : 0,5% Time: 60 min T: 90°C Alkali charge: 20g/L Tekanan Oksigen: 5 bar | 8,3 | 1039 mL/g | |
| (Ventorim G, Alves E, | Eucalyptus grandis | Proses Kraft AA: 17% | 18,7 | | 50,4% | | | | |

| Penulis | Bahan Baku | Kondisi Proses | Hasil | | | Delignifikasi Oksigen | Hasil | | |
|--|----------------|---|-------|------------|------------|---|-------|------------|------------|
| | | | KaNo | Viskositas | Yield | | KaNo | Viskositas | Brightness |
| Penna L, 2014) | | Sulfiditas: 25% T: 160°C Time: 180 min Ratio: 1/4 | | | | | | | |
| (Freitas, Faria, & Student, 2015) | Eucalyptus | Proses Ethanol Ethanol: 50% T: 180°C Time: 60 min Ratio: 1/6 | 51 | 858 mL.g | | Konsistensi: 10% Time: 60 min T: 90°C Alkali charge: 30kg/t Tekanan Oksigen: 2 bar | 34 | | 46,3% ISO |
| (Akbar dkk., 2016) | Geronggan g | Proses Kraft AA: 18% Sulfiditas: 25% T: 165°C Time: 90 min | 16,09 | | 48,15 % | | | | |
| (Rizqiani, Novriyanti, | Bambu | Proses Kraft AA: 18% | 35,45 | | 56,03 % | | | | |

| Penulis | Bahan Baku | Kondisi Proses | Hasil | | | Delignifikasi Oksigen | Hasil | | |
|-----------------------------------|--------------------|---|-------|-------------|-------|---|----------------------|------------|------------|
| | | | KaNo | Viskositas | Yield | | KaNo | Viskositas | Brightness |
| & Frianto, 2016) | | Sulfiditas: 25% T: 165°C Time: 60 min | | | | | | | |
| (Edson, Segura, & Sarto, 2016) | Eucalyptus grandis | Proses Kraft AA: 17% Sulfiditas: 30% T: 170°C Time: 110 min Ratio: 1/4 | 17,7 | 1,317 ml/g | 56,1% | Konsistensi: 12% Time: 60 min T: 95°C Alkali charge: 15g/L Tekanan Oksigen: 5 bar | 11,5 | 1,144 mL/g | 45% ISO |
| (Kaur, Bhardwaj, & Lohchab, 2018) | Jerami Padi | Proses Soda Alkali dose: 12% T: 160°C Time: 130 min Ratio: 1/4 | 15 | 643,96 mL/g | 60,2% | | | | |
| (Júnior & Gomes, 2018) | Eucalyptus | Proses Kraft AA: 13% | 63,9 | | 62,9% | Konsistensi: 10% Time: 60 min | 80: 56 100: 54 | | |

| Penulis | Bahan Baku | Kondisi Proses | Hasil | | | Delignifikasi Oksigen | Hasil | | |
|---|----------------------|--|--|------------|---------------------------------|---|--------------------------|------------|------------|
| | | | KaNo | Viskositas | Yield | | KaNo | Viskositas | Brightness |
| | | Sulfiditas: 25% T: 170°C Time: 60 min Ratio: 1/4 | | | | T: 80, 100, 120, 140°C Alkali charge: 15kg/t | 120: 54 140: 53 | | |
| (Septia, Supriadi, Suwinarti, & Amirta, 2018) | Manihot esculenta | Proses Soda Ratio: ¼ Alkali: 2, 4, 6% T: 170°C | 2: 74,4 4: 84,4 6: 85,2 | | 65,8% 59,5% 40,1% | | | | |

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB 3

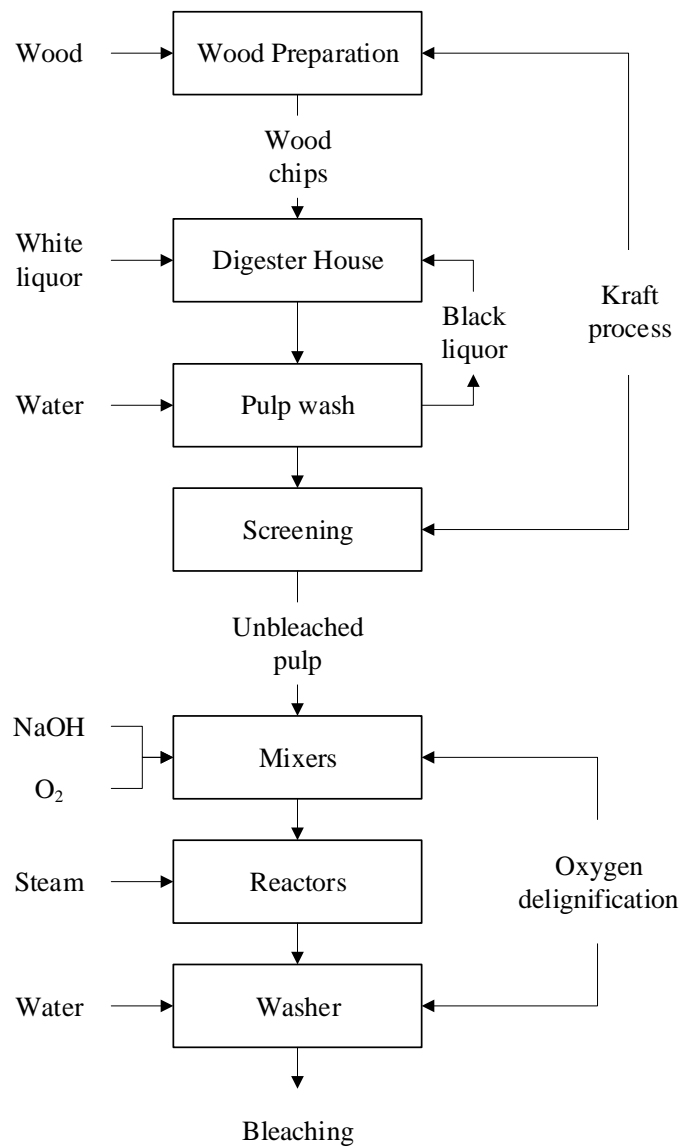
METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini direncanakan diawali dengan melakukan kajian literatur berupa konsep teori dan hasil-hasil penelitian yang relevan. Hasil literatur tersebut akan menjadi dasar untuk memecahkan permasalahan mengenai delignifikasi oksigen dalam proses *kraft pulping*. Bahan yang digunakan untuk membuat *pulp* pada jenis *Eucalyptus pellita*, *Musa textilis*, dan *Manihot Esculenta Crantz*.

3.1. Prinsip Dasar Penelitian

Pada proses pembuatan *pulp* (*pulping*) salah satu hal yang perlu dihindari adalah terjadinya degradasi fiber yang berlebihan. Degradasi *pulp* ini akan dapat membentuk fiber dengan ukuran yang lebih pendek dari standar yang ditetapkan (< 0,2mm), yang disebut dengan fine fiber. Secara teknis fine fiber ini tidak mempunyai kualitas yang baik dibanding dengan fiber yang mempunyai ukuran lebih panjang. Ukuran fiber yang terkecil ini mempunyai kemungkinan terbesar akan lolos dari proses *screening*, *washing* maupun *bleaching*.

Proses degradasi fiber maupun delignifikasi yang paling dominan bisa kita temui pada suatu proses sebelum proses *bleaching*. Proses tersebut adalah proses delignifikasi oksigen. Pada praktek industri *pulp* terjadinya peningkatan selektifitas ini dapat dilihat dari hasil analisa *pulp* baik proses delignifikasi oksigen maupun proses *bleaching*, yang tergambar dari menurunnya kehilangan fiber (Fiber Loss), meningkatnya derajat delignifikasi yang terindikasi dari penurunan bilangan Kappa (KaNo), menurunnya konsumsi bahan kimia untuk *bleaching*, serta menurunnya kandungan extractive pada *pulp* hasil proses.



Gambar 3.1 Skema Alur Penelitian

3.2. Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan antara lain:

- Chips (Bahan baku serpih) :
 - ✓ Jenis serat: *Eucalyptus pellita*, *Musa textilis*, dan *Manihot esculenta* Crantz.
 - ✓ Ukuran serat , panjang 10mm – 30 mm dengan ketebalan 3 mm – 6 mm.
 - ✓ Kandungan air (moisture) : kurang dari 25%
 - ✓ Jumlah masing masing sampel : 20 Kg (total = 60 Kg)

- Cairan pemasak (*White Liquor*) :

Kraft

- ✓ Kandungan aktive Alkali (AA) : 17%
- ✓ Sulfidity : 25% - 28%

Delignifikasi Oksigen

- ✓ Tekanan Oksigen, yang dipergunakan adalah 2 bar
- ✓ Dosis NaOH, NaOH yang dipakai adalah 2%

3.3. Peralatan yang digunakan :

- Hot air rotary digester – Haato (6 chamber): Haato/F1-229, Manufacture Haato stainless Oy – Finland.

Spesifikasi :

Type : 300 152 / F1-229

Max Permissible working pressue : 20 bar

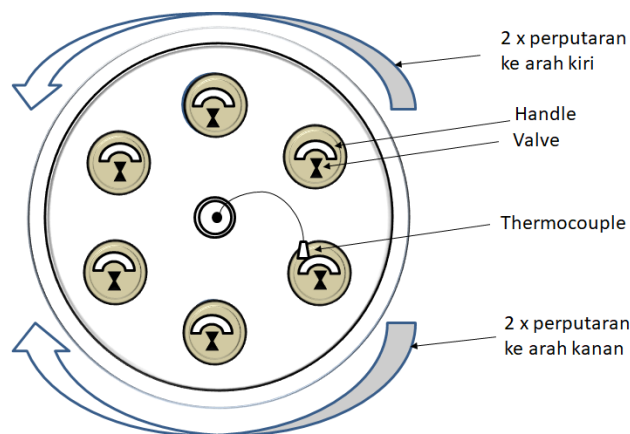
Volume : $6 \times 2.5 \text{ dm}^3$

Max Permissible working temperature : 0 – 200°C

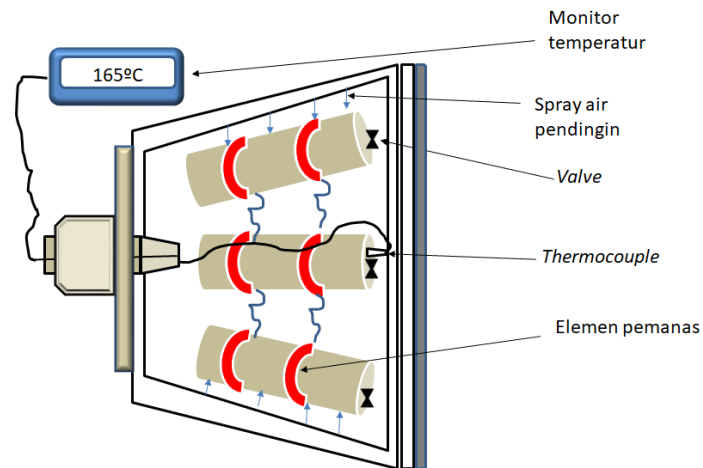
Power : 12 KW

Voltage : $3 \times 100 \text{ V}$

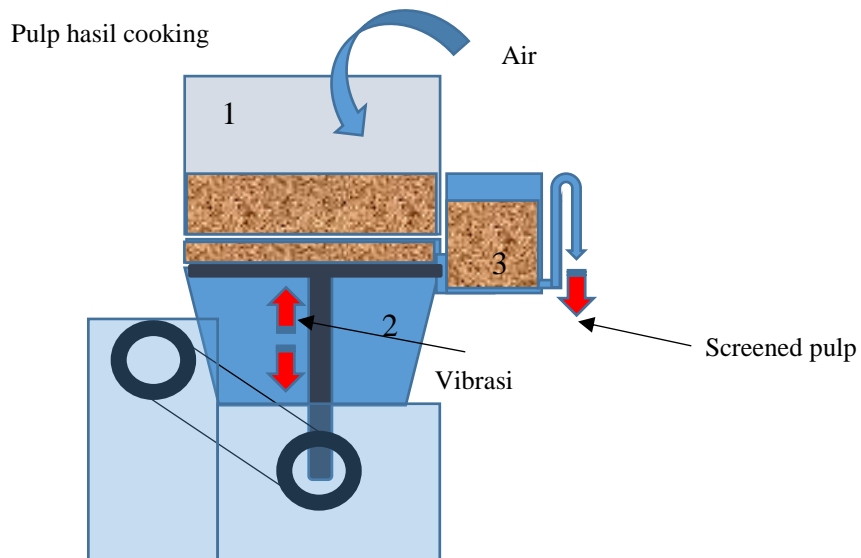
- Screen Somerville: 0.15 mm slot, Type 302, No. Seri. TA0302, produksi Jepang
- Screen sheet : 325 mesh



Gambar 3.2 Digester Haato 6 chambers



Gambar 3.3 Posisi *Chamber* dalam Digester tampak samping



Keterangan :

1. Bak penampung material
2. Screen vibrator
3. Bak penampung material hasil screening

Gambar 3.4 *Screen somerville*

3.4. Variabel Penelitian

Variabel Tetap

Kraft process:

Temperatur : 165°C ; *H-Factor* : 800 ; *Liquid ratio* : 3,5; Sulfiditas 25-28%

Delignifikasi Oksigen:

Pulp consistency: 10% ; *Maximum temperature*: 85-90°C ; *Alkaline charge*: 2% ;
Wood chips dry mass: 4 gr

Variabel Berubah:

Bahan baku : 3 jenis kayu (*Eucalyptus pellita*, *Musa textilis*, dan *Manihot esculenta Crantz.*);

Variabel Operasi:

Delignifikasi Oksigen:

Reaction time: 20, 40, 60, 80, 100 min

3.5. Prosedur Penelitian

Persiapan Bahan Baku

Bahan baku pembuatan *pulp* ini menggunakan beberapa variasi jenis kayu : *Eucalyptus Pellita* (umur 5 tahun), *Manihot Esculenta Cranzt* (umur 8-10 bulan), dan *Musa textilis* (umur 8-10 bulan). Bahan dipanen lalu dikeringkan di bawah sinar matahari. Bagian bahan yang digunakan dalam percobaan adalah ruasnya. Bahu dipotong dan disisihkan karena kandungan mineral yang tinggi namun kandungan serat rendah. Serpih bahan disiapkan dengan cara memotong ruas sebesar 3 cm × 2,5 cm × 1 cm. Bahan disiapkan dengan memotong ruas memanjang dengan ketebalan 2 cm kemudian direndam dalam air selama 24 jam lalu dipipihkan dengan alat press. Bahan kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari. Bahan kering kemudian didekortikasi dengan menggunakan dekortikator laboratorium kemudian diayak dengan wood chip screener. Bahan dekortikasi yang digunakan pada penelitian adalah chip dengan panjang 10 mm – 30 mm dan ketebalan 5 mm – 8 mm. Kandungan air (*moisture*) kurang dari 25%.

Kraft process

Skema kerja proses *cooking* menggunakan digester ini adalah : Chips kayu yang sudah ditimbang (oven dry) dimasukkan ke dalam tabung, diisi *white liquor* sesuai dengan konsumsi larutan pemasak. Chamber ditutup dan dicek hingga tidak ada kebocoran kemudian dipindahkan ke dalam digester. Setelah tabung diletakkan di dalam digester, digester ditutup dan mulai dilakukan proses *cooking* dengan menyalakan digester hingga suhu dan waktu yang sudah ditentukan untuk proses *pulping*. Setelah temperatur dan waktu pemasakan tercapai, digester dibiarkan dingin terlebih dahulu.

Tabel 3.1. *Cooking Conditions*

| Parameters | Conditions |
|--------------------------|-------------------|
| Active Alkali (%) | 17 |
| Sulfidity (%) | 25 - 28 |
| Maximum temperature (°C) | 165 |
| H-Factor | 800 |
| Wood chips dry mass (g) | 1200 |
| Liquid ratio | 3.5 |

Pulp yang sudah di *cooking* dan dicuci. Air sisa pencucian kemudian dianalisa menggunakan COD dan BOD. *Pulp* yang sudah dicuci kemudian di masukkan ke dalam *screen somerville* guna untuk memisahkan *screen pulp* dan *rejects* yang terbentuk. Proses screening ini dipisahkan berdasarkan ukuran partikel yang diinginkan. *Pulp* yang lolos proses screen ini merupakan *screened yield pulp* sedangkan yang tertahan di permukaan merupakan *reject*. Cara kerja screen somerville ini pertama *pulp* hasil *cooking* dimasukkan ke dalam bak penampung dan ditambahkan air untuk mempermudah proses screening, bagian mesin screening akan memberikan frekuensi getaran yang sesuai. *Pulp* yang tidak lolos screening merupakan *reject* yang tidak memenuhi standar kualitas *pulp* yang diinginkan. *Pulp* yang lolos screening kemudian diuji kualitasnya. *Pulp* yang diperoleh dianalisis berdasarkan parameter yang ditunjukkan pada Tabel 3.2. Lebih lengkapnya *Screen somerville* bisa dilihat pada Gambar 3.4.

Delignifikasi Oksigen

Delignifikasi oksigen dilakukan dalam reaktor berputar dengan pemanas listrik dan volume 20 liter, terdiri dari 6 tabung individu masing-masing 100 mL. Sampel *pulp* dengan 4 gr masing-masing ditempatkan ke dalam reaktor dalam *medium consistency* pada tabel 3.3 dan dipanaskan hingga suhu yang telah ditentukan. *Pulp* dicuci dengan air suling. Air sisa pencucian kemudian dianalisa menggunakan COD dan BOD. *Pulp* yang sudah dicuci kemudian disaring dan dikeringkan, kemudian diuji kualitasnya. Desain eksperimental yang digunakan sepenuhnya acak dalam pengaturan faktorial. Faktor yang terlibat adalah waktu (20,

40, 60, 80, dan 100 menit). Untuk semua kombinasi dengan suhu reaksi, tekanan oksigen dan konsistensi konstan, yaitu masing-masing 85-90°C, 2 bar dan 10%.. Dalam setiap perlakuan, *pulp* yang diperoleh dianalisis berdasarkan parameter yang ditunjukkan pada Tabel 3.2.

Tabel.3.2. Parameter analisa *pulp* hasil delignifikasi oksigen dan referensi

| No. | Method | Reference |
|-----|--------------|-------------------|
| 1. | Kappa number | TAPPI T 236 CM-94 |
| 2. | Viscosity | TAPPI T 230 |
| 3. | Brightness | TAPPI T 452 OM-02 |
| 4 | COD | |
| 5 | BOD | |

Tabel 3.3. *Typical conditions in the oxygen*

| Operation Conditions | Medium Consistency |
|-----------------------------|---------------------|
| <i>Pulp</i> consistency (%) | 10 |
| Reaction time (min) | 20, 40, 60, 80, 100 |
| Maximum temperature (°C) | 85-90 |
| Alkaline charge (%) | 2 |
| Wood chips dry mass (g) | 4 |
| Oxygen pressure (bar) | 2 |

3.6. Teknik Analisa, Target Penelitian dan Pengolahan Data

Dalam penelitian ini dilakukan dengan cara mengadakan treatment skala laboratorium maupun analisa hasil dari produk treatment.

Teknik Analisa

Dalam kegiatan analisa diawali dengan proses sampling. Yang menjadi sample utama adalah chip dengan spesifikasi , panjang 10 sampai dngan 30 mm dan ketebalan 3 sampai dengan 6 mm.

Selanjutnya tahapan proses treatment ada dua jenis, yaitu proses *cooking*

- Treatment Proses *Cooking*

Parameter yang divariasikan :

- Jenis serat / Chips = 3 variasi
- Waktu delignifikasi = 5 variasi
- Total jenis sampel hasil treatment = 15 variasi

Target Penelitian

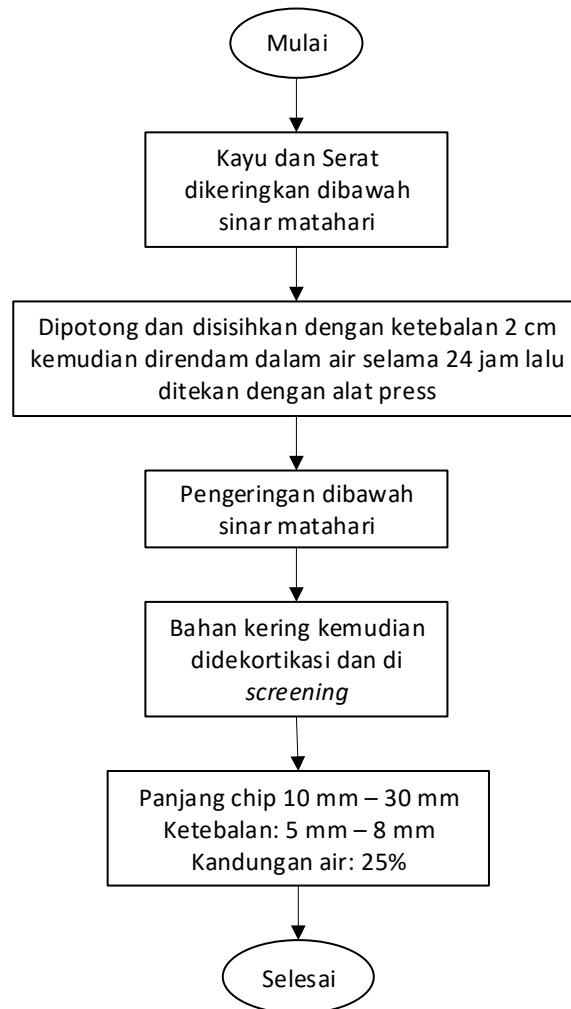
| Proses | Target |
|-----------------------|--|
| <i>Kraft process</i> | <i>Kappa Number: ± 18</i> <i>Viscosity: ≥ 900 ml/g</i> <i>Brightness: $\pm 30\%$ ISO</i> |
| Delignifikasi oksigen | <i>Kappa Number: ≤ 10</i> <i>Viscosity: 600-900 ml/g</i> <i>Brightness: $> 30\%$ISO</i> |

Pengolahan Data

- Dari analisa bilangan Kappa akan diketahui tingkat reduksi dari tiap tiap variasi. Hal ini mengindikasikan tinggi rendahnya tingkat delignifikasi dari fiber yang terbentuk.
- Dari analisa Viscosity akan diketahui tingkat degradasi fiber pada masing – masing variasi. Nilai viscosity ini mengindikasikan tinggi rendahnya tingkat degradasi fiber sekaligus menggambarkan tingkat rendemen yang dicapai dalam proses *cooking*.
- Dari analisa COD akan diketahui kebutuhan oksigen kimia untuk reaksi oksidasi terhadap bahan buangan di dalam air
- Dari analisa BOD akan diketahui jumlah oksigen terlarut yang dibutuhkan oleh organisme hidup untuk memecah atau mengoksidasi bahan-bahan buangan didalam air

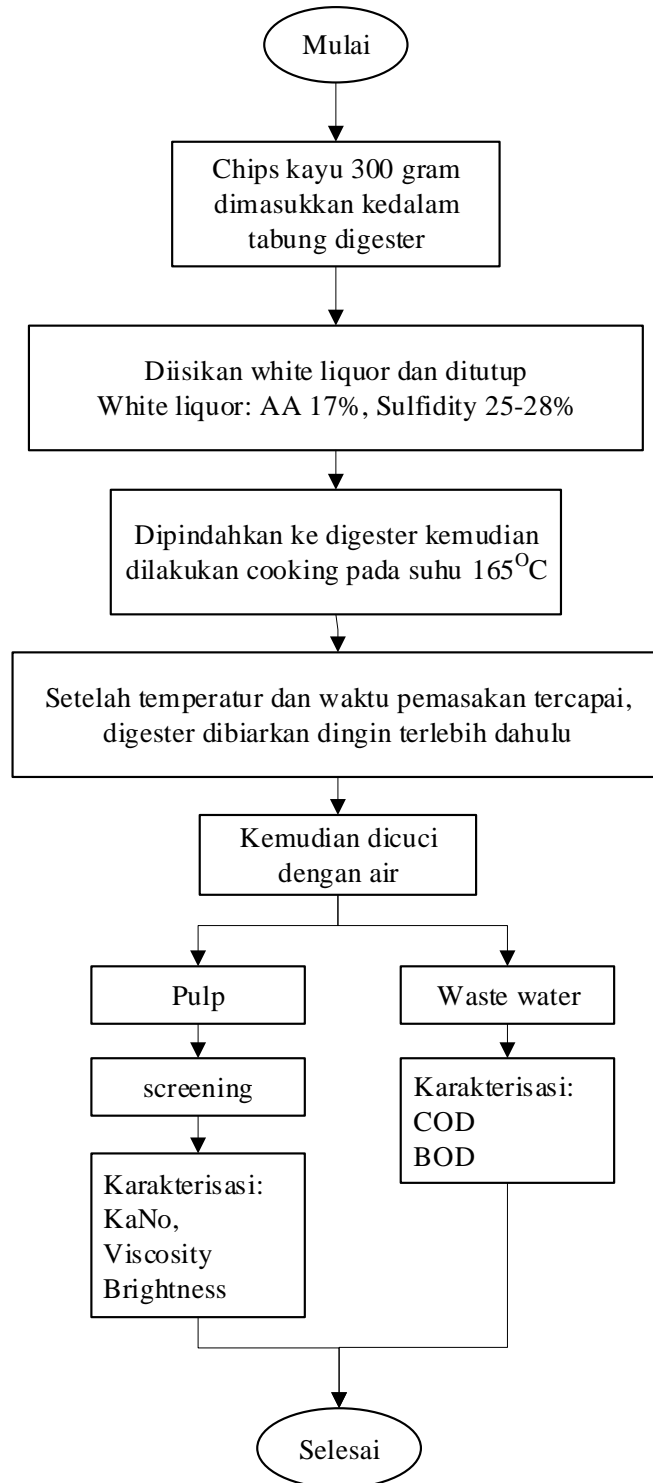
3.7. Diagram Alir Penelitian

3.7.1. Preparasi Bahan Baku



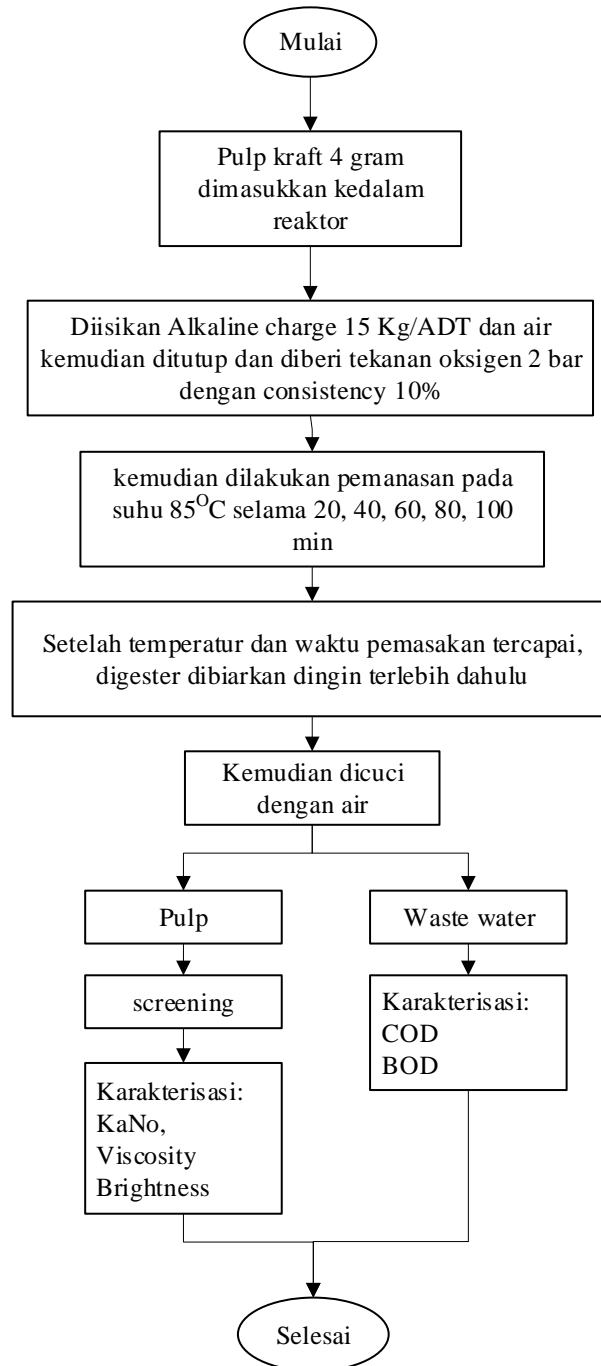
Gambar 3.5 Diagram alir Preparasi Bahan Baku

3.7.2. Kraft process



Gambar 3.6 Diagram alir *kraft process*

3.7.3. Delignifikasi Oksigen



Gambar 3.7 Diagram alir delignifikasi oksigen

3.8. Kondisi operasi untuk studi kinetika

Untuk mempelajari kinetika delignifikasi oksigen, percobaan dilakukan pada muatan alkali yang berbeda dan tekanan yang berbeda. Rentang variabel proses yang digunakan dalam eksperimen delignifikasi oksigen dirangkum dalam Tabel 3.4 Dalam semua percobaan digunakan 4 g pulp kering oven dengan *consistency* 10%. Setiap putaran dilakukan pada nilai suhu yang telah ditentukan, konsentrasi NaOH, tekanan oksigen dan diulang untuk waktu reaksi 0 sampai 60 menit.

Tabel 3.4 Kondisi operasi untuk studi kinetika

| Variable | Range |
|---------------------|--------------------------------|
| Temperature | 85, 95, 100°C |
| Amount of NaOH used | 1, 2, 4% on oven dry pulp used |
| Oxygen pressure | 2, 3, 4 bar |
| Reaction time | 0, 20, 40, and 60 minute |

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. *Kraft process*

Pada bagian pertama dari penelitian, dipelajari efek dari *kraft process* pada bahan baku yang berbeda. Pada proses pembuatan pulp skala laboratorium, dengan kondisi operasi target kappa: ± 18 , rasio antara chips kayu dan cairan pemasak adalah 1:3.5, sulfiditas 25%, nilai active alkali charge yang digunakan adalah 17%, untuk masing-masing sampel serat dan kayu. Proses ini bertujuan untuk mengubah bahan lignoselulosa menjadi serat yang dikenal sebagai pulp yang digunakan untuk pembuatan kertas. Tujuan utama dari proses ini adalah untuk menurunkan kandungan lignin (delignifikasi) yang dapat diukur dari tinggi rendahnya kappa number (KaNo) sesuai dengan target yang diinginkan. Dalam range normal nilai kappa number yang >20 menggambarkan bahwa pulp tidak dapat di bleaching karena membutuhkan banyak bahan kimia pada proses tersebut. Nilai kappa number diharapkan < 20 sesuai dengan standar pada pulping alkaline dimana range standar kappa number sebesar 12-18 (Pulp Making Section, 2006).

Pulp dengan derajat delignifikasi yang baik ditunjukkan dengan rendahnya nilai *kappa number* yang menunjukkan proses delignifikasi yang sudah komplet. Tingginya *kappa number* menunjukkan masih adanya kadar lignin yang terkandung pada pulp yang dihasilkan setelah proses pemasakan chip, berarti chip kayu dan serat yang dimasak belum sepenuhnya masak dan pulp yang dihasilkan belum menjadi serat murni dan masih mengandung zat pengotor selain selulosa dan hemiselulosa. Untuk mendapatkan nilai *kappa number* yang diinginkan, konsentrasi *active alkali* harus diperhatikan. Kappa number yang tinggi dapat juga menjadi acuan yang baik untuk proses delignifikasi oksigen. Delignifikasi oksigen dengan pulp kappa number tinggi memungkinkan menghilangkan sejumlah besar residu lignin yang ada dalam pulp. Namun, implementasinya memerlukan perencanaan, karena efektivitasnya terbatas: sekitar 50% delignifikasi. Jika delignifikasi lebih tinggi, ada degradasi fraksi karbohidrat yang serius, yang

mengakibatkan penurunan viskositas pulp dan sifat kekuatan mekanik (Jafari dkk., 2014; Júnior & Gomes, 2018).

Tabel 4.1 Karakterisasi dari *kraft pulp* dan perbandingan dengan material lain

| Raw material | Pulping Process | Yield (%) | Kappa Number | Viscosity (ml/g) | Brightness (%ISO) | Reference |
|---------------------------|-----------------|-----------|--------------|------------------|-------------------|-----------------------|
| <i>E. pellita</i> | Kraft | 53,2 | 15,87 | 918 | 35 | This study |
| <i>M. esculenta</i> | Kraft | 41,33 | 25,82 | 1042 | 30 | This study |
| <i>M. textilis</i> | Kraft | 55,44 | 12,45 | 959,3 | 40 | This study |
| Eucalyptus | Kraft | 51,3 | 16,3 | 1062 | n.d | Gabriela dkk., 2001 |
| <i>Eucalyptus grandis</i> | Kraft | 50,9 | 18,7 | n.d | n.d | Ventorim G dkk., 2014 |
| Bambu | Kraft | 50,5 | 15,5 | 1192 | n.d | Vu dkk., 2004 |
| Eucalyptus | Organosolv | n.d | 51 | 858 | n.d | Freitas dkk., 2015 |
| <i>M. esculenta</i> | Soda | 65 | 74 | n.d | n.d | Septia dkk., 2018 |
| Jerami Padi | Soda | 60,2 | 15 | 643,96 | 37,4 | Kaur dkk., 2017 |

n.d : not detected

Nilai kappa number yang didapat dari proses kraft pada *Eucalyptus pellita* dan *Musa textilis* sudah memenuhi standar range normal kappa number <20. Namun pada *Manihot esculenta Crantz* masih belum memenuhi standar sebesar 25,82. Tabel 4.1 menggambarkan studi dari berbagai peneliti tentang pembuatan pulp kraft yang memberikan hasil baik dengan rendahnya kappa number dari pulp yang dihasilkan. Dibandingkan dengan penelitian yang menggunakan metode yang sama pada bahan Eucalytus dalam Gabriela dkk., 2001; Ventorim G, Alves E, Penna L, 2014, pada studi ini dihasilkan nilai kappa number sedikit lebih kecil dibandingkan penelitian sebelumnya, hal ini dikarenakan lignin awal pada bahan *Eucalyptus grandis* lebih tinggi sebesar 31,26% (Limin, Zhaoyi, Weidong, Cheng, & Yang, 2016) sedangkan *Eucalyptus peliita* 28,09% ((Ardina dkk., 2018). Untuk

bahan *Manihot esculenta Crantz* pada studi ini menghasilkan kappa number tertinggi dibandingkan dengan penelitian kraft pulping sebelumnya, tetapi pada bahan yang sama dengan metode soda pada Septia dkk., 2018 hasil kappa yang didapat jauh lebih tinggi dibandingkan dengan metode kraft, menurut Septia dkk (2018) ini terjadi karena proses depolimerisasi lignin dalam bahan pulp menggunakan metode soda menghasilkan polimer yang berubah menjadi monomer, maka monomer bereaksi dengan polimer yang masih terkandung dalam pulp dan menghasilkan polimer baru atau lignin baru. Perbandingan untuk bahan non-wood *Manihot esculenta Crantz*, *Musa textilis*, bambu (Vu dkk., 2004), dan jerami padi (Kaur dkk., 2017), nilai kappa terendah dihasilkan pada bahan *Musa textilis* dan juga dengan metode kraft pada bahan wood. Maka untuk *Musa textilis* sangat cocok menggunakan kondisi pemasakan pulp dengan metode kraft pada studi ini.

Tingginya nilai *kappa number* menunjukkan masih tingginya kandungan lignin pada pulp yang dihasilkan. Sementara jika *kappa number* yang dihasilkan sangat rendah mengindikasikan bukan hanya lignin yang larut dalam pulp, namun juga kandungan selulosa di dalam pulp tersebut sudah rusak yang nantinya akan berpengaruh terhadap kualitas pulp, kesulitan saat pemutihan pulp dan kekuatan pulp yang rendah (Edson dkk., 2016; Gabriela dkk., 2001). Secara umum tingginya viskositas mengindikasikan besarnya ketahanan karbohidrat, oleh karena itu sifat ketahanan fisik yang baik terutama yang tergantung pada ikatan antar serat. Viskositas pulp yang tinggi akan menghasilkan pulp dengan kualitas yang lebih baik, khususnya strength atau kekuatan pulp, daya tarik dan daya sobek pulp (López dkk., 2011). Menurut Rahmati, Ebrahimi, & Sedghi, (2010), dalam memasak kraft, muatan active alkali (AA) yang lebih tinggi dapat meningkatkan residu alkali dan mengurangi hasil, jumlah kappa dan viskositas. Sulfiditas yang lebih tinggi dapat menghasilkan hasil yang lebih tinggi dan jumlah kappa yang lebih rendah. Hal ini dapat menjadi rekomendasi kedepannya untuk bahan *Eucalyptus pellita*, *Manihot esculenta Crantz*, dan *Musa textilis*. Yang mana pada bahan *Manihot esculenta Crantz* diperlukan studi lanjut untuk menghasilkan pulp dengan kappa yang lebih rendah dengan meningkatkan muatan active alkali. Pada *Eucalyptus pellita* dan *Musa textilis* jumlah kappa yang dihasilkan rendah dibandingkan bahan lainnya dengan metode yang sama (Gabriela dkk., 2001; Ventrone G, Alves E, Penna L,

2014; Vu dkk., 2004), tetapi dihasilkan viskositas yang juga rendah yang mengakibatkan terjadi penurunan untuk tingkat kekuatan pulp. Untuk dapat diatasi untuk kedepannya dengan meningkatkan sulfiditas yang lebih tinggi agar menghasilkan viskositas yang lebih tinggi.

4.2. Delignifikasi oksigen

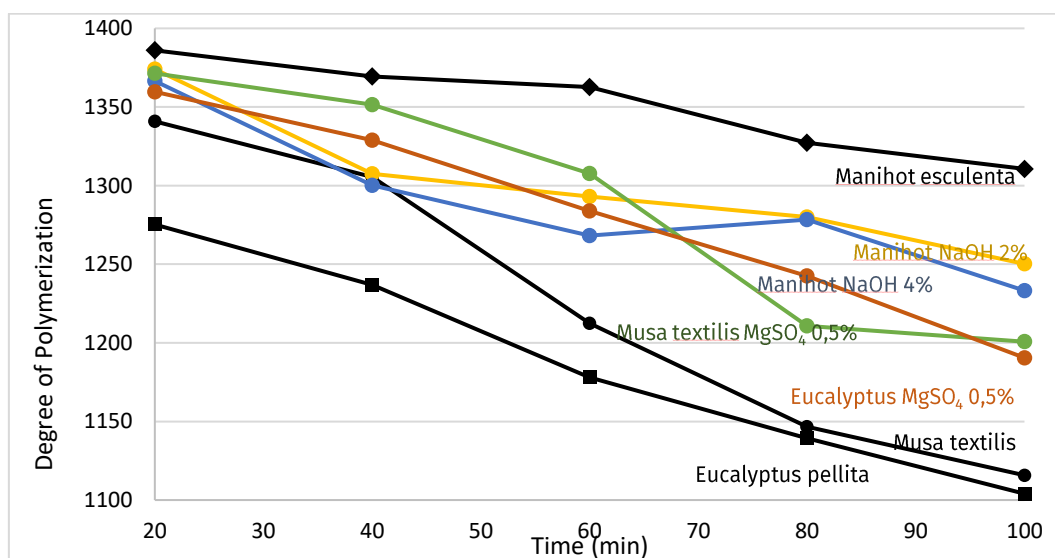
Proses delignifikasi oksigen dilakukan dengan berbagai parameter proses, antara lain, muatan NaOH, waktu reaksi, suhu reaksi dan tekanan O₂. Muatan NaOH yang digunakan adalah 1%. Waktu reaksi yang digunakan adalah 20, 40, 60, 80 dan 100 menit. Suhu reaksi yang digunakan adalah 85°C. Tekanan oksigen yang digunakan adalah 2 bar. Kualitas pulp yang dihasilkan dipengaruhi oleh jenis pulp, muatan NaOH, waktu reaksi dan suhu reaksi pada proses delignifikasi oksigen.

Parameter analisis kualitas pulp yang dihasilkan dari proses delignifikasi oksigen adalah kappa number dan viskositas. Kappa number menunjukkan proses delignifikasi dalam pulp dan tingkat nilai delignifikasi. Semakin rendah nilai kappa number, semakin tinggi kelarutan lignin dalam proses delignifikasi oksigen. Semakin tinggi kelarutan lignin, semakin tinggi nilai derajat delignifikasi dalam proses delignifikasi oksigen. Nilai viskositas menunjukkan nilai degradasi selulosa atau tingkat polimerisasi. Semakin rendah nilai viskositas, semakin tinggi degradasi selulosa. Hasil analisis pulp berdasarkan variasi waktu reaksi dalam proses delignifikasi oksigen dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Beberapa sifat pulp kraft sebelum dan sesudah delignifikasi oksigen

| time (min) | Pulp kraft | Alkali Charge (%) | MgSO ₄ (%) | Initial kappa number | Final kappa number | Initial viscosity (ml/g) | Final viscosity (ml/g) | Reference |
|------------|------------|-------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|------------------------|----------------------|
| 20 | Euca | 1 | - | 15.87 | 9.24 | 918 | 861.98 | this study |
| | Euca | 1 | 0,5 | 15.87 | 10,27 | 918 | 913,46 | |
| | Man | 1 | - | 25.82 | 18.93 | 1042 | 929.48 | |
| | Man | 2 | - | 25.82 | 18,22 | 1042 | 922,22 | |
| | Man | 4 | - | 25.82 | 17,44 | 1042 | 917,64 | |
| | Musa | 1 | - | 12.45 | 6.69 | 959.3 | 902.03 | |
| | Musa | 1 | 0,5 | 12.45 | 7,78 | 959.3 | 920,60 | |
| 40 | Euca | 1 | - | 15.87 | 8.62 | 918 | 838.46 | this study |
| | Euca | 1 | 0,5 | 15.87 | 9,37 | 918 | 894,68 | |
| | Man | 1 | - | 25.82 | 18.49 | 1042 | 919.42 | |
| | Man | 2 | - | 25.82 | 15,69 | 1042 | 881,65 | |
| | Man | 4 | - | 25.82 | 12,91 | 1042 | 877,20 | |
| | Musa | 1 | - | 12.45 | 6.49 | 959.3 | 880.50 | |
| | Musa | 1 | 0,5 | 12.45 | 7,11 | 959.3 | 908,48 | |
| 60 | Euca | 1 | - | 15.87 | 8.37 | 918 | 802.32 | this study |
| | Euca | 1 | 0,5 | 15.87 | 9,01 | 918 | 867,30 | |
| | Man | 1 | - | 25.82 | 17.54 | 1042 | 915.26 | |
| | Man | 2 | - | 25.82 | 13,54 | 1042 | 872,87 | |
| | Man | 4 | - | 25.82 | 10,25 | 1042 | 857,64 | |
| | Musa | 1 | - | 12.45 | 6.24 | 959.3 | 823.43 | |
| | Musa | 1 | 0,5 | 12.45 | 6,77 | 959.3 | 881,81 | |
| 80 | Euca | 1 | - | 15.87 | 8.15 | 918 | 778.42 | this study |
| | Euca | 1 | 0,5 | 15.87 | 8,33 | 918 | 841,94 | |
| | Man | 1 | - | 25.82 | 17.22 | 1042 | 893.73 | |
| | Man | 2 | - | 25.82 | 10,88 | 1042 | 864,91 | |
| | Man | 4 | - | 25.82 | 10,16 | 1042 | 863,88 | |
| | Musa | 1 | - | 12.45 | 5.75 | 959.3 | 782.94 | |
| | Musa | 1 | 0,5 | 12.45 | 5,96 | 959.3 | 822,47 | |
| 100 | Euca | 1 | - | 15.87 | 7.51 | 918 | 756.55 | this study |
| | Euca | 1 | 0,5 | 15.87 | 7,88 | 918 | 809,96 | |
| | Man | 1 | - | 25.82 | 16.49 | 1042 | 883.61 | |
| | Man | 2 | - | 25.82 | 9,79 | 1042 | 846,65 | |
| | Man | 4 | - | 25.82 | 8,53 | 1042 | 836,24 | |
| | Musa | 1 | - | 12.45 | 4.8 | 959.3 | 763.84 | |
| | Musa | 1 | 0,5 | 12.45 | 5,52 | 959.3 | 816,27 | |
| 60 | Bambu | 2,5 | 0,4 | 29,9 | 15,1 | - | - | (Rahmati dkk., 2010) |
| 60 | Bambu | 2 | 0,5 | 12,9 | 6,7 | 1091 | 933 | (Vu dkk., 2004) |

| time (min) | Pulp kraft | Alkali Charge (%) | MgSO ₄ (%) | Initial kappa number | Final kappa number | Initial viscosity (ml/g) | Final viscosity (ml/g) | Reference |
|------------|------------|-------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|
| 60 | Euca | 1,5 | - | 14,9 | 9,5 | 1227 | 1038 | (Edson dkk., 2016) |
| 60 | Bambu | 2 | 0,5 | 20 | 11,5 | 1310 | 1040 | (Salmela, Alén, & Vu, 2008b) |
| 60 | Euca | 1,5 | - | 63,9 | 51,26 | - | - | (Júnior & Gomes, 2018) |
| | | 3 | - | 63,9 | 48,92 | - | - | |
| | | 4,5 | - | 63,9 | 47,47 | - | - | |
| | | 6 | - | 63,9 | 46,03 | - | - | |
| 60 | Euca | 2 | - | 27,2 | 13,4 | - | - | (Zhao dkk., 2018) |



Gambar 4.1. Pengaruh waktu reaksi terhadap derajat polimerisasi pada delignifikasi oksigen

Dalam studi ini, nilai kappa number setelah proses delignifikasi oksigen menurun dengan range antara 26-61%. Kappa number tertinggi didapat pada bahan *Manihot esculenta* Crantz sebesar 18.93-16.49 yang mengalami penurunan 26.68-36.13% dari kappa number awal. Untuk bahan *Eucalyptus pellita* dan *Musa textilis*, hasil penurunan kappa number setelah proses delignifikasi oksigen sangat signifikan. Pada *Eucalyptus pellita* penurunan kappa number range 41.78-52.68% dan pada

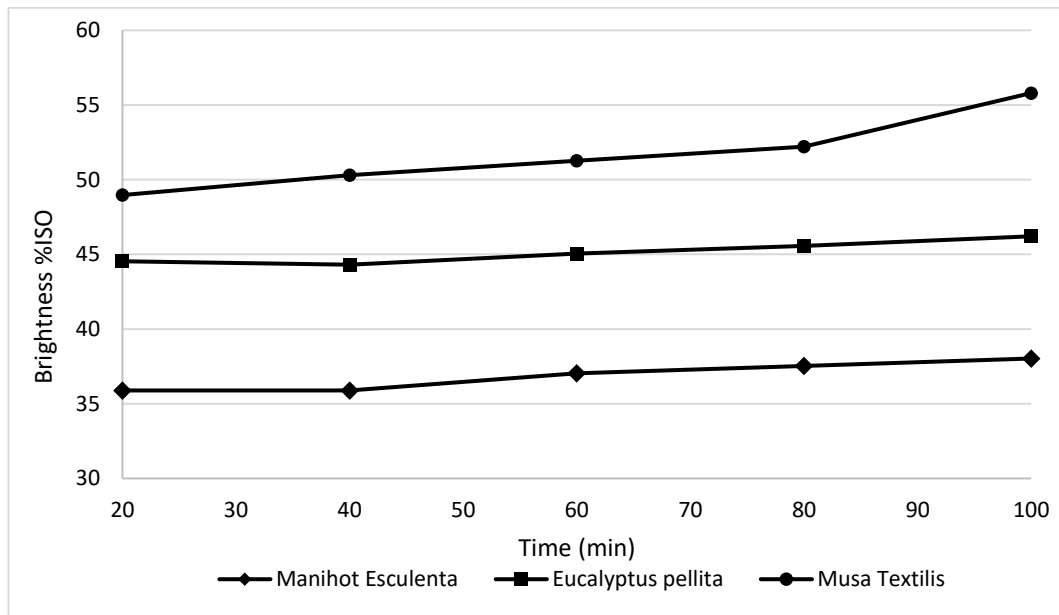
Musa textilis range 46.27-61.45% dengan kappa number akhir 7.51 dan 4.8. Hasil studi ini lebih baik pada bahan *Musa textilis* dibandingkan dengan penelitian Rahmati dkk., 2010; Salmela dkk., 2008a; Vu dkk., 2004; Zhao dkk., 2018 yang mana untuk mendapatkan penurunan kappa number sebesar 49% di pemasakan 60 menit membutuhkan muatan alkali sebesar 2% sedangkan pada studi ini membutuhkan muatan alkali sebesar 1%, sedangkan untuk *Eucalyptus pellita* memerlukan waktu pemasakan 80 menit untuk mencapai penurunan 49% kappa number dengan muatan alkali 1%. Pada *Manihot esculenta Crantz* penurunan kappa number tertinggi sebesar 36,13% pada menit 100. Hal ini perlu dilakukan treatment dengan menaikkan muatan alkali dimana menurut Zou (2002) peningkatan muatan NaOH menghasilkan tingkat delignifikasi yang lebih tinggi. Dapat dilihat pada Tabel 4.2 pada *Manihot esculenta Crantz* dengan meningkatkan muatan alkali 2% menghasilkan penurunan kappa number dengan range 29.45-62,08% dan pada muatan alkali 4% menghasilkan penurunan kappa number dengan range 32,45-66,96%. Pada muatan alkali 2% membutuhkan waktu pemasakan 60 menit untuk mencapai penurunan kappa number sebesar 49% sesuai dengan hasil penelitian sebelumnya (Rahmati dkk., 2010; Salmela dkk., 2008a; Vu dkk., 2004; Zhao dkk., 2018) sedangkan pada muatan alkali 4% membutuhkan waktu pemasakan 40 menit untuk mencapai penurunan kappa number sebesar 49%.

Terjadi degradasi fraksi karbohidrat yang serius, dikarenakan penurunan kappa number > 50% yang terjadi pada waktu reaksi 100 menit untuk bahan *Eucalyptus pellita* dan *Musa textilis* yang mengakibatkan penurunan viskositas pulp hingga 20.37% untuk *Musa textilis* dan 17.59% untuk *Eucalyptus pellita*. Berdasarkan Tabel 4.2 viskositas semakin rendah selama waktu reaksi. Harga viskositas yang tinggi pada waktu 20 menit awal proses karena kerapatan atau ikatan antar serat yang tetap baik, walaupun selulosa ikut terdegradasi oleh cairan pemasak (Vu dkk., 2004). Hilangnya hemiselulosa pada derajat delignifikasi yang rendah dapat menghasilkan viskositas pulp yang lebih tinggi. Pan G.X., (2004) mengatakan bahwa derajat polimerisasi pada fiber berhubungan dengan viskositas pulp. Lamanya waktu reaksi akan menghasilkan viskositas yang rendah seperti yang ditunjukkan pada grafik Gambar 4.1 ikatan antar serat khususnya selulosa terdegradasi oleh liquor menyebabkan kekuatan fiber menjadi rendah dan

meningkatnya kelarutan pulp. Proses delignifikasi dan degradasi terjadi selama proses delignifikasi oksigen. Derajat polimerisasi tergantung pada jenis kayu, teknologi proses pengolahan dan metode isolasi selulosa. Menurut Buzala dkk⁽²⁰¹⁶⁾ standar derajat polimerisasi untuk pulp sebesar ≥ 1200 (sesuai dengan standar ISO 5351: 2012). Lamanya waktu reaksi berlangsung berpengaruh pada menurunnya derajat polimerisasi pada kraft pulp yang dihasilkan. Dapat dilihat pada Gambar 4.1 Bahwa pada waktu 60 menit terjadi penurunan yang mengakibatkan penurunan derajat polimerisasi hingga melewati batas standar pada bahan kraft pulp *Eucalyptus pellita*. Untuk bahan *Musa textilis* penurunan derajat polimerisasi hingga melewati batas standar terjadi pada waktu reaksi 80 menit sebesar 1146.7. Pada bahan *Manihot esculenta Crantz* dapat dilihat pada waktu reaksi 20-100 menit nilai derajat polimerisasi masih diatas standar minimum. Hal ini perlu dilakukan treatment dengan menambahkan zat addictive yang dapat menjaga viskositas agar penurunan derajat polimerisasi tidak begitu besar. Menurut Bouchard, Wang, & Berry, (2011) dengan penambahan $MgSO_4$, tingkat delignifikasi berkurang karena konsentrasi Mg meningkat. Peningkatan viskositas yang signifikan ketika Mg ditambahkan sebagai $MgSO_4$. Dapat dilihat pada Gambar 4.1 *Musa textilis* kenaikan viskositas sebesar 39,38 ml/g dan *Eucalyptus pellita* kenaikan viskositas 57,92 ml/g dibandingkan dengan proses delignifikasi oksigen yang tidak menggunakan $MgSO_4$.

4.2.1. Analisa *Brightness* pada Delignifikasi Oksigen

Kinerja keseluruhan tahap delignifikasi oksigen diukur dengan penurunan jumlah kappa dan peningkatan kecerahan. Analisis *brightness* (kecerahan) dari pulp berkorelasi dengan derajat putih dan biasanya menggunakan satuan persen. Derajat kecerahan merupakan indikator dari jumlah bahan kimia yang akan digunakan pada proses *bleaching* untuk mencapai warna putih yang diinginkan. Semakin besar derajat kecerahan, maka semakin rendah konsentrasi atau jumlah bahan kimia yang digunakan untuk proses *bleaching*

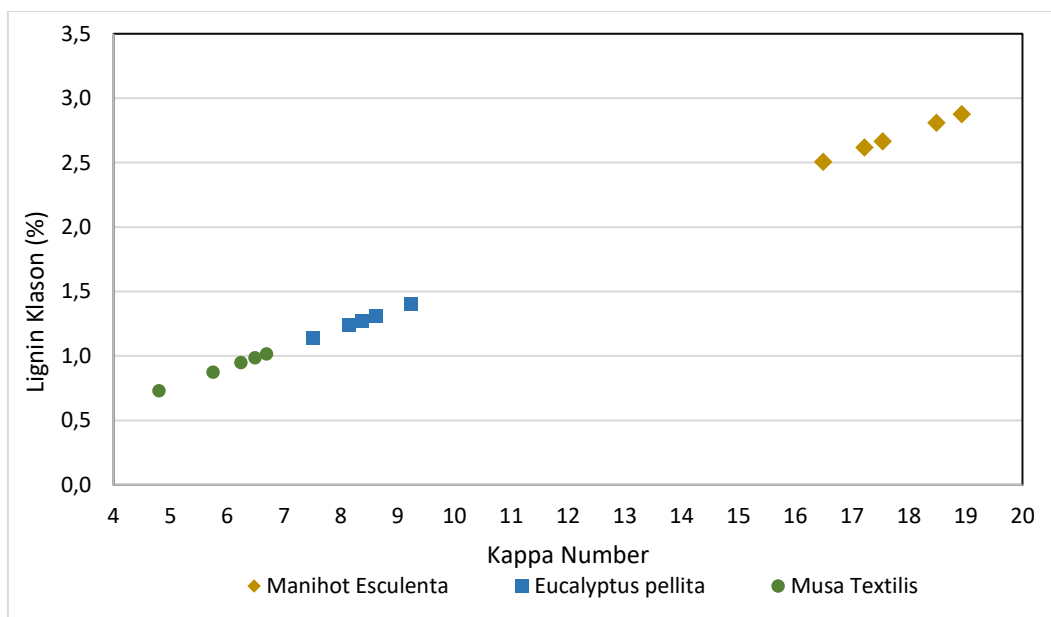


Gambar 4.2. Pengaruh waktu reaksi terhadap *brightness* pada delignifikasi oksigen

Brightness adalah parameter penting yang menandai jalannya proses delignifikasi pulpa. Dengan meningkatnya NaOH yang ditambahkan, yang merupakan faktor utama yang menentukan tingkat delignifikasi dalam proses oksigen-alkali, dan penurunan jumlah kappa, kecerahan harus meningkat. Namun, peningkatan kecerahan yang diperoleh dalam proses delignifikasi oksigen tidak besar, yang menunjukkan bahwa sejumlah besar kromofor lignin resisten terhadap oksigen (Danielewicz & Surma-Ślusarska, 2006). Gambar 4.2 menunjukkan kecenderungan kecerahan yang meningkat seiring dengan meningkatnya waktu reaksi. Dibandingkan dengan penelitian Edson dkk., (2016); Freitas dkk., (2015) nilai kecerahan pada *Eucalyptus pellita* sesuai sebesar 45,05% ISO pada 60 menit sedangkan pada *Musa textilis* mendapatkan kecerahan yang lebih tinggi sebesar 51,26% ISO pada 60 menit dan pada *Manihot esculenta* masih jauh dari hasil penelitian sebelumnya. Nilai kecerahan cenderung meningkat dengan menurunnya Kappa number dan viskositas, sementara kecerahan meningkat secara signifikan dengan waktu reaksi, yang disebabkan oleh delignifikasi dan degradasi karbohidrat di seluruh proses. Temuan ini menunjukkan bahwa perpanjangan waktu reaksi mendorong degradasi lignin (Liu, Cao, Yao, & Wu, 2013).

4.2.2. Kandungan lignin dalam pulp

Lignin berfungsi sebagai perekat antar serat, tidak larut dalam air dan bersifat stabil di alam (Watkins, dkk., 2015). Lignin sisa dalam pulp memiliki pengaruh yang kurang baik terhadap warna dan menyebabkan lembaran menjadi kaku (Sugesty, dkk., 2015).



Gambar 4.3 Pengaruh Nilai Kappa Number terhadap kadar lignin (%) dalam pulp kayu Musa Textilis, Eucalyptus Pellita dan Manihot Esculenta Crantz

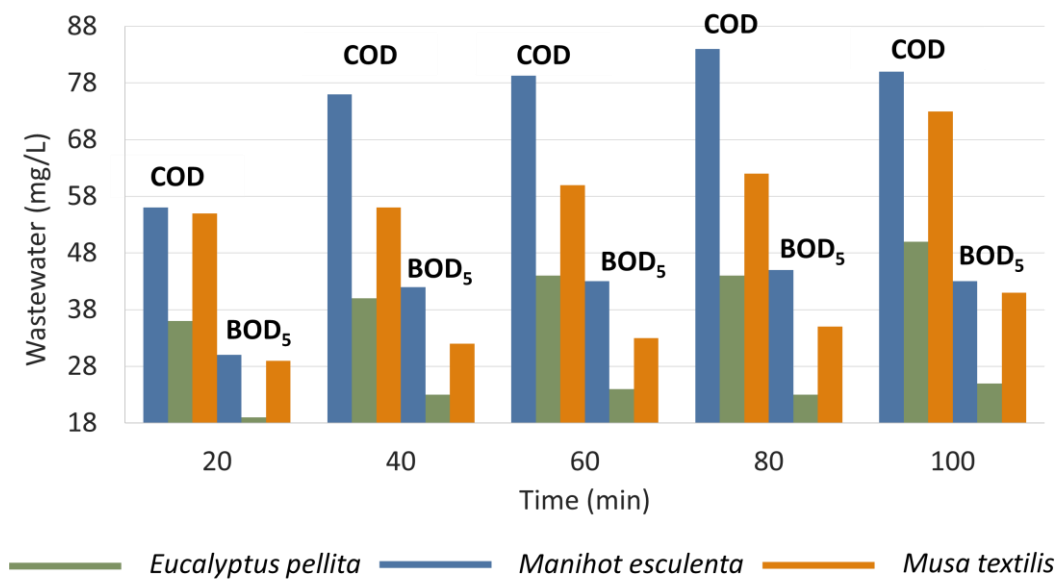
Kadar lignin di dalam pulp digunakan untuk mengetahui berapa persen bahan kimia yang digunakan dan berapa persen kadar lignin yang tertinggal setelah proses pulping selesai. Pulp dan kertas yang baik harus mempunyai kadar lignin yang rendah ($<4\%$) (Martawijaya, A dan Barly, 2009).

Kappa number digunakan untuk menentukan kadar lignin yang masih terdapat di dalam pulp. Dari grafik Gambar 4.3 Pengaruh nilai *kappa number* terhadap lignin (%) dalam pulp, dapat dilihat bahwa semakin tinggi nilai *kappa number* semakin tinggi lignin yang masih terkandung di dalam pulp. Pada serat *Musa textilis* dengan nilai kappa berturut-turut 6,69, 6,49, 6,24, 5,75, dan 4,8 di dapatkan % lignin masing-masing sebesar 1,01%, 0,98%, 0,94%, 0,87%, dan 0,72%. Pada Kayu *Eucalyptus pellita* dengan masing-masing kappa number 9,24,

8,62, 8,37, 8,15, dan 7,15 didapatkan % lignin sebesar 1,40%, 1,31%, 1,27%, 1,23% dan 1,14%. Sedangkan pada kayu *Manihot Esculenta Crantz* dengan kappa number 18,93, 18,49, 17,54, 17,22, dan 16,49 didapatkan masing-masing % lignin 2,87%, 2,81%, 2,66%, 2,61% dan 2,50%. Dari data yang di dapat kandungan lignin di dalam pulp kayu *Manihot esculenta Crantz* relatif lebih tinggi dibandingkan dengan kandungan lignin pada pulp serat *Musa textilis* dan kayu *Eucalyptus pellita*.

4.2.3. Kandungan COD dan BOD pada Limbah

Salah satu faktor penting dalam delignifikasi oksigen pada pulp adalah sifat beban pencemaran limbah. Beban COD (*Chemical Oxygen Demand*) dan BOD (*Biochemical Oxygen Demand*) bergantung pada lignin, karbohidrat, dan komponen terlarut lainnya dalam limbah. Semakin banyak komponen-komponen ini larut, semakin banyak COD dan BOD dihasilkan (Miri, Ghasemian, Resalati, & Zeinaly, 2015). Hasil pengukuran beban COD dan BOD menunjukkan tingkat pencemaran dengan waktu reaksi pada proses delignifikasi oksigen.



Gambar 4.4. Pengaruh waktu reaksi terhadap COD dan BOD pada delignifikasi oksigen

Basta (1996) menyatakan bahwa karbohidrat berperan cukup besar dalam kadar COD dari limbah proses OD, yaitu sebesar 40%. Sedangkan lignin hanya 20%. Pada Gambar 4.4, terlihat bahwa semakin lama waktu reaksi, kadar COD

cenderung meningkat, kecuali pada bahan *Manihot esculenta Crantz*, yang menurun pada waktu 100 menit. Kadar COD dan BOD seharusnya meningkat seiring dengan waktu reaksi. Namun, menurut Gullichsen (2002), lignin sisa dalam *pulp* sulit diketahui jumlahnya dengan pasti karena struktur kimia lignin yang kompleks. Pemisahan lignin sulit dilakukan dengan tepat karena selama proses pemisahan, sebagian lignin yang telah terurai akan berikatan kembali, sehingga kadar BOD dan COD dapat menurun. Seluruh hasil COD dan BOD telah sesuai dengan baku mutu limbah, yaitu COD <180 mg/L dan BOD₅ <50 mg/L.

4.2.4. Kinetika Delignifikasi Oksigen *Manihot esculenta Crantz*

Kinetika delignifikasi oksigen biasanya disajikan oleh persamaan power law yang mencakup pengaruh variabel proses seperti suhu reaksi, tekanan oksigen, dan konsentrasi kaustik:

$$-r_L = -\frac{dK}{dt} = k[OH^-]^m [P_{O_2}]^n K^q \quad (4,1)$$

Dengan asumsi konsentrasi alkali konstan selama reaksi delignifikasi, data delignifikasi oksigen dapat disesuaikan dengan model hukum daya umum yang diusulkan oleh Schoon (1982).

$$-\frac{dK}{dt} = k_q K^q \quad (4,2)$$

Dalam studi kinetika, konstanta laju (k_q) menggabungkan suhu absolut (T), konsentrasi natrium hidroksida awal (OH^-) dan tekanan (P_{O_2}) menjadi satu parameter proses tunggal yang menggambarkan kinetika delignifikasi oksigen.

$$k_q = A_q \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) (OH^-)^m (P_{O_2})^n \quad (4,3)$$

Keuntungan menggabungkan semua variabel ke dalam parameter proses tunggal (k_q) adalah bahwa Persamaan 4,2 dapat diintegrasikan antara batas (K_0), angka kappa awal pada waktu (t) sama dengan nol, dan nomor kappa apa pun (K) pada waktu (t) asalkan koefisien reaksi (k_q) dan urutan reaksi (q) kira-kira konstan.

$$\frac{\left(\frac{1}{K^{q-1}}\right) - \left(\frac{1}{K_0^{q-1}}\right)}{(q-1)} = kt \quad \text{untuk } q \neq 1 \quad (4,3)$$

Pengaruh kondisi operasi seperti konsentrasi alkali, suhu reaksi, dan tekanan oksigen pada suhu kamar pada kinetika O-delignifikasi pulp kraft *Manihot esculenta Crantz* kappa tinggi (kappa 24,436 dan viskositas = 1042 mL/g) dipelajari.

Parameter q yang menunjukkan orde reaksi sehubungan dengan nomor Kappa ditemukan dari Persamaan 4.3, dengan solusi trial and error digunakan mengikuti metode analisis integral. Rincian prosedur perhitungan disajikan dalam Appendix D. Nilai q ditemukan 1,7.

Tabel 4.3 Nilai Konstanta dari Berbagai Eksperimen (q=1,7)

| Temperature (K) | Oxygen Pressure (bar) | Oxygen Pressure (g/L) | NaOH (g/L) | k _q |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|----------------|
| 348 | 2 | 0,0831 | 20 | 0,000985785 |
| 358 | 2 | 0,0831 | 20 | 0,001301438 |
| 358 | 2 | 0,0831 | 10 | 0,00066404 |
| 358 | 2 | 0,0831 | 40 | 0,002127583 |
| 358 | 3 | 0,1247 | 20 | 0,00165121 |
| 358 | 4 | 0,1662 | 20 | 0,002165654 |
| 368 | 2 | 0,0831 | 20 | 0,001686615 |
| 373 | 2 | 0,0831 | 20 | 0,002280017 |

Tabel 4.3 termasuk pengaruh suhu, konsentrasi dan tekanan oksigen. Persamaan 4.4 menunjukkan hubungan antara variabel-variabel ini dan konstanta laju reaksi:

$$\ln(k_q) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + m\ln[OH^-] + n\ln[P_{O_2}] \quad (4,4)$$

Orde Reaksi dalam Konsentrasi NaOH

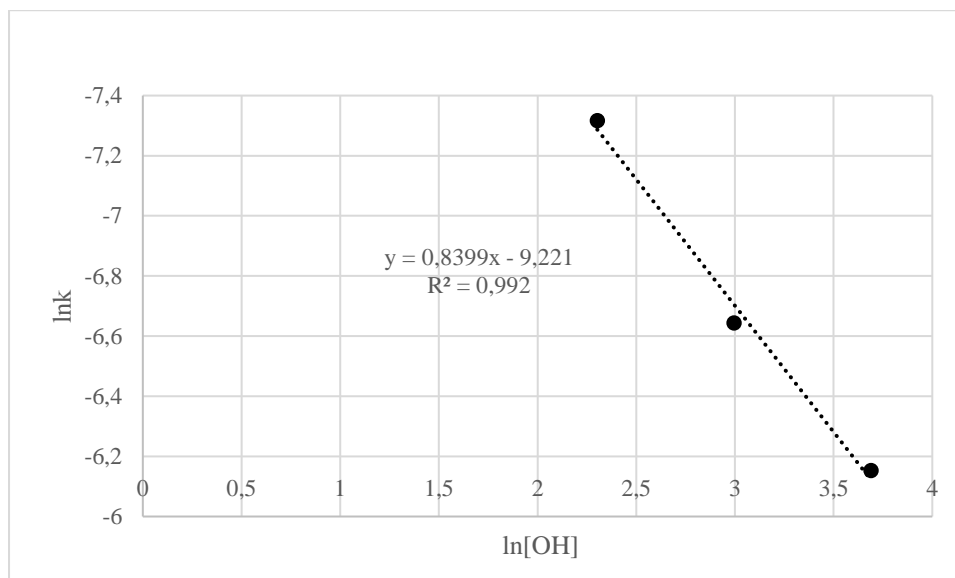
Pada konsentrasi NaOH variabel, tetapi suhu T dan tekanan oksigen konstan persamaan (4,4) menyederhanakan persamaan (4,5):

$$\ln(k_q) = C1 + m\ln[OH^-] \quad (4,5)$$

Dimana C1 konstan

Logaritma konstanta laju k untuk percobaan dengan variabel [OH⁻] pada suhu 85°C dan tekanan oksigen 2 bar (0,0831 g/L) diplotkan dibandingkan [OH⁻] pada

Gambar 4.5. Hubungan linear diperoleh untuk 3 poin data. Slope menghasilkan orde reaksi dalam konsentrasi 0,839.



Gambar 4.5 ln(k_q) vs ln[OH⁻] pada 85°C dan tekanan oksigen 2 bar (0,0831 g/L)

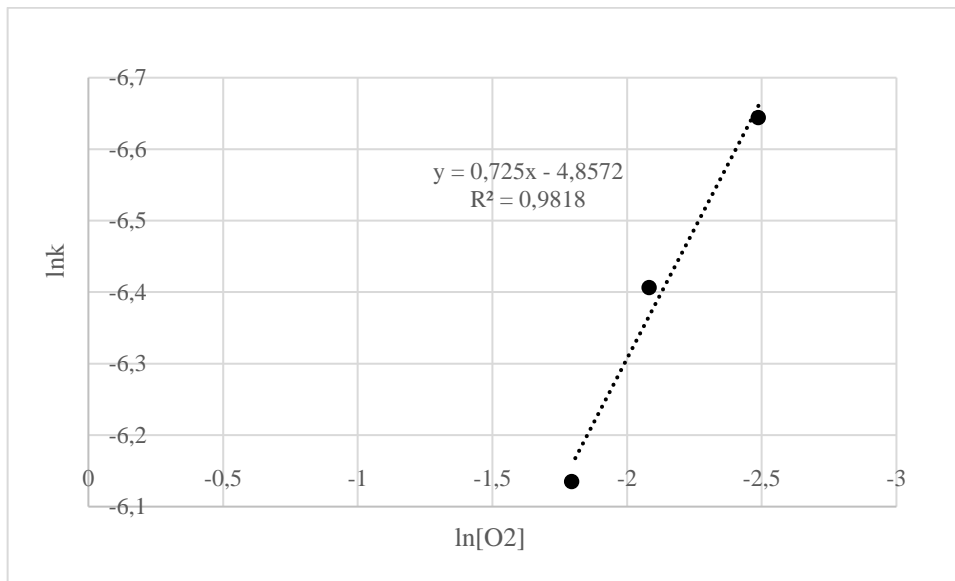
Orde Reaksi dalam Tekanan Oksigen

Pada tekanan oksigen variabel, tetapi suhu T dan konsentrasi NaOH konstan persamaan (4,4) menyederhanakan persamaan (4,6):

$$\ln(k_q) = C_2 + n \ln[P_{O_2}] \quad (4,6)$$

Dimana C₂ konstan

Logaritma konstanta laju k untuk percobaan dengan variabel [P_{O₂}] pada suhu 85°C dan konsentrasi NaOH 20 g/L diplotkan dibandingkan [P_{O₂}] pada Gambar 4.6. Hubungan linear diperoleh untuk 3 poin data. Slope menghasilkan orde reaksi dalam konsentrasi 0,725.



Gambar 4.6 $\ln(kq)$ vs $\ln[P_{O_2}]$ pada 85°C dan konsentrasi NaOH 20 g/L

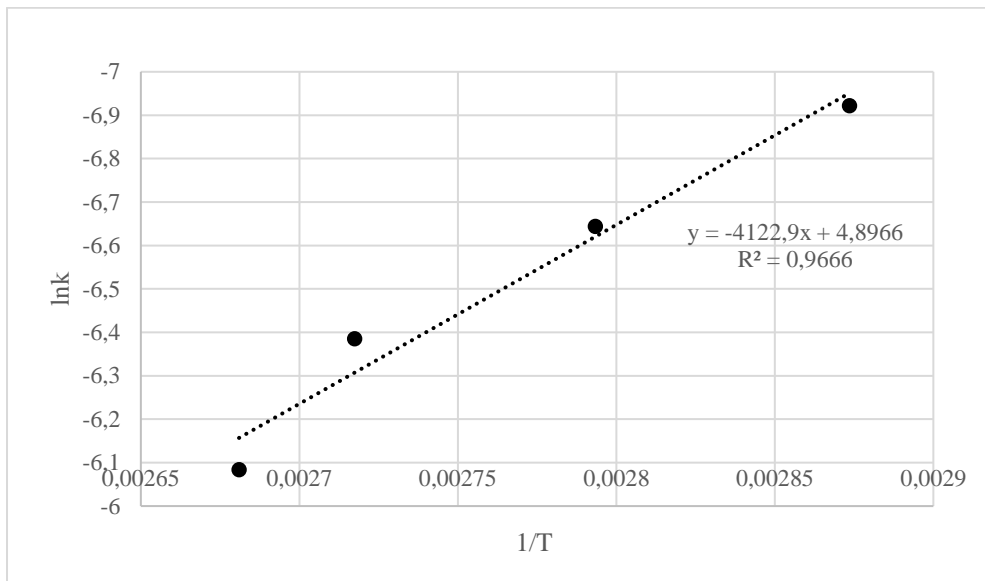
Energi Aktivasi

Pada suhu variabel, tetapi tekanan oksigen dan konsentrasi NaOH konstan persamaan (4,4) menyederhanakan persamaan (4,7):

$$\ln(k_q) = C_3 - \frac{E}{RT} \quad (4,7)$$

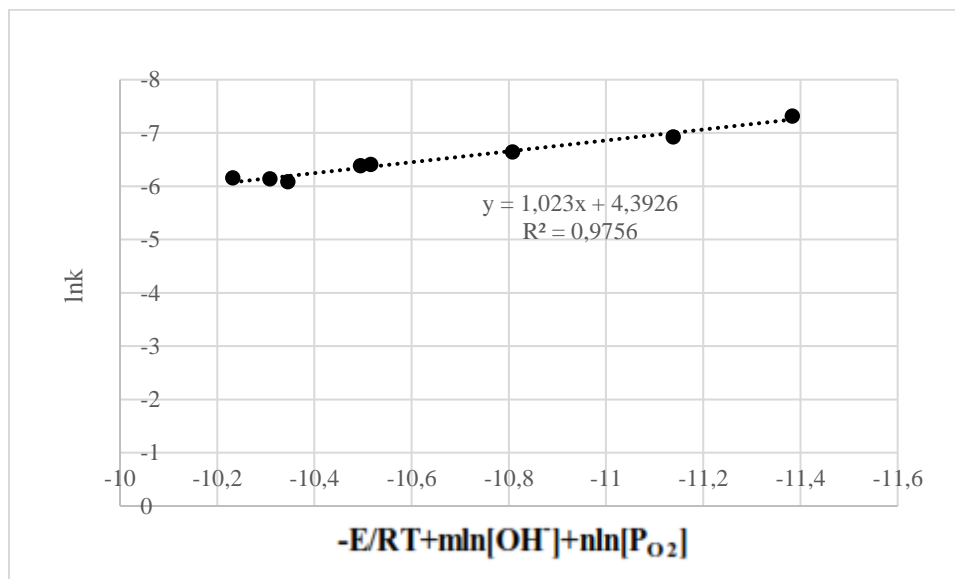
Dimana C₃ konstan

Logaritma konstanta laju k untuk percobaan dengan variabel suhu pada tekanan 2 bar dan konsentrasi NaOH 20 g/L diplotkan dibandingkan $1/T$ pada Gambar 4.7. Hubungan linear diperoleh untuk 4 poin data. Kemiringan menghasilkan $-E/R$ maka energy aktivasi adalah 34237 J/mol atau 34,237 kJ/mol.



Gambar 4.6 $\ln(k_q)$ vs $1/T$ pada tekanan 2 bar dan konsentrasi NaOH 20 g/L

Dengan memasukkan nilai-nilai m , n dan E dalam persamaan (4,4), factor frekuensi A dihitung dengan mendapatkan yang paling cocok untuk plot $\ln(k_L)$ (dengan k_L terdaftar pada Tabel 4.3) versus $-\frac{E}{RT} + m\ln[OH^-] + n\ln[P_{O_2}]$ Gambar 4.7 akan menunjukkan plot antara $\ln(k_L)$ versus $-\frac{E}{RT} + m\ln[OH^-] + n\ln[P_{O_2}]$



Gambar 4.7 $\ln(k_L)$ versus $-\frac{E}{RT} + m\ln[OH^-] + n\ln[P_{O_2}]$

Dari fit garis lurus yang baik pada Gambar 4.7, memberikan

$$A = e^{4,3926} = 80,85 \text{ min}^{-1} (\text{g/l})^m (\text{g/l})^n$$

Dengan demikian persamaan untuk tingkat delignifikasi menjadi:

$$-r_L = -\frac{dK}{dt} = 80,85 e^{\frac{34,237}{RT}} [OH^-]^{0,839} [P_{O_2}]^{0,725} K^{1,7}$$

Tabel 4.4. Perbandingan Hasil Persamaan Kinetika

| Reference | [OH-] exponent (m) | PO ₂ exponent (n) | Kappa Number exponent (q) | Active Energy (kJ/mol) |
|----------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Agarwal (1998) | 0.92 | 0.53 | 7.7 | 107.2 |
| Perng (1997) | 0.4 | 0.5 | 4.8 | 60 |
| Teder (1981) | 0.6 | 0.5 | 3.2 | 70 |
| Iribane (1997) | 0.7 | 0.7 | 2.0 | 51 |
| Jafari (2015) | 0.47 | 0.47 | 3.5 | 47 |
| This study | 0,839 | 0,725 | 1,7 | 34,237 |

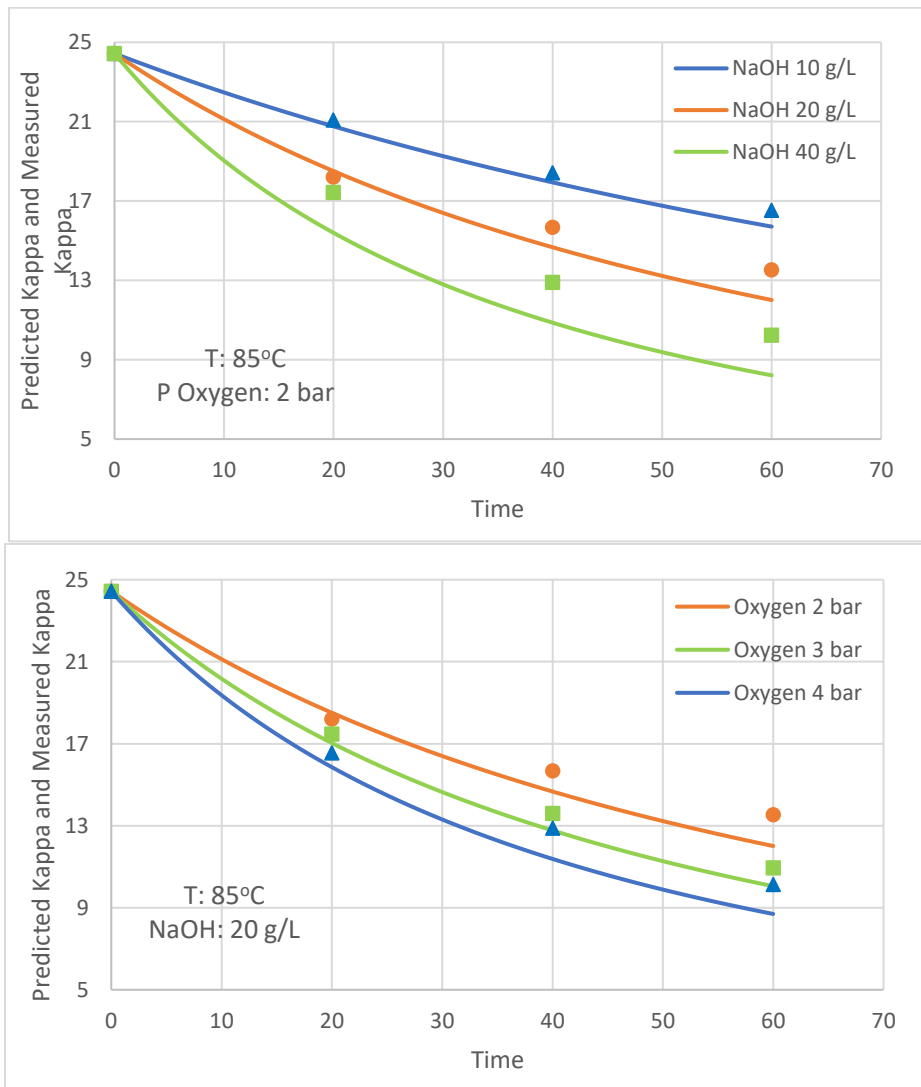
Dapat dilihat bahwa tingkat delignifikasi dan luasnya delignifikasi meningkat dengan meningkatnya konsentrasi alkali, tetapi jelas kinetika menunjukkan urutan reaksi yang lebih rendah dalam konsentrasi alkali dari 1,0. Pesanan reaksi bervariasi dari 0,4 hingga 0,92 telah dilaporkan dalam penelitian sebelumnya yang dilakukan pada delignifikasi oksigen. Pada studi ini menghasilkan energy aktivasi yang lebih rendah dari penelitian sebelumnya, untuk orde reaksi m, n, dan q hampir mendekati dengan penelitian yang dilakukan Iribane (1997). Hal ini kemungkinan disebabkan karena pengukuran hanya berdasarkan penurunan kappa number tidak dengan menurunkan konsentrasi NaOH dan tekanan oksigen. Metode ini cukup panjang yang membutuhkan tingkat ketrampilan dan ketelitian yang sangat tinggi sehingga memberikan kemungkinan tingkat kesalahan yang tinggi. Alternatif penggunaan metode lain yang lebih akurat seperti pengukuran dengan menggunakan Spektrofotometri UV-vis untuk dapat mengukur penurunan konsentrasi NaOH. Dari hasil penelitian, energi aktivasi penurunan lignin dibandingkan penelitian sebelumnya sehingga tidak diperlukan proses pada suhu yang tinggi. Hal ini baik dari segi kebutuhan energi yang lebih ekonomis.

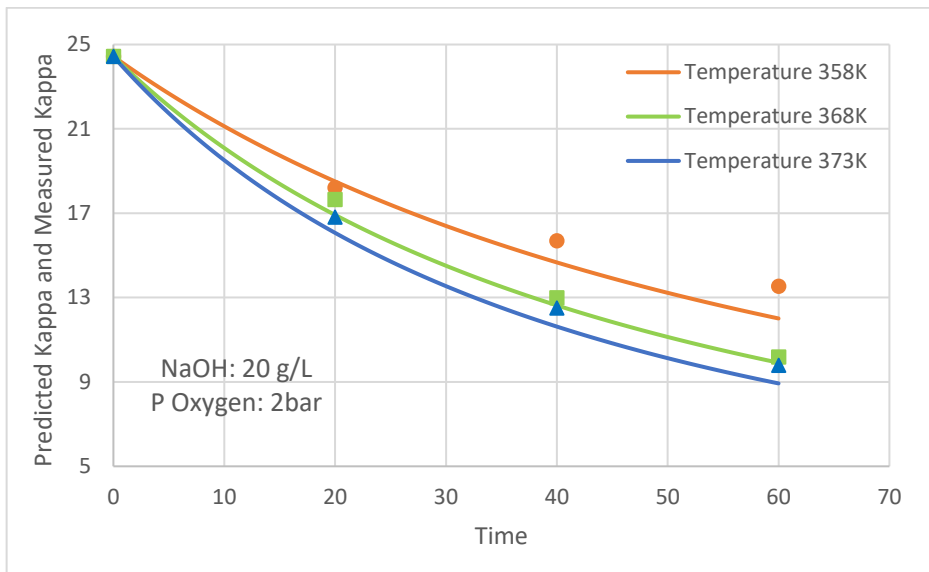
Dari hasil persamaan kinetika dapat digunakan untuk memprediksi nilai kappa number dengan disusun kembali lebih lanjut persamaan 4.3 untuk memperkirakan angka kappa (K) sebagai fungsi waktu (t).

$$K(t) = \left[\left(\frac{1}{K_0^{q-1}} \right) + k_q (q-1)t \right]^{-\left(\frac{1}{q-1}\right)} \quad q \neq 1 \quad (4,8)$$

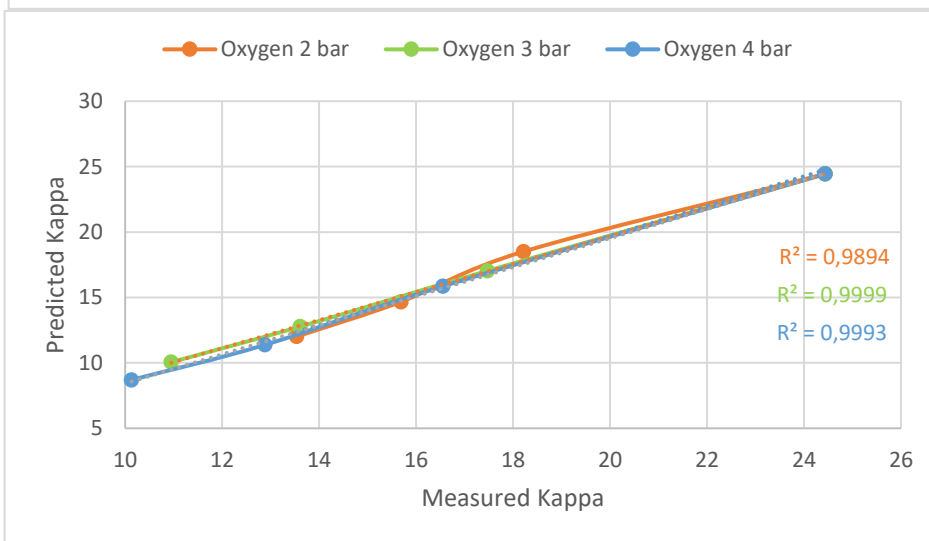
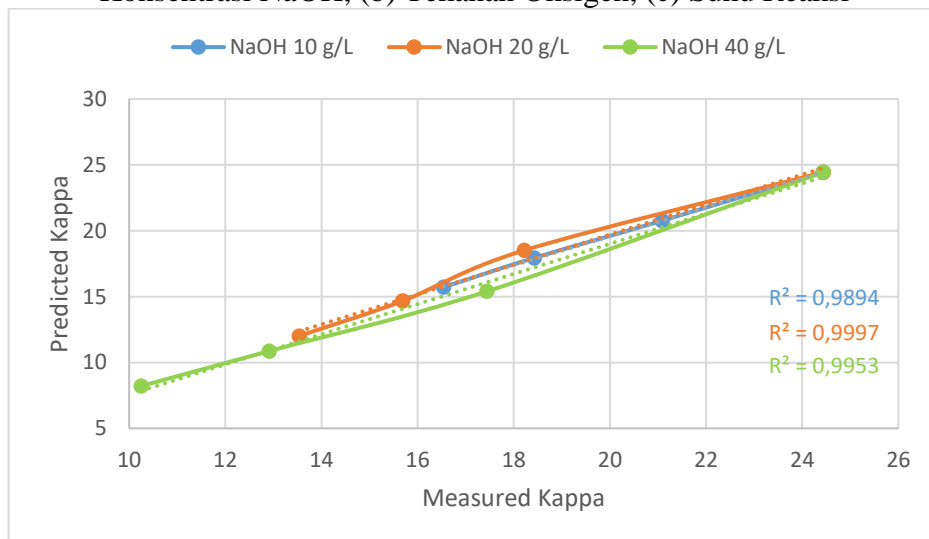
Dalam Gambar 4.8, Prediksi kappa dihitung dari model kappa dan nomor kappa yang diukur diplotkan vs waktu reaksi. Jelas bahwa angka kappa yang diprediksi hampir sama dengan angka kappa yang diukur.

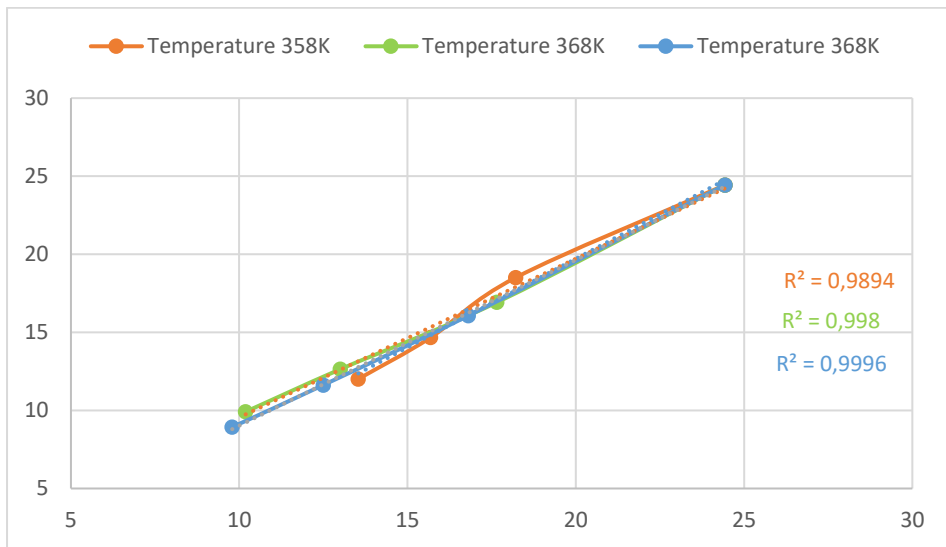
Pada Gambar 4.9, hubungan prediksi kappa dan kappa terukur ditunjukkan. Garis linier terkecil $R^2 = 0,989$ dan tertinggi $R^2 = 0,997$ yang berarti angka kappa yang diprediksi sangat dekat dengan data eksperimen. Hal ini sesuai dengan eksperimen yang dilakukan Ji, (2007) yang menghasilkan nilai $R^2 = 0,996$ dengan menggunakan reactor CSTR dengan orde q 2,7.





Gambar 4.8 Prediksi Kappa dan Kappa Terukur vs. Waktu Reaksi dalam (a) Konsentrasi NaOH, (b) Tekanan Oksigen, (c) Suhu Reaksi





Gambar 4.9 Prediksi Kappa vs Kappa Terukur dalam (a) Konsentrasi NaOH, (b) Tekanan Oksigen, (c) Suhu Reaksi

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

1. Dalam penelitian ini, nilai kappa number setelah proses delignifikasi oksigen pada bahan *Manihot esculenta* Crantz, *Eucalyptus pellita*, dan *Musa textilis* berturut turut mengalami penurunan 26.68-36.13%, 41.78-52.68%, dan 46.27-61.45% dari kappa number awal yang didapat dari proses *kraft pulping*. Hal yang sama juga pada viskositas berturut-turut 6,10-17,59% untuk *Eucalyptus pellita*, 10,80-15,20% untuk *Manihot esculenta* Crantz, dan 5,97-20,37% untuk *Musa textilis*. Kadar COD dan BOD untuk ketiga bahan cenderung meningkat, kecuali pada bahan *Manihot esculenta* Crantz yang menurun pada waktu 100 menit.
2. Derajat polimerisasi pada waktu 60 menit terjadi penurunan hingga melewati batas standar pada bahan kraft pulp *Eucalyptus pellita*. Untuk bahan *Musa textilis* penurunan derajat polimerisasi hingga melewati batas standar terjadi pada waktu reaksi 80 menit dan pada bahan *Manihot esculenta* Crantz pada waktu reaksi 20-100 menit masih diatas standar minimum. Kandungan lignin di dalam pulp kayu *Manihot esculenta* Crantz relatif lebih tinggi dibandingkan dengan kandungan lignin pada pulp serat *Musa textilis* dan kayu *Eucalyptus pellita*.
3. Kondisi terbaik pada penelitian ini didasarkan pada penurunan kappa number $\leq 50\%$ dan viskositas sesuai standar ≥ 816 mL/g. Untuk *Eucalyptus pellita* terbaik pada waktu reaksi 40 menit dengan kappa number akhir 8,62. Untuk *Manihot esculenta* Crantz terbaik pada waktu reaksi 100 menit dengan kappa number akhir 16,49 dan *Musa textilis* terbaik pada waktu reaksi 60 menit dengan kappa number akhir 6,24.
4. Kinetika reaksi pada proses delignifikasi oksigen diperoleh persamaan laju penurunan lignin:

$$-r_L = -\frac{dK}{dt} = 80,85 e^{\frac{34,237}{RT}} [OH^-]^{0,839} [P_{O_2}]^{0,725} K^{1,7}$$

5.2 Saran

1. Perlu kajian lebih dalam dari segi kondisi operasi, design alat dan agar dihasilkan kappa number yang rendah dengan viskositas yang tinggi.
2. Perlu studi lebih lanjut proses selanjutnya (bleaching) untuk membandingkan penggunaan klor sebelum dengan sesudah proses delignifikasi oksigen.

DAFTAR PUSTAKA

- Akbar, O. T., Aprianis, Y., & Novriyanti, E. (2016). Performance of Geronggang (Cratogeomys arborescens) at 4.5 years old as Potential Substitute for Acacia crassicarpa in Peat Land. *Proceeding International Symposium on of 2nd REPTech Resource Efficiency in Pulp and Paper Technology*, 59–66.
- Agarwal, S.B., Genco, J.M., Cole, B.J.W., Miller, W., (1999). Kinetics of Oxygen Delignification. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25(10), 361-366
- Akbar, O. T., Aprianis, Y., & Novriyanti, E. (2016). Performance of Geronggang (Cratogeomys arborescens) at 4.5 years old as Potential Substitute for Acacia crassicarpa in Peat Land. In *Proceeding International Symposium on of 2nd REPTech Resource Efficiency in Pulp and Paper Technology* (pp. 59–66).
- Almeida, F. S. (2003). *Influência da carga alcalina no processo de polpação lósólidos para madeiras de eucalipto*. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)
- Amrizal, Ahmad, A., & Bahruddin. (2016). Optimasi Proses Pemutihan Acacia Kraft Pulp Dengan Proses Biobleaching Sebelum Chemical Bleaching Untuk Mengurangi Pemakaian Bahan Kimia. *Jurnal Sains Dan Teknologi*, 15(1), 1–6.
- Ardina, V. (2018). *Pengaruh Active Alkali Charge Terhadap Delignifikasi Dan Degradasi Fiber Pada Proses*. Thesis. Institute Technology Sepuluh Nopember.
- Ardina, V., Irawan, B., Prajitno, D. H., & Roesyadi, A. (2018). Active Alkali Charge Effect on Kraft Pulping Process of Acacia Mangium and Eucalyptus Pellita. *AIP Conference Proceedings*, 020036(September). <https://doi.org/10.1063/1.5054440>
- Bajpai, P. (2010). Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper. In *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper*. <https://doi.org/10.1002/9780470649657>
- Bajpai, P. (2012). Oxygen Delignification. In *Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59421-1.00003-X>

- Bajpai, P. (2018). Nonwood Fiber Use in Pulp and Paper. In *Biermann's Handbook of Pulp and Paper* (Third Edit). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814240-0.00010-0>
- Basta J., Johansson N.G., Fletcher D.E., Wackerberg E., Holm A.S. (1996). TCF bleaching of sulfite pulps to achieve high quality and the potential for effluent closure. *1996 Tappi Pulping Conference*, Nashville, TN, USA, October 27–31, 423–430.
- Berry, R.M., (1991). Oxygen Delignification. In *Tech '91 Kraft Pulp Bleaching Course*, Tech. Sect. CPPA, Montreal, p. 10
- Bouchard, J., Wang, J., & Berry, R. (2011). MgSO₄ vs Mg (OH)₂ as a cellulose protector in oxygen delignification. *Holzforschung*, 65, 295–301. <https://doi.org/10.1515/HF.2011.062>
- Danielewicz, D., & Surma-Ślusarska, B. (2006). Oxygen delignification of high-kappa number pine kraft pulp. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 14(2), 89–93.
- Dogan, I. (2004). *Mass Transfer and Kinetics in Oxygen Delignification*. Thesis Middle East Technical University.
- Edson, T., Segura, S., & Sarto, C. (2016). Effect of Kappa Number Variation on Modified Pulping of Eucalyptus. *BioResources*, 11(4), 9842–9855.
- Egas, A. P. V., Simão, J. P. F., Costa, I. M. M., Francisco, S. C. P., & Castro, J. A. A. M. (2002). Experimental methodology for heterogeneous studies in pulping of wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(10), 2529–2534. <https://doi.org/10.1021/ie010534o>
- Enqvist, E. (2006). *Impregnation , Vapor Phase and Methanol As Means of Intensifying the Softwood Kraft Pulping Process*. Finland: Helsinki University of Technology.
- Freitas, B. De, Faria, H. De, & Student, M. (2015). Potential of Ethanol Pulping for Production of Eucalyptus Dissolving Pulp. *7th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*.
- Gabriela, A., Carvalho, M., Duarte, F. A. S., Gomes, F., & Sacon, M. (2001). The effect of alkali charge on Eucalyptus spp . kraft pulping. *Pulping & Environmental Conference*.

- Gullichsen, J., (2000). Fiber Line Operations. In: Gullichsen, J., Fogelholm, C.-J. (Eds.), *Chemical Pulping—Papermaking Science and Technology*. Fapet Oy, Helsinki, Finland: Book 6A, p. A19
- Gullichsen J. (2002). *Fiber line operations*. *Chemical Pulping—Papermaking Science and Technology*, Gullichsen J, Fogelholm C-J (eds.). Fapet Oy, Helsinki, Finland, p. A19
- Han, J. S. (1998). Properties of Nonwood Fibers. *Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology Annual Meeting*.
- Hurter, R. W. (2001). Nonwood Plant Fiber Characteristics. In *Nonwood Fibers Short Course*. Canada: HurterConsult Incorporated.
- Iribarne J., Schroeder L. R. (1997). High-pressure oxygen delignification of kraft pulps. Part 1. Kinetics. *TAPPI J*, 80(10), 241–25
- Jafari, V., Labafzadeh, S. R., King, A., Kilpeläinen, I., Sixta, H., & van Heiningen, A. (2014). Oxygen delignification of conventional and high alkali cooked softwood Kraft pulps, and study of the residual lignin structure. *RSC Adv.*, 4(34), 17469–17477. <https://doi.org/10.1039/C4RA00115J>
- Jafari, V., Nieminen, K., Sixta, H., & van Heiningen, A. (2015). Delignification and cellulose degradation kinetics models for high lignin content softwood Kraft pulp during flow-through oxygen delignification. *Cellulose*, 22(3), 2055–2066. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0593-3>
- Johnson, A., (1995). *Pulp and Paper* 69 (2), 41
- Ji, Y. (2007). *Kinetics and Mechanism of Oxygen Delignification*. Thesis. University of Maine.
- Júnior, E. A. B., & Gomes, F. (2018). The effects of temperature , alkali charge and additives in the oxygen delignification in high kappa number eucalyptus pulp kraft. *Scientia Forestalis*, 118, 217–227. <https://doi.org/dx.doi.org/10.18671/scifor.v46n118.08>
- Kaur, D., Bhardwaj, N. K., & Lohchab, R. K. (2017). Prospects of rice straw as a raw material for paper making. *Waste Management*, 60, 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.001>
- Kaur, D., Bhardwaj, N. K., & Lohchab, R. K. (2018). A study on pulping of rice straw and impact of incorporation of chlorine dioxide during bleaching on pulp

- properties and effluents characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 170(X), 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.111>
- Li, J., Zhang, C., Hu, H., & Chai, X.-S. (2016). Effect of shortening kraft pulping integrated with extended oxygen delignification on biorefinery process performance of eucalyptus. *Bioresource Technology*, 202, 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.074>
- Limin, L., Zhaoyi, H., Weidong, L., Cheng, H., & Yang, L. (2016). Rutting and Fatigue Performance Evaluation of Qingchuan Rock Modified Asphalt Mixture. *The Open Construction and Building Technology Journal*, 10(1), 511–523. <https://doi.org/10.2174/1874836801610010450>
- Liebergott, N., van Lierop, B., Teodorescu, G., Kubes, G.J., (1985). Comparison between Low and High Consistency Oxygen Delignification of Kraft Pulps. In *Tappi Pulping Conf. Proceedings*. Tappi Press, Atlanta, p. 213
- Lindstrom, L.-A., (2003). Impact on Bleachability and Pulp Properties by Environmentally Friendly Bleaching Concepts. In *Metso Paper Pulping Technology Seminar*. Hyderabad, India.
- Liu, Z., Cao, Y., Yao, H., & Wu, S. (2013). Oxygen delignification of wheat straw soda pulp with anthraquinone addition. *BioResources*, 8(1), 1306–1319. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1306-1319>
- López, F., Pérez, A., García, J. C., Ferial, M. J., García, M. M., & Fernández, M. (2011). Cellulosic pulp from *Leucaena diversifolia* by soda–ethanol pulping process. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 22–29. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2010.08.039>
- Martawijaya A., Barly. (2009). Keawetan dan Keterawetan Beberapa Jenis Kayu yang Berasal dari Hutan Alam dan Hutan Tanaman. *Prosiding Diskusi HTI*. Badan Penelitian dan Pengembangan Kehutanan. Jakarta
- Martin-Sampedro, R., Eugenio, M. E., Moreno, J. A., Revilla, E., & Villar, J. C. (2014). Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery: Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment. *Bioresource Technology*, 153, 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.088>
- McDonough, T.J., (1996). Oxygen Delignification. In: Dence, C.W., Reeve, D.W.

- (Eds.), *Pulp Bleaching—Principles and Practice*. Tappi Press, Atlanta, p. 213
- Miri, M., Ghasemian, A., Resalati, H., & Zeinaly, F. (2015). Total Chlorine-Free Bleaching of *Populus deltoides* Kraft Pulp by Oxone . *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2015, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2015/381242>
- Nasser, A. (2015). *The Effect of Oxidized and Unoxidized Filtrate on Oxygen Delignification*. Thesis. Karlstads University.
- Pan, G.X. (2004). Relationship between dissolution of fiber materials and development of pulp strength in alkaline peroxide bleaching of mechanical pulp. *Holzforschung*, 58(4)
- Paryono, P. (2016). Pengaruh Pemutihan Oksigen Dua Tahap Terhadap Kualitas Pulp Acacia Mangium. *Jurnal Selulosa*, 1(02). <https://doi.org/10.25269/jsel.v1i02.21>
- Provenans, T., & Syafii, W. (2006). Sifat Kimia dan Dimensi Serat Kayu Mangium (*Acacia mangium* Willd .) from Three Provenances. *Journal Tropical Wood Science & Technology*, 4(1), 28–32.
- Przybysz Buzala, K., Przybysz, P., Kalinowska, H., & Derkowska, M. (2016). Effect of Cellulases and Xylanases on Refining Process and Kraft Pulp Properties. *PloS One*, 11(8), e0161575. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0161575>
- Pulp Making Section. (2006). *Operattion Manual,, Cooking,, Washing and Screening Pulp 99 Fiberline Modification*. Kvaerner Pulping AB
- Purwita, C. A., & Sugesty, S. (2018). Pembuatan dan Karakterisasi Dissolving Pulp Serat Panjang dari Bambu Duri (*Bambusa blumeana*). *Jurnal Selulosa*, 8(01), 21. <https://doi.org/10.25269/jsel.v1i01.232>
- Rahmati, H., Ebrahimi, P., & Sedghi, M. (2010). Effect of cooking conditions and oxygen-delignification on *Bambusa tulda* kraft pulping. *Indian Journal of Chemical Technology*, 17(1), 74–77. <https://doi.org/10.1063/1.3049130>
- Rizaluddin, A. T., & Septiningrum, K. (2018). Kandungan Hexenuronic Acid pada Pulp serta Pengaruhnya terhadap Kualitas Pulp dan Air Limbah: Tinjauan. *Jurnal Selulosa*, 8(02), 61. <https://doi.org/10.25269/jsel.v8i02.238>
- Rizqiani, K., Novriyanti, E., & Frianto, D. (2016). Kraft Pulping Condition For Sumatran Thorny Bamboo , Potential Material For Viscose Pulp. *Proceedings*

of 2nd REPTech Crowne, 20–25.

- Salmela, M., Alén, R., & Vu, M. T. H. (2008a). Description of kraft cooking and oxygen–alkali delignification of bamboo by pulp and dissolving material analysis. *Industrial Crops and Products*, 28(1), 47–55. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2008.01.003>
- Salmela, M., Alén, R., & Vu, M. T. H. (2008b). Description of kraft cooking and oxygen–alkali delignification of bamboo by pulp and dissolving material analysis. *Industrial Crops and Products*, 28(1), 47–55. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2008.01.003>
- Santos, A., Anjos, O., Amaral, M. E., Gil, N., Pereira, H., & Simões, R. (2012). Influence on pulping yield and pulp properties of wood density of *Acacia melanoxylon*. *Journal of Wood Science*, 58(6), 479–486.
- Santoso, B., Mastur, & Kadarwati, F. T. (2016). Abaca (*Musa textilis* Nee) As The source of Natural fiber, Producing raw Material for Pulp and Source of Farmer Income. *Perspektif*, 15(1), 1–10.
- Saragih, J., & Maulana, A. (2015). Penentuan Komposisi Optimum Buburan Kertas Kraft Liner 150 Gsm Menggunakan Metode Mixture Experiment (Studi kasus : Pabrik Pulp & Paper PT . Z). *Jurnal Teknik Industri*, 10(3), 169–178.
- Septia, E., Supriadi, Suwinarti, W., & Amirta, R. (2018). Characterization and ethanol potential from giant cassava (*Manihot esculenta*) stem waste biomass. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 144, 012042.
- Schoon, N.H. (1982). Interpretation of Rate Equations from Kinetic Studies of Wood Pulping and Bleaching. *Svensk Papperstidning*, R185-R193
- Sharma S.K., Rao R.V., Shukla S.R., Kumar P., Sudheendra R., Sujatha M., Dubey Y.M. (2005). Wood quality of coppiced *Eucalyptus tereticornis* for value addition. *IAWA Journal*, 26, 137-147.
- Sjostrom, E., (1981). *Paperi ja Puu*. 63 (6–7), 438.
- Sugesty, Susi, Teddy K., Wieke P. (2015). *Potensi Acacia Crassicarpa Sebagai Bahan Baku Pulp Kertas Untuk Hutan Tanaman Industri*.
- Teder, A., Olm, L. (1981). Extended delignification by combination of modified kraft pulping and oxygen bleaching. *Pap. Puu*, 63(4a), 315–18, 321–2, 325–6

- Tench, L., Harper, S., (1987). Oxygen Bleaching Practices and Benefits -An Overview. In: *Tappi International Oxygen Delignification Conf. Proceedings*. Tappi Press, Atlanta, p. 1
- Veluchamy, C., & Kalamdhad, A. S. (2017). Enhancement of hydrolysis of lignocellulose waste pulp and paper mill sludge through different heating processes on thermal pretreatment. *Journal of Cleaner Production*, 168, 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.040>
- Ventorim G, Alves E, Penna L, F. R. (2014). Effect of S/G Ratio on Kraft Pulping and Ecf Bleaching of Some Poplars and Eucalyptus. *Cellulose Chemistry and Technology*, 48(3–4), 365–373.
- Vijayalakshmi, K., & Kavitha, A. (2014). Abaca Fibre. *Transactions on Engineering and Sciences*, 2(9), 16–19.
- Vila, C., Romero, J., Francisco, J. L., Garrote, G., & Parajó, J. C. (2011). Extracting value from Eucalyptus wood before kraft pulping: Effects of hemicelluloses solubilization on pulp properties. *Bioresource Technology*, 102(8), 5251–5254. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.002>
- Vu, T. H. M., Pakkanen, H., & Alén, R. (2004). Delignification of bamboo (*Bambusa procera acher*) Part 1. Kraft pulping and the subsequent oxygen delignification to pulp with a low kappa number. *Industrial Crops and Products*, 19(1), 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.07.001>
- Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Narteh, A.T., Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research of Technology*, 4 (1), 26-32
- Wen, J.-L., Sun, S.-L., Yuan, T.-Q., Xu, F., & Sun, R.-C. (2013). Structural Elucidation of Lignin Polymers of Eucalyptus Chips during Organosolv Pretreatment and Extended Delignification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(46), 11067–11075. <https://doi.org/10.1021/jf403717q>
- Zhao, H., Li, J., & Zhang, X. (2018). Fundamental understanding of distracted oxygen delignification efficiency by dissolved lignin during biorefinery process of eucalyptus. *Bioresource Technology*, 258(January), 1–4.
- Zou, H. (2002). *Effect of kraft pulping on oxygen delignification*. Thesis. The University of Maine.

Halaman ini sengaja dikosongkan

LAMPIRAN A

A.1 Prosedur Analisa *Kappa Number*

Prosedur analisa *kappa number* berdasarkan TAPPI Test Method :T-236 cm 94

Prinsip uji

Pulp terurai direaksikan dengan sejumlah larutan kalium permanganat (KMnO_4). Jumlah pulp yang direaksikan akan mengkonsumsi 50 % kalium permanganat pada akhir reaksi. Reaksi dilanjutkan dengan menambahkan larutan kalium iodida (KI) dan iod yang bebas dititrasi dengan larutan natrium thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Angka yang dihasilkan dikoreksi secara tepat dengan 50 % konsumsi sisa kalium permanganat.

Bahan

- larutan kalium permanganat (KMnO_4) ($0,1000 \pm 0,0005$) N;
- larutan natrium thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ($0,2000 \pm 0,0005$) N;
- larutan kalium iodida (KI) 1,0 N;
- larutan asam sulfat (H_2SO_4) 4,0 N;
- larutan amilum 0,2 %.

Peralatan

- pengaduk listrik yang dilengkapi dengan baling-baling terbuat dari gelas atau bahan yang tidak korosif;
- disintegrator atau blender yang dapat menguraikan pulp menjadi serat;
- penangas air dengan suhu ($25,0 \pm 0,2$) °C;
- gelas piala 2000 mL dan 250 mL;
- pipet seukuran 100 mL;
- buret 50 mL;
- alat pencatat waktu (Stop watch);
- corong Buchner;
- gelas ukur 500 mL, 100 mL dan 25 mL;
- magnetic stirrer.

Prosedur

1. Kondisikan contoh uji dalam udara terbuka dekat timbangan tidak kurang dari 20 menit sebelum melakukan penimbangan.
2. Timbang 3 g atau 4 g contoh dengan ketelitian 0,001 g, masukkan ke dalam gelas piala. Tambahkan 500 mL air suling, kemudian diuraikan dengan disintegrator atau blender sampai serat-serat terurai. Banyaknya contoh kira-kira akan memakai 50 % larutan kalium permanganat. Pemakaian kalium permanganat harus diantara 30 % dan 70 %.
3. Pindahkan contoh yang telah terurai ke dalam gelas piala 2000 mL dan bilas gelas piala dengan air suling secukupnya sampai mencapai jumlah 795 mL. Suhu air suling harus $(25,0 \pm 0,2)$ °C.
4. Letakkan gelas piala dalam penangas air bersuhu $(25,0 \pm 0,2)$ °C dan aduk perlahan menggunakan magnetic stirrer selama berlangsungnya reaksi.
5. Pipet $(100,0 \pm 0,1)$ mL larutan kalium permanganat $(0,1000 \pm 0,0005)$ N dan 100 mL larutan asam sulfat 4,0 N masukkan ke dalam gelas piala 250 mL. Letakkan gelas piala dalam penangas air 25 °C
6. Tambahkan campuran larutan kalium permanganat dan asam sulfat pada butir 5 ke dalam gelas piala yang berisi contoh. Bilas gelas piala dengan air suling jangan lebih dari 5 mL, masukkan air pembilas ke dalam gelas piala. Jumlah volume harus (1000 ± 5) mL. Biarkan reaksi berlangsung selama 10 menit.
7. Setelah 10 menit, tambahkan larutan kalium iodida 1,0 N sebanyak 20 mL.
8. Lakukan titrasi dengan larutan natrium thiosulfat 0,2 N setelah terbentuk iodium bebas (timbul warna kuning). Sebagai indikator tambahkan beberapa tetes larutan amilum, sampai timbul warna biru, lanjutkan titrasi sampai warna biru hilang. Catat pemakaian larutan natrium thiosulfat sebagai a mL.
9. Kerjakan blanko seperti pada butir 2 sampai dengan butir 8 tanpa menggunakan pulp. Catat pemakaian larutan natrium thiosulfat dalam titrasi blanko sebagai b mL

$$K = \frac{p \times f}{w}$$

$$p = \frac{(b - a) N}{0,1}$$

dengan:

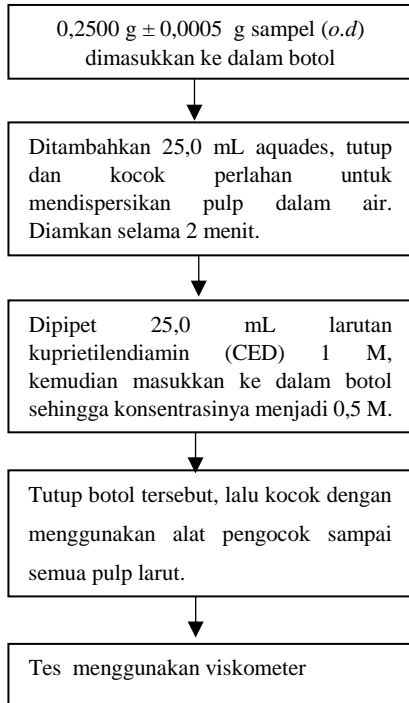
- K adalah nilai bilangan kappa;
 F adalah faktor koreksi pada pemakaian 50 % kalium permanganat, tergantung pada harga p sesuai Tabel 1;
 w adalah berat contoh kering oven, dinyatakan dalam gram (g);
 p adalah larutan kalium permanganat yang terpakai oleh contoh pulp, dinyatakan dalam mililiter (mL);
 b adalah larutan natrium thiosulfat yang terpakai dalam titrasi blanko, dinyatakan dalam mililiter (mL);
 a adalah larutan natrium thiosulfat yang terpakai dalam titrasi contoh, dinyatakan dalam mililiter (mL);
 N adalah normalitas larutan natrium thiosulfat

Tabel 1 Faktor “p” koreksi perbedaan pemakaian persentase permanganat

| p | + | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 30 | | 0,958 | 0,960 | 0,962 | 0,964 | 0,966 | 0,968 | 0,970 | 0,973 | 0,975 | 0,977 |
| 40 | | 0,979 | 0,981 | 0,983 | 0,985 | 0,987 | 0,989 | 0,991 | 0,994 | 0,996 | 0,998 |
| 50 | | 1,000 | 1,002 | 1,004 | 1,006 | 1,009 | 1,011 | 1,013 | 1,015 | 1,017 | 1,019 |
| 60 | | 1,022 | 1,024 | 1,026 | 1,028 | 1,030 | 1,033 | 1,035 | 1,037 | 1,039 | 1,042 |
| 70 | | 1,044 | | | | | | | | | |

A.2 Prosedur Analisa Viskositas

Prosedur analisa viskositas pulp berdasarkan TAPPI Test Method: T-230, 2004



Pengukuran viskositas

1. Letakkan viskometer dalam penangas air bersuhu ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) dan dibiarkan paling sedikit lima menit agar suhu larutan di dalam viskometer mencapai $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2. Dihisap larutan sampai kaki nomor satu, biarkan larutan mengalir turun untuk membasahi permukaan bagian dalam viskometer.
3. Tentukan efflux time dengan mengalirkan larutan dari atas tanda dan hitung waktu alir dari batas awal ke batas akhir
4. Ulangi pengukuran waktu alir dengan ketelitian 0,2 detik.

CATATAN Gunakan ukuran viskometer yang memberikan waktu alir antara 100 sampai dengan 800 detik.

Viskositas larutan pulp:

Efflux time x factor kalibrasi tabung = X

$$\eta = \frac{Z}{\text{Sampel (oven dried)}}$$

dengan:

X : hasil X dikonversikan sesuai tabel C.6

Y : hasil dari konversi X

Z : $\frac{Y}{\text{Sampel}}$

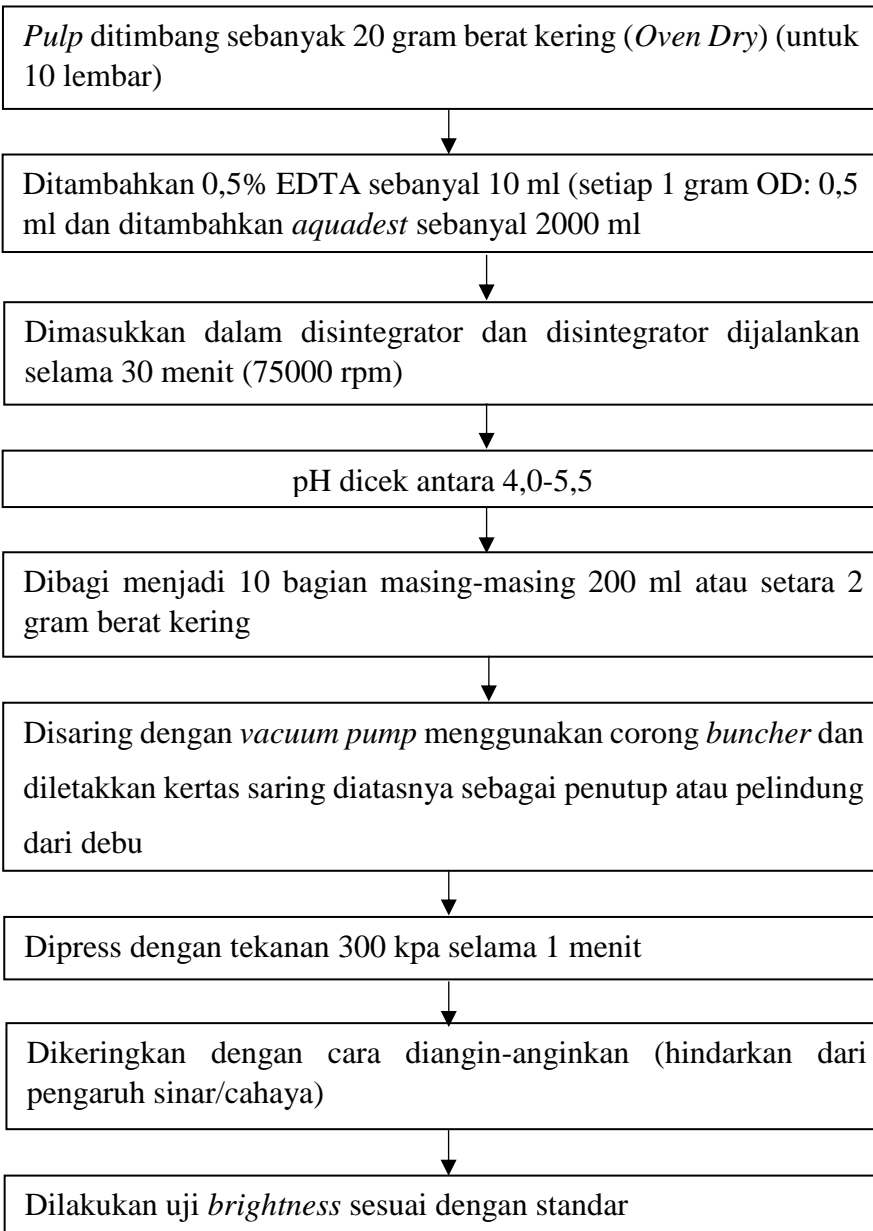
η : viskositas larutan pulp 0,5 % dalam kuprietilendiamin 0,5

C : konstanta viskometer;

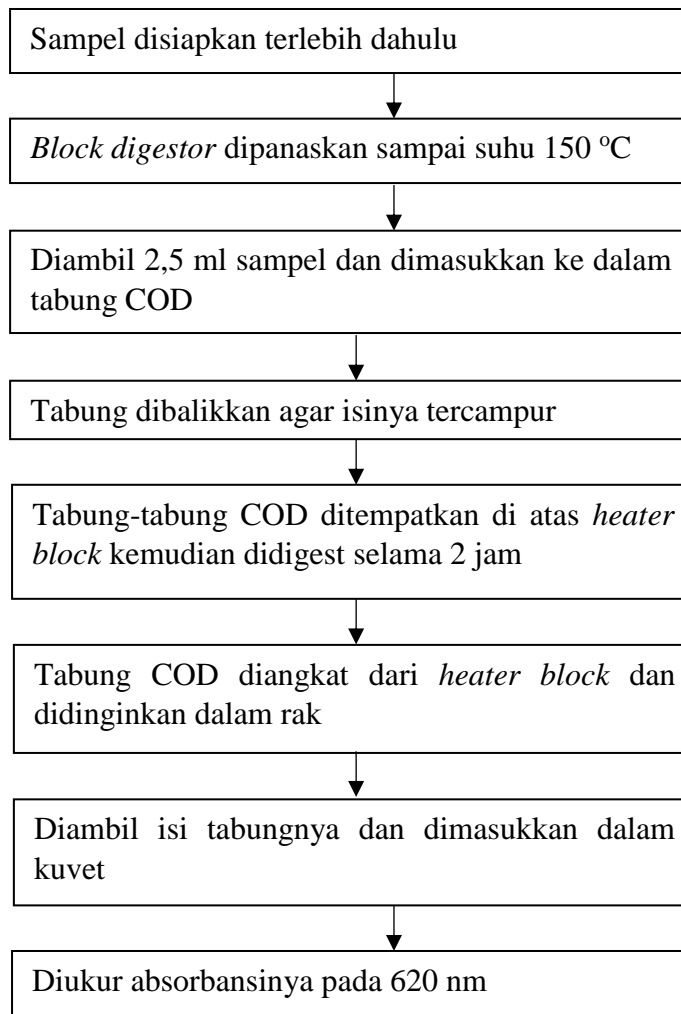
Eflux time : waktu alir dinyatakan dalam detik;

A.3 Prosedur Analisa *Brightness*

Prosedur analisa *Kappa Number* berdasarkan SNI ISO 2470-1



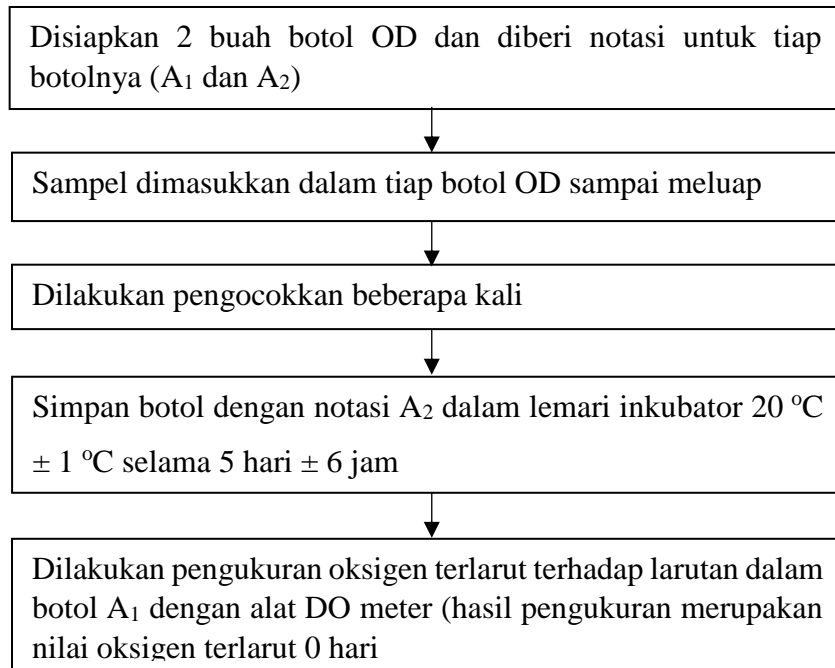
A.4 Prosedur Analisa COD



Perhitungan dilakukan dengan menggunakan kurva regresi linier yang diperoleh dari *software spechtrophotometer*.

COD (mg/L) = mg/L hasil pembacaan x faktor pengenceran (jika ada)

A.5 Prosedur Analisa BOD



Nilai BOD₅ dihitung sebagai berikut :

$$BOD_5 = \frac{(A_1 - A_2) - \left(\frac{B_1 - B_2}{V_B} \right) V_C}{P}$$

Dimana : A₁ = kadar oksigen terlarut sampel sebelum inkubasi (0 hari)
(mg/l)

A₂ = kadar oksigen terlarut sampel setelah inkubasi (5 hari)
(mg/l)

B₁ = kadar oksigen terlarut blanko sebelum inkubasi (0 hari)
(mg/l)

B₂ = kadar oksigen terlarut blanko setelah inkubasi (5 hari)
(mg/l)

V_B = volume suspensi mikro dalam botol blanko DO (ml)

V_C = volume suspensi mikroba dalam botol sampel (ml)

P = perbandingan volume sampel/volume total

Bila sampel tidak ditambahkan bibit mikroba maka V_B = 0

LAMPIRAN B

B.1 Perhitungan Kandungan Air Sampel (*Moisture Content*)

$$\text{Moisture content} = \frac{\text{berat sampel (air dried)} - \text{berat sampel (oven dried)}}{\text{berat sampel (air dried)}} \\ \frac{100 \text{ gr} - 65 \text{ gr}}{100 \text{ gr}} \times 100\% = 35\%$$

B.2 Perhitungan berat chips yang akan dimasak

Jika berat chips (*oven dried*) = 300 gr, maka

$$\text{Perhitungan berat chips Air Drie} = \frac{300 \text{ gr}}{(100\% - 35\%)} = 461,5 \text{ gr}$$

B.3 Perhitungan White Liquor

$$\text{NaOH} = 97,0 \text{ g/l}$$

$$\underline{\text{Na}_2\text{S}} = 32,4 \text{ g/l}$$

$$\text{Active alkali} = 129,4 \text{ g/l}$$

B.4 Sulfidity

$$\frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}} \times 100\% = \frac{32,4 \text{ g/l}}{97,0 \text{ g/l} + 32,4 \text{ g/l}} \times 100\% = 25,04\%$$

B.5 Perhitungan Active alkali charge 16%

$$\text{Active alkali charge 16\%} = \frac{16\% \times \text{OD chips}}{\text{active alkali (g/l)}} \times 1000 \text{ ml} \\ = \frac{16\% \times 300 \text{ gr}}{129,4 \text{ g/l}} \times 1000 \text{ ml} = 371 \text{ ml}$$

Jadi jumlah konsumsi *active alkali charge* 16% pada proses cooking adalah 371 ml

B.6 Perhitungan Liquid Ratio

1 bagian berat chips: 3,5 bagian berat cairan (cairan terdiri dari white liquors, air dalam chips (*moisture content*) dan penambahan air)

$$\frac{1}{3,5} = \frac{300 \text{ gr}}{371 \text{ ml}(461,5 \text{ gr} - 300 \text{ gr}) + \text{air}} = 517,5 \text{ ml}$$

B.7 Perhitungan *H-Factor*

Tentukan nilai H – Faktor (misal 800)

Perhitungan berdasarkan C.2 Tabel Perhitungan *H-Factor*: $1248,05 \times 5/60 = 104,004$

$(800 - 104,004) \times 60 / 608,3 = 69,1$ menit

Waktu *cooking* = 69,1 menit + 90 menit
 = 159,1 menit
 = 2 jam, 39 menit

B.8 Perhitungan Total Yield (%) dan screen Screen Yield (%)

Acacia mangium dengan active alkali charge 16%

$$\begin{aligned} \% \text{ Total Yield} &= \frac{B}{A} \times 100\% \\ &= \frac{155,13}{300} \times 100\% \\ &= 51,71 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Screen Yield} &= \frac{B}{A} \times 100\% \\ &= \frac{154,23}{300} \times 100\% \\ &= 51,41 \% \end{aligned}$$

Keterangan : A : Berat chip kayu sebelum ekstraksi (gr)

B : Berat chips setelah ekstraksi (gr).

Catatan : Berat chips pada total yield adalah jumlah screen yield ditambah berat reject yang terbentuk.

B.9 Perhitungan derajat polimerisasi

$$DP^{0,905} = 0,75[\eta] / \text{mL } g^{-1}$$

Dimana : DP = Derajat Polimerisasi

[η] = viskositas intrinsik α -Selulosa

B.10 Perhitungan Lignin Klason

$$\text{Lignin Content (Klason)} = 0.152 \times K$$

Dimana K = Kappa Number

LAMPIRAN C

C.1 Tabel Perhitungan *H-Factor*

| Waktu Penamatan (menit ke-) | Temperatur (°C) | Konstanta Relative Rate | Rata-rata | Jumlah |
|--------------------------------|--------------------|----------------------------|-----------|---------|
| 0 | 27 | 0,0 | 0,50 | 0,50 |
| 30 | 100 | 1,0 | 2,25 | 2,75 |
| 35 | 111 | 3,5 | 4,40 | 7,15 |
| 40 | 115 | 5,3 | 5,95 | 13,10 |
| 45 | 117 | 6,6 | 8,30 | 21,40 |
| 50 | 121 | 10,0 | 16,30 | 37,70 |
| 55 | 129 | 22,6 | 26,50 | 64,20 |
| 60 | 132 | 30,4 | 45,05 | 109,25 |
| 65 | 139 | 59,7 | 73,30 | 182,55 |
| 70 | 143 | 86,9 | 106,30 | 288,85 |
| 75 | 147 | 125,7 | 191,60 | 480,45 |
| 80 | 155 | 257,5 | 296,10 | 776,55 |
| 85 | 158 | 334,7 | 471,50 | 1248,05 |
| 90 | 165 | 608,3 | | |

Nilai konstanta relative rate didapatkan dari C.2 Tabel Konstanta Relative Rate Proses *Cooking*.

C.2 Tabel Konstanta Relative Rate Proses *Cooking*

| Temperature (°C) | Relative Rate Constant | Temperature (°C) | Relative Rate Constant | Temperature (°C) | Relative Rate Constant | Temperature (°C) | Relative Rate Constant |
|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|
| 100 | 1,0 | 125 | 15,1 | 150 | 165,0 | 175 | 1382,8 |
| 101 | 1,1 | 126 | 16,7 | 151 | 180,6 | 176 | 1498,1 |
| 102 | 1,3 | 127 | 18,5 | 152 | 197,4 | 177 | 1622,5 |
| 103 | 1,4 | 128 | 20,4 | 153 | 215,8 | 178 | 1756,6 |
| 104 | 1,6 | 129 | 22,6 | 154 | 235,8 | 179 | 1901,1 |
| 105 | 1,8 | 130 | 24,9 | 155 | 257,5 | 180 | 2056,7 |
| 106 | 2,0 | 131 | 27,5 | 156 | 261,2 | 181 | 2224,3 |
| 107 | 2,2 | 132 | 30,4 | 157 | 306,8 | 182 | 2404,8 |
| 108 | 2,5 | 133 | 33,5 | 158 | 334,7 | 183 | 2599,0 |
| 109 | 2,8 | 134 | 36,9 | 159 | 365,0 | 184 | 2807,9 |
| 110 | 3,1 | 135 | 40,7 | 160 | 397,8 | 185 | 3032,6 |
| 111 | 3,5 | 136 | 44,8 | 161 | 433,4 | 186 | 3274,2 |

| | | | | | | | |
|-----|------|-----|-------|-----|--------|-----|--------|
| 112 | 3,9 | 137 | 49,3 | 162 | 472,0 | 187 | 3533,8 |
| 113 | 4,3 | 138 | 54,3 | 163 | 513,9 | 188 | 3812,8 |
| 114 | 4,8 | 139 | 59,7 | 164 | 559,2 | 189 | 4112,5 |
| 115 | 5,3 | 140 | 65,6 | 165 | 608,3 | 190 | 4434,2 |
| 116 | 5,9 | 141 | 72,1 | 166 | 661,5 | 191 | 4779,6 |
| 117 | 6,6 | 142 | 79,2 | 167 | 719,1 | 192 | 5150,2 |
| 118 | 7,3 | 143 | 86,9 | 168 | 781,3 | 193 | 5547,7 |
| 119 | 8,1 | 144 | 95,4 | 169 | 848,7 | 194 | 5974,1 |
| 120 | 9,0 | 145 | 104,6 | 170 | 921,4 | 195 | 6431,2 |
| 121 | 10,0 | 146 | 114,7 | 171 | 1000,1 | 196 | 6921,1 |
| 122 | 11,1 | 147 | 125,7 | 172 | 1085,1 | 197 | 7445,9 |
| 123 | 12,3 | 148 | 137,7 | 173 | 1176,9 | 198 | 8008,1 |
| 124 | 13,6 | 149 | 150,6 | 174 | 1275,9 | 199 | 8610,1 |

C.3 Tabel Hasil *Cooking* Kayu

| Bahan | Total Yield | Screen Yield | Kappa Number | Viscosity | Brightness | COD | BOD ₅ | Lignin |
|--------------------------|-------------|--------------|--------------|-----------|------------|--------|------------------|---------|
| Eucalyptus pellita | 53,2 | 53 | 15,87 | 918 | 35 | 148 | 35 | 2,41224 |
| Manihot Esculanta crantz | 41,33 | 39,99 | 25,82 | 1042 | 30 | 160,71 | 52 | 3,92464 |
| Musa Textilis | 55,44 | 55 | 12,45 | 959,27 | 40 | 153,77 | 37,1 | 1,8924 |

C.4 Tabel Hasil Perhitungan Delignifikasi Oksigen

| Eucalyptus pellita | Yield (%) | Kappa Number | tappi v (cp) | Intrinsic viscosity (mL/g) | Lignin klason (%) | lignin reduction | % | COD (ppm) | BOD (ppm) | Brightness (%ISO) | DP |
|--------------------------|-----------|--------------|--------------|----------------------------|-------------------|------------------|-------|-----------|-----------|-------------------|---------|
| 0 | | 15,87 | | 918,00 | 2,41 | | | | | 35,00 | 1367,12 |
| 20 | 88,46 | 9,24 | 21,33 | 861,98 | 1,40 | 0,42 | 41,78 | 36 | 19 | 44,54 | 1275,24 |
| 40 | 87,08 | 8,62 | 20,01 | 838,46 | 1,31 | 0,46 | 45,68 | 40 | 23 | 44,31 | 1236,84 |
| 60 | 87,23 | 8,37 | 18,14 | 802,32 | 1,27 | 0,47 | 47,26 | 44 | 24 | 45,05 | 1178,07 |
| 80 | 87,07 | 8,15 | 17,00 | 778,42 | 1,24 | 0,49 | 48,65 | 44 | 23 | 45,57 | 1139,35 |
| 100 | 88,23 | 7,51 | 16,02 | 756,55 | 1,14 | 0,53 | 52,68 | 50 | 25 | 46,21 | 1104,04 |
| Manihot Esculanta crantz | | | | | | | | | | | |
| 0 | | 25,82 | | 1042,00 | 3,93 | | | | | 30,00 | |
| 20 | 97,15 | 18,93 | 25,62 | 929,48 | 2,88 | 0,27 | 26,68 | 56 | 30 | 35,89 | 1386,01 |
| 40 | 96,58 | 18,49 | 24,93 | 919,42 | 2,81 | 0,28 | 28,39 | 76 | 42 | 35,89 | 1369,45 |
| 60 | 89,78 | 17,54 | 24,65 | 915,26 | 2,67 | 0,32 | 32,07 | 80 | 43 | 37,04 | 1362,61 |
| 80 | 88,65 | 17,22 | 23,25 | 893,73 | 2,62 | 0,33 | 33,31 | 84 | 45 | 37,54 | 1327,23 |
| 100 | 90,31 | 16,49 | 22,62 | 883,61 | 2,51 | 0,36 | 36,13 | 80 | 43 | 38,03 | 1310,64 |
| Musa Textilis | | | | | | | | | | | |
| 0 | | 12,45 | | 959,27 | 1,89 | | | | | 40,00 | |
| 20 | 96,46 | 6,69 | 23,78 | 902,03 | 1,02 | 0,46 | 46,27 | 55 | 29 | 48,97 | 1340,86 |
| 40 | 95,67 | 6,49 | 22,43 | 880,50 | 0,99 | 0,48 | 47,87 | 56 | 32 | 50,31 | 1305,55 |
| 60 | 95,73 | 6,24 | 19,21 | 823,43 | 0,95 | 0,50 | 49,88 | 60 | 33 | 51,27 | 1212,37 |
| 80 | 95,77 | 5,75 | 17,21 | 782,94 | 0,87 | 0,54 | 53,82 | 62 | 35 | 52,21 | 1146,67 |
| 100 | 94,72 | 4,80 | 16,34 | 763,84 | 0,73 | 0,61 | 61,45 | 73 | 41 | 55,80 | 1115,79 |

| Manihot Esculanta crantz 2% NaOH | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|---------|------|------|-------|----|----|-------|---------|
| 0 | | 25,82 | | 1042,00 | 3,93 | | | | | 30,00 | |
| 20 | 97,15 | 18,22 | 25,12 | 922,22 | 2,77 | 0,29 | 29,45 | 56 | 30 | 35,89 | 1374,06 |
| 40 | 96,58 | 15,69 | 22,50 | 881,65 | 2,38 | 0,39 | 39,24 | 76 | 42 | 35,89 | 1307,43 |
| 60 | 89,78 | 13,54 | 21,97 | 872,87 | 2,06 | 0,48 | 47,57 | 80 | 43 | 37,04 | 1293,05 |
| 80 | 88,65 | 10,88 | 21,50 | 864,91 | 1,65 | 0,58 | 57,86 | 84 | 45 | 37,54 | 1280,02 |
| 100 | 90,31 | 9,79 | 20,46 | 846,65 | 1,49 | 0,62 | 62,08 | 80 | 43 | 38,03 | 1250,19 |
| Manihot Esculanta crantz 4% NaOH | | | | | | | | | | | |
| 0 | | 25,82 | | 1042,00 | 3,93 | | | | | 30,00 | |
| 20 | 97,15 | 17,44 | 24,81 | 917,64 | 2,65 | 0,32 | 32,45 | 56 | 30 | 35,89 | 1366,53 |
| 40 | 96,58 | 12,91 | 22,23 | 877,20 | 1,96 | 0,50 | 49,99 | 76 | 42 | 35,89 | 1300,14 |
| 60 | 89,78 | 10,25 | 21,08 | 857,64 | 1,56 | 0,60 | 60,30 | 80 | 43 | 37,04 | 1268,14 |
| 80 | 88,65 | 10,16 | 21,44 | 863,88 | 1,54 | 0,61 | 60,65 | 84 | 45 | 37,54 | 1278,34 |
| 100 | 90,31 | 8,53 | 19,89 | 836,24 | 1,30 | 0,67 | 66,96 | 80 | 43 | 38,03 | 1233,23 |
| Abaka Mg 0,5% | | | | | | | | | | | |
| 0 | | 12,45 | | 959,27 | 1,89 | | | | | 40,00 | |
| 20 | 96,46 | 7,78 | 25,01 | 920,60 | 1,18 | 0,38 | 37,51 | 55 | 29 | 48,97 | 1371,40 |
| 40 | 95,67 | 7,11 | 24,20 | 908,48 | 1,08 | 0,43 | 42,89 | 56 | 32 | 50,31 | 1351,45 |
| 60 | 95,73 | 6,77 | 22,51 | 881,81 | 1,03 | 0,46 | 45,62 | 60 | 33 | 51,27 | 1307,70 |
| 80 | 95,77 | 5,75 | 19,16 | 822,47 | 0,87 | 0,54 | 53,82 | 62 | 35 | 52,21 | 1210,80 |
| 100 | 94,72 | 5,52 | 18,84 | 816,27 | 0,84 | 0,56 | 55,66 | 73 | 41 | 55,80 | 1200,72 |
| Eucalyptus pellita Mg 0,5% | | | | | | | | | | | |
| 0,00 | | 15,87 | | 918,00 | 2,41 | | | | | 35,00 | |
| 20 | 88,46 | 10,27 | 24,53 | 913,46 | 1,56 | 0,35 | 35,29 | 36 | 19 | 44,54 | 1359,65 |

| | | | | | | | | | | | |
|-----|-------|------|-------|--------|------|------|-------|----|----|-------|---------|
| 40 | 87,08 | 9,37 | 23,31 | 894,68 | 1,42 | 0,41 | 40,96 | 40 | 23 | 44,31 | 1328,79 |
| 60 | 87,23 | 9,01 | 21,64 | 867,30 | 1,37 | 0,43 | 43,23 | 44 | 24 | 45,05 | 1283,93 |
| 80 | 87,07 | 8,33 | 20,20 | 841,94 | 1,27 | 0,48 | 47,51 | 44 | 23 | 45,57 | 1242,51 |
| 100 | 88,23 | 7,88 | 18,52 | 809,96 | 1,20 | 0,50 | 50,35 | 50 | 25 | 46,21 | 1190,47 |

LAMPIRAN D

PROSEDUR PERHITUNGAN KINETIKA

D.1 Estimasi Tingkat Pesanan q dan Tingkat Konstan k

Data delignifikasi sesuai dengan model umum

$$-\frac{dK}{dt} = k_q K^q \quad (D,1)$$

Dalam studi kinetika, konstanta laju (k_q) menggabungkan suhu absolut (T), konsentrasi natrium hidroksida awal (OH^-) dan tekanan (P_{O_2}) menjadi satu parameter proses tunggal yang menggambarkan kinetika delignifikasi oksigen.

$$k_q = A_q \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) (OH^-)^m (P_{O_2})^n \quad (D,2)$$

Keterangan: K : Kappa Number

t : waktu (min)

k_q : konstanta reaksi (min^{-1})

q : orde reaksi

E_A : energi aktivasi (J/gmol)

R : konstanta gas (8.314 J/gmol K)

T : temperature (K)

OH^- : konsentrasi natrium hidroksida (g/L)

P_{O_2} : tekanan oksigen (psig)

m : parameter yang menunjukkan ketergantungan alkali

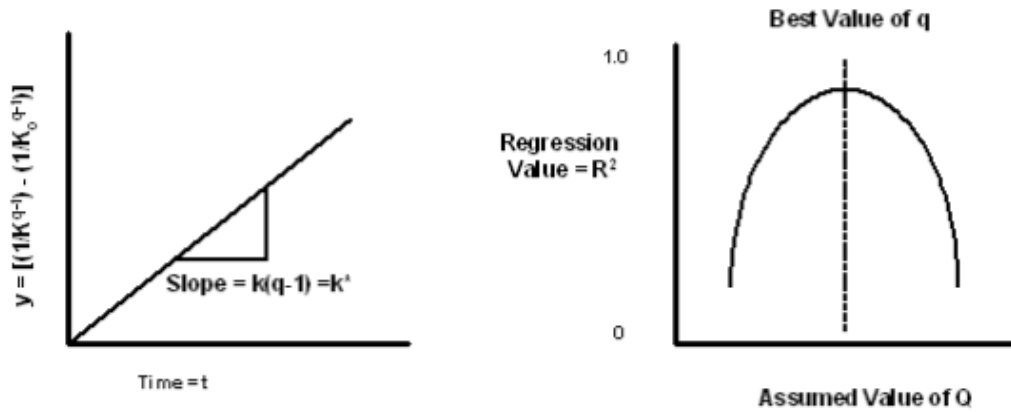
n : parameter yang menunjukkan ketergantungan tekanan oksigen

Integral Method

$$\left(\frac{1}{K^{q-1}}\right) - \left(\frac{1}{K_0^{q-1}}\right) = k(q-1)t \quad \text{untuk } q \neq 1 \quad (D,3)$$

di mana K_0 adalah kappa number awal awal dan q adalah orde reaksi. Persamaan D.3 adalah persamaan untuk garis linier yang melewati nol dengan kemiringan k. untuk mengevaluasi urutan reaksi (q) memerlukan trial and error. Dalam metode integral, nilai q diasumsikan dan sisi kiri Persamaan D.3 dievaluasi. Nilai y

kemudian diplot dengan waktu. Nilai yang benar akan diperoleh ketika koefisien regresi (R^2) mencapai maksimum. Gambar D.1 menunjukkan bagaimana mencari R^2 maksimum.

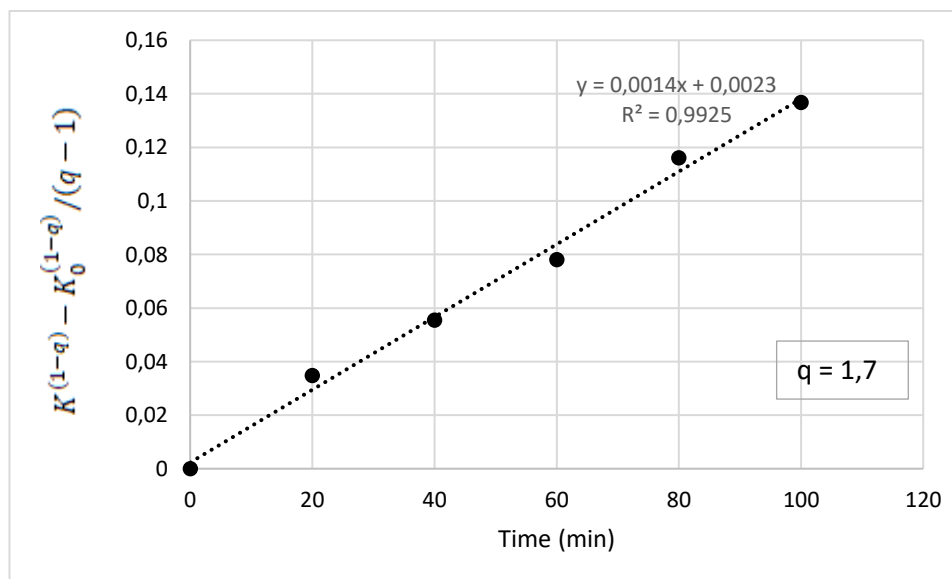


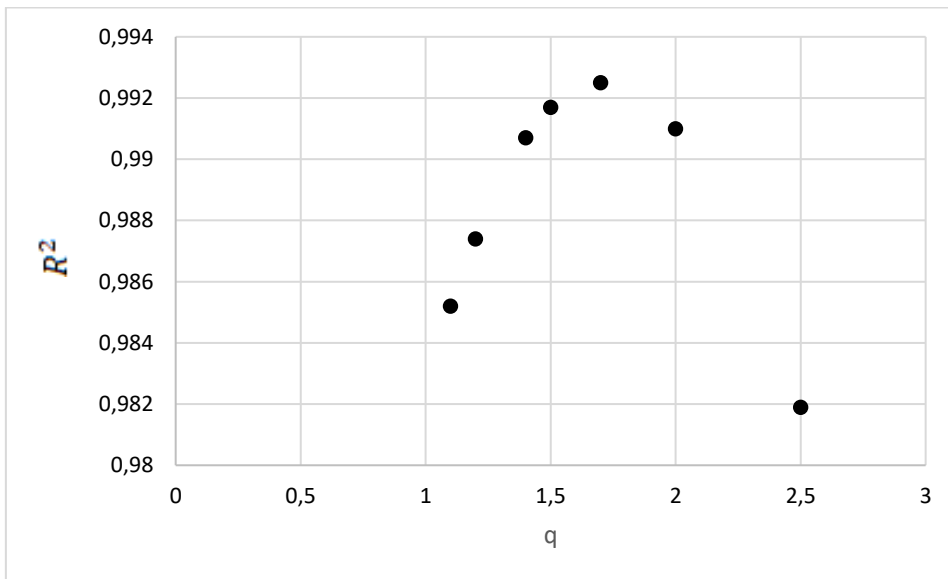
Integral Method of Evaluating Data

Gambar D.1 Metode Integral Mengevaluasi Data tentang Delignifikasi Oksigen

Tabel D.2 nilai q dan nilai k dari metode integral untuk 2 bar, 2% NaOH dan 85°C

| Time | Kappa Number | $K^{(1-q)} - K_0^{(1-q)} / (q - 1)$ |
|------|--------------|-------------------------------------|
| 0 | 24,436 | 0 |
| 20 | 18,215 | 0,034822191 |
| 40 | 15,687 | 0,055475636 |
| 60 | 13,537 | 0,078086263 |
| 80 | 10,88 | 0,116193568 |
| 100 | 9,79 | 0,136800997 |

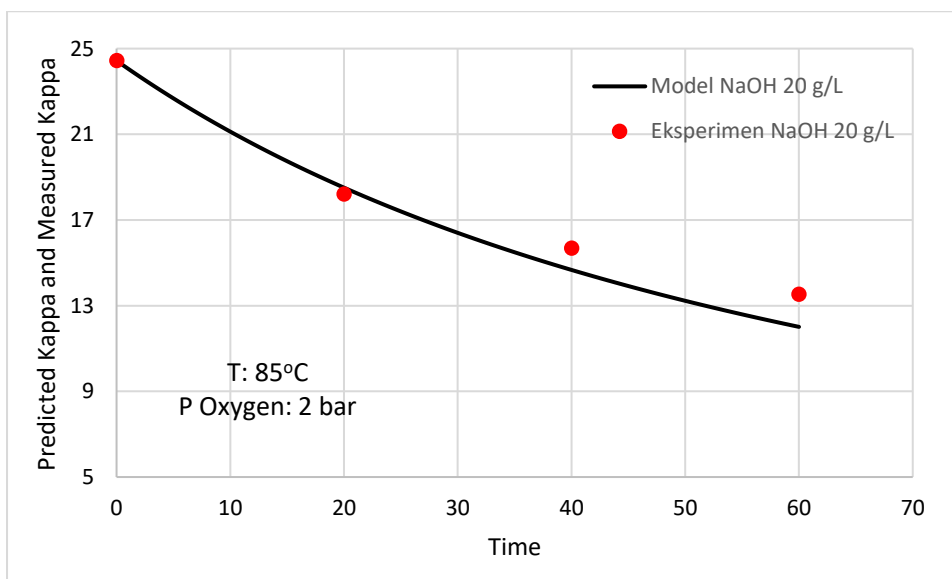




Gambar D.2 Estimasi q dan k untuk percobaan untuk 2 bar, 2% NaOH dan 85°C menggunakan metode integral

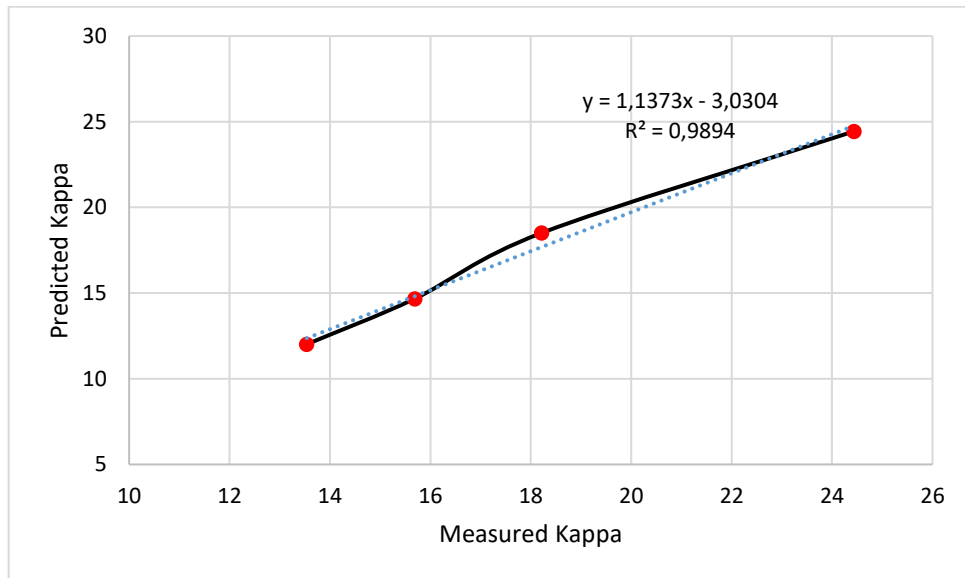
Gambar D.2 menunjukkan koefisien korelasi R^2 vs urutan reaksi yang berbeda q untuk data. Data memiliki orde reaksi terbaik 1,7 ketika koefisien korelasi R^2 adalah 0,9925. Kemiringan kurva adalah 0,00145 yang merupakan nilai konstanta reaksi. Oleh karena itu, pada kondisi reaksi 85°C, tekanan oksigen 2 bar dan muatan NaOH 2%, model nomor kappa adalah

$$K(t) = \left[\left(\frac{1}{K_0^{0,7}} \right) + k_q(0,7)t \right]^{-\left(\frac{1}{0,7}\right)}$$



Gambar D.3 Prediksi Kappa dan Kappa Terukur vs. Waktu Reaksi

Dalam Gambar D.3, Prediksi kappa dihitung dari model kappa dan nomor kappa yang diukur diplotkan vs waktu reaksi. Jelas bahwa angka kappa yang diprediksi hampir sama dengan angka kappa yang diukur.



Gambar D.4 Prediksi Kappa vs Kappa Terukur

Pada Gambar D.5, hubungan prediksi kappa dan kappa terukur ditunjukkan. Garis linier adalah $y = 1,373x$ dengan $R^2 0,9894$ yang berarti angka kappa yang diprediksi sangat dekat dengan data eksperimen.

BIODATA PENULIS



Aria Darmawan, lahir di Perbaungan, 12 Desember 1994. Penulis menempuh pendidikan formal yang dimulai di SD Negeri 053964 Kuala (2000-2006), dilanjutkan sekolah menengah pertama di SMP Negeri 1 Kuala (2006-2009), kemudian dilanjutkan pendidikan menengah atas di SMA Swasta Esa Prakarsa Selesai (2009–2012). Penulis melanjutkan ke jenjang perguruan tinggi dengan mengambil jurusan S1 Pendidikan Kimia di Universitas Negeri Medan hingga tahun 2016. Pada tahun 2017-2020 penulis melanjutkan pendidikan pascasarjana di Teknik Kimia FTI-ITS. Penulis telah menyelesaikan tesis di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia di bawah bimbingan Ibu Hikmatun Ni'mah, ST., MSc., Ph.D dan Bapak Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA dengan judul “Studi Pembuatan Pulp Dari Bahan Non-Wood Menggunakan Metode Kraft Pulping Dengan Delignifikasi Oksigen”. Penulis berhasil menyelesaikan pendididkan Masternya pada tahun 2020.

Email : aria.drwn@gmail.com