

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Proses Pembuatan Pulp

Pertumbuhan industri pulp dan kertas di Indonesia memperlihatkan kemajuan yang pesat sejalan dengan kemajuan bidang pendidikan, perkembangan ekonomi, sosial budaya dan IPTEK. Pada tahun 1998/1999 terdapat 34 pabrik pulp dan kertas dengan kapasitas 5 478 400 ton/ tahun. Salah satu bahan baku utama pembuatan pulp adalah jerami padi karena jerami mempunyai prospek sebagai bahan baku pulp di antara beberapa jenis tanaman serat yang lain. Penilaian ini berdasarkan pada rendeman dan sifat kekuatan pulp yang dihasilkan. Batang jerami mempunyai kandungan lignin yang rendah (12-14%), dibandingkan dengan ampas tebu (19,2%) dan pinus (30,6%). Sedangkan kandungan selulosanya (28-36%) dan pentosan (23-25%) yang relatif tinggi (Tirtosutopo, dkk., 2002 ; Wardiyati, S., dkk., 2002).

Pada proses pembuatan pulp soda, diperlukan bahan pemasak yang terdiri atas natrium hidroksida (80-85%) dan sejumlah kecil natrium karbonat (15-20%) yang berfungsi untuk memisahkan serat lignin dari bahan organik yang disebut dengan proses delignifikasi. Delignifikasi berlangsung dalam tiga tahap karena reaksi bersifat heterogen. Delignifikasi awal berlangsung di bawah 140<sup>0</sup>C dengan waktu pemasakan antara 15 dan 120 menit dalam sistem bertekanan, dengan konsentrasi NaOH rendah (0,25%-2,5%) atau hingga 10% dalam penggilingan berputar. Delignifikasi utama berjalan pada suhu di atas 140<sup>0</sup>C dengan menggunakan oksigen untuk menghilangkan sisa lignin hingga sekitar 90% lignin terlarut. Tahap akhir

penghilangan lignin disebut delignifikasi sisa (Fengel, 1995). Setelah proses delignifikasi, pulp diambil dan dilanjutkan dengan proses pencucian untuk mengurangi jumlah limbah organik yang dibawa oleh pulp dalam proses pemutihan.

Pulp yang dihasilkan pada proses soda kemudian dicuci untuk memisahkan sisa zat kimia, dan juga untuk mendinginkan pulp. Tahap selanjutnya adalah proses pengelantangan, di mana tujuan dari proses pengelantangan ini adalah untuk menaikkan derajat putih atau penghilangan sisa lignin dan senyawa-senyawa lain (ekstraktif), untuk memperoleh pulp yang murni dengan kandungan  $\alpha$ -selulosa yang tinggi (Sjostrom, 1998).

Ada beberapa tahap dalam proses pengelantangan, yaitu:

- a. Tahap klorinasi : menggunakan  $\text{Cl}_2$  dalam media asam
- b. Tahap ekstraksi alkali : untuk melarutkan hasil degradasi lignin yang terbentuk pada tahap sebelumnya dengan larutan  $\text{NaOH}$
- c. Tahap hipoklorit : merupakan tahap pemutihan dengan mereaksikan  $\text{NaClO}$  dalam media basa (Rini, 2002).

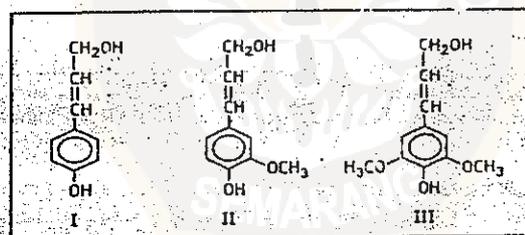
Dalam proses produksi pulp dan kertas membutuhkan air dalam jumlah yang sangat besar, hal ini dapat mengancam kelestarian habitat di sekitarnya karena mengurangi tingkat ketersediaan air bagi kehidupan hewan air dan merubah kondisi air. Limbah cair dari proses pembuatan pulp yang berpotensi mencemari lingkungan yaitu :

- a. Padatan tersuspensi yang terdiri dari partikel kayu, serat, pigmen, debu dan sejenisnya.

- b. Senyawa organik koloid terlarut: serat hemiselulosa, gula, lignin, alkohol, terpenin, zat pengurai, perekat pati dan zat sintetis yang menghasilkan BOD tinggi.
- c. Limbah cair berwarna pekat yang berasal dari lignin dan zat warna.
- d. Bahan anorganik terlarut seperti NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, klorin dan lain-lain.
- e. Mikroorganisme seperti golongan bakteri coliform (Rini, 2002).

## 2.2 Lignin

Lignin merupakan polimer dari unit-unit fenilpropana (Stevens, 2001). Banyak studi dengan karbon (<sup>14</sup>C) radioaktif menegaskan bahwa p-hidroksisinamil alkohol p-kaumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol merupakan senyawa induk primer dan merupakan unit pembentuk semua lignin (Sjostrom, 1998).

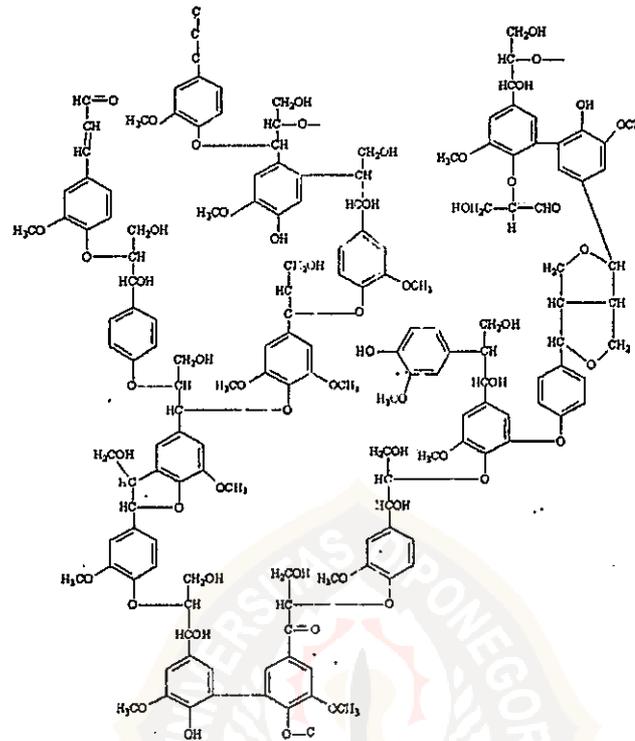


Gambar 2.1 Unit pembentuk lignin : p-koumaril alkohol ( I ), konifer alkohol ( II ), sinapil alkohol ( III ) ( Sjostrom, 1998 ).

Senyawa ini mengandung gugus metoksil, fenolik hidroksil dan sambungan gugus aldehid di sisi rantai. Sejumlah kecil fenolik hidroksil menempati sambungan yang berdekatan dengan fenilpropana. Sambungan antara unit-unit fenilpropana bisa terbentuk dengan ikatan C-C atau C-O-C. Sambungan eter adalah salah satu yang

SP

dominan. Lebih dari sepertiga sambungan merupakan tipe ini, dan sisanya adalah tipe karbon dengan karbon (Vigouroux, 2001).



Gambar 2.2 Struktur Lignin ( Sjostrom, 1998 ).

Degradasi makromolekul lignin menjadi senyawa-senyawa aromatik dan alifatik sederhana membutuhkan energi cukup besar, salah satunya adalah melalui proses pirolisis. Bahan-bahan kimia yang dapat diperoleh dari proses tersebut secara kasarnya adalah produk-produk seperti arang, minyak, tar dan getah, gas-gas seperti CO, CO<sub>2</sub>, gas hidrogen, senyawa fenol dan fenol-fenol tersubstitusi, benzen dan benzen tersubstitusi, hidrokarbon-hidrokarbon jenuh dan tidak jenuh lain, bahan-bahan kimia belerang organik dan asam-asam organik (Fengel, 1995).

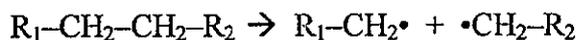
### 2.3 Degradasi Termal

Polimer yang dipanaskan dapat mengalami perubahan fisik dan kimia. Perubahan fisik dapat menyebabkan perubahan warna dan fasa, misalnya menjadi gas dan cair. Perubahan kimia dapat terjadi dengan pemutusan dan tanpa pemutusan ikatan. Proses degradasi termal pada perubahan sifat-sifat fisik, struktur dan sifat-sifat makromolekul kayu terutama lignin dapat terjadi pada suhu dibawah  $200^{\circ}\text{C}$ , meskipun lignin kelihatannya merupakan komponen kayu yang paling stabil secara termal. Suhu pelunakan lignin tergantung pada macam isolasi yang menentukan perubahan-perubahan struktur kimia. kriteria lebih lanjut yang mempengaruhi suhu pelunakan adalah ukuran molekul dan kandungan air sampel (Fengel, 1995).

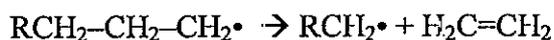
### 2.4 Pirolisis

Pirolisis merupakan proses degradasi termal tanpa kehadiran oksigen dengan mekanisme yang sangat kompleks. Reaksi pirolitik pada umumnya diklasifikasikan menjadi empat kelompok, yaitu: perpotongan rantai utama secara acak atau sembarang, depolimerisasi, karbonisasi dan reaksi samping. Perpotongan rantai utama secara acak atau sembarang adalah putusnya rantai utama menghasilkan molekul yang lebih kecil dengan ukuran sembarang atau berbagai ukuran, sedangkan depolimerisasi adalah pemindahan atau penghilangan berturut-turut unit monomer dari rantai yang menunjukkan pembentukan radikal bebas dan reaksi rantai. Mekanisme paling sederhana yang terlibat disini adalah homolisis rantai diikuti dengan depropagasi.

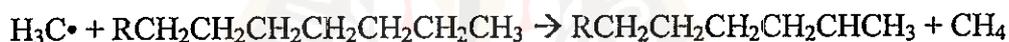
Reaksi pirolisis merupakan reaksi endotermis sehingga bekerja pada temperatur yang tinggi. Reaksi pirolisis melalui mekanisme radikal bebas. Tahap inisiasi perengkahan termal dari parafin adalah pemisahan homolitik ikatan C-C.



Radikal-radikal tersebut dapat membentuk etilena dan radikal primer selanjutnya. Menurut aturan  $\beta$  empiris, pemutusan ikatan C-C terjadi pada posisi  $\beta$  terhadap atom C yang memiliki elektron tidak berpasangan.



Radikal primer yang terbentuk akan mengalami pemutusan ikatan posisi  $\beta$  sehingga menghasilkan etilena dan radikal dengan jumlah atom C yang lebih kecil sampai radikal metil terbentuk. Radikal metil tersebut dapat menyerang radikal hidrogen sehingga terbentuk metana dan radikal sekunder.



Seperti halnya radikal metil,  $\cdot RCH_2$  mampu menyerang radikal hidrogen lain membentuk radikal bebas sekunder dan hidrokarbon yang lebih kecil, tetapi hal ini hanya terjadi pada stabilitas yang tinggi. Hanya 10 % dari seluruh radikal rantai yang mengalami terminasi sebelum membentuk  $\cdot CH_3$ . Radikal bebas ini tidak dapat mengalami isomerisasi sebaik migrasi gugus alkil atau pergeseran radikal tengah dari satu atom karbon ke atom karbon sebelahnya dalam rantai. Karena radikal primer stabilitasnya paling rendah daripada radikal sekunder dan tersier, radikal primer rantai panjang dapat bersifat seperti koil yang mampu menggulung kembali sehingga dapat mengubah radikal hidrogen dari posisi sekunder atau tersier (Gates, 1979).

Seperti halnya dalam karbonisasi kayu, lignin juga dapat dipirolisis, karena kandungan karbon yang tinggi maka jumlah arang dan ter pada umumnya lebih tinggi dalam pirolisis kayu. Komposisi khusus dari pirolisat tergantung pada bahan lignin dan kondisi pirolisis dengan suhu akhir yang mempunyai pengaruh yang utama. Produk-produk umum yang berasal dari degradasi pirolisis lignin dapat diklasifikasikan menjadi 4 kelompok :

1. arang pirolitik
2. ter pirolitik (yang mengandung sejumlah senyawa fenol)
3. destilat berair (air, methanol, asam asetat, aseton dan sebagainya)
4. senyawa-senyawa gas (terutama karbon monoksida, karbon dioksida, metana dan etana).

Produk pirolisis lignin yang dihasilkan berbeda pada suhu yang berbeda. Pada suhu antara 400-500<sup>0</sup>C pada umumnya menghasilkan suatu campuran fenol dan fenol tersubstitusi di samping metana, karbon monoksida dan arang lignin. Dengan pirolisis pada suhu tinggi dari produksi pulp pada 700-1000<sup>0</sup>C maka gas sintesis kasar dan karbon aktif dapat diproduksi secara bersama-sama, di samping hidrokarbon tak jenuh bernilai tinggi seperti etena dan benzen masing-masing diperoleh dari limbah industri pulp (Fengel, 1995).

## 2.5 Pirolisis Katalitik

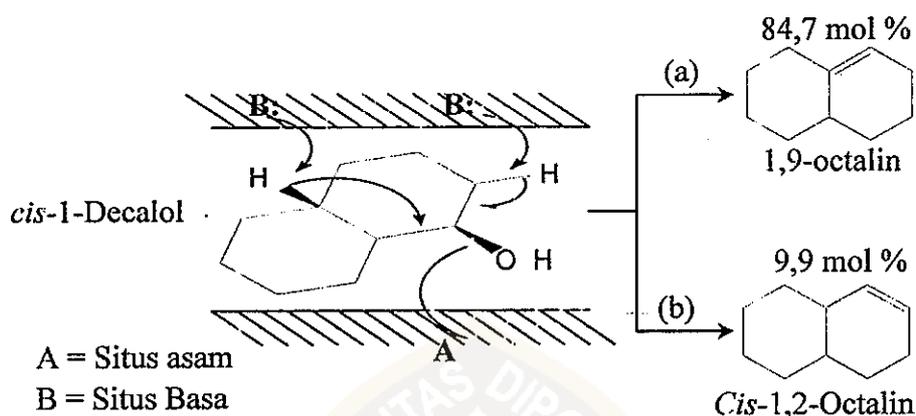
Perengkahan katalitik merupakan proses katalitik terbesar yang dipraktekkan dalam skala industri. Pada dasarnya kraking katalitik merupakan kraking termal dengan bantuan katalis. Perengkahan katalitik terjadi melalui pembentukan ion

karbonium atau karbokation. Ion karbonium atau karbokation ini dapat terbentuk melalui berbagai jalan, diantaranya melalui interaksi antara asam dengan asam dengan hidrokarbon tak jenuh, sebagai basa lemah (Gates, 1979).

Katalis yang banyak dipakai adalah silika alumina amorf, zeolit alam maupun sintesis atau campurannya. Produk kraking diperoleh dari reaksi pertama maupun reaksi lanjutan. Seperti halnya pada larutan, pada reaksi permukaan juga melalui reaksi karbonium. Pada saat ion karbonium terbentuk, hal itu dihubungkan dengan anion dan menjadi bagian dari suatu pasangan ion. Reaksi seperti isomerisasi dipertimbangkan melibatkan pergerakan muatan positif dari ion karbonium di sepanjang rantai karbon, pergerakan ini akan menghasilkan formasi energi potensial yang besar jika muatan negatif tidak mengikuti muatan positif. Dalam larutan, pergerakan anion siap terjadi, dan hanya dalam jumlah kecil pemisahan muatan yang eksis. Dalam permukaan, pergerakan muatan sepanjang rantai karbon tidak bisa terjadi dengan mudah karena menduduki suatu posisi yang tetap dalam kisi. Di dalam zeolit, muatan didistribusikan di sepanjang oksigen sedemikian sehingga pori-pori bertindak sebagai pelarut yang melingkupi ion karbonium.

Zeolit dengan struktur fisika yang berongga dan sifat kimia yang asam dimungkinkan dapat mengkatalis proses pirolisis lignin sehingga dapat mempercepat reaksi dan meningkatkan produk pirolisis lignin. Contoh mekanisme yang diusulkan oleh Pines dan Manassen, menyertakan suatu intermediate ionik antara dinding kebalikan dari suatu pori-pori alumina, ditunjukkan pada Gambar 1. Produk utama, 1,9-octalin, terbentuk dengan trans eliminasi dan bukan dari suatu ion karbanium. Contoh ini mungkin menjadi perhatian khusus oleh struktur zeolit yang berpori

memungkinkan untuk mekanisme seperti itu. Seperti halnya mordenite, suatu zeolit dengan pori yang dapat menyediakan keadaan seperti pelarut mengelilingi suatu molekul menunjukkan keasaman dan aktivitasnya sebagai katalis kraking. Telah dipostulatkan bahwa situs aktif dari permukaan zeolit merupakan kombinasi dari situs asam Lewis dan situs asam Bronsted (Gates, 1979).



Gambar 2.3 Reaksi dehidrasi *cis*-1-Decalol oleh katalis alumina (Gates, 1979)

## 2.6 Zeolit Alam

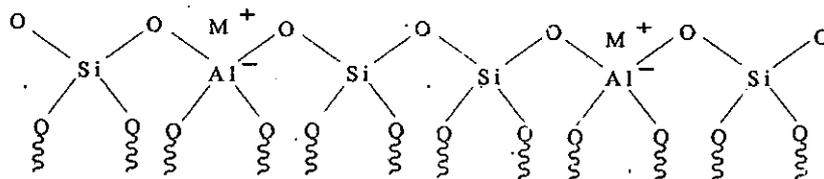
Zeolit adalah senyawa kristalin dengan struktur kerangka tiga dimensi yang berongga. Kerangka tiga dimensi ini terbentuk dari unit-unit tetrahedral aluminat ( $\text{AlO}_4$ )<sup>5-</sup> dan silika ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> yang saling berhubungan melalui atom O.

Rumus molekul zeolit adalah sebagai berikut:



Keterangan:

- M : logam alkali atau alkali tanah  
n : valensi logam alkali  
x, y : bilangan tertentu



Gambar 2.4 struktur zeolit (Gates, 1979).

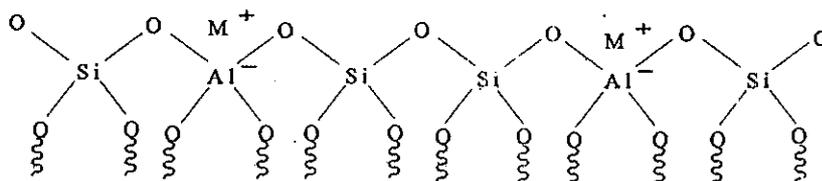
#### A. Sifat Fisik Zeolit

Zeolit merupakan kelompok aluminosilikat terhidrasi dengan unsur utama terdiri dari kation alkali dan alkali tanah, berstruktur 3 dimensi serta mempunyai pori-pori yang dapat diisi oleh molekul air. Kandungan air yang terperangkap dalam rongga zeolit biasanya berkisar antara 10–35%. Molekul-molekul air yang terdapat dalam zeolit merupakan molekul yang mudah terlepas.

#### B. Sifat Kimia Zeolit

Zeolit mempunyai struktur berongga yang diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekul, penukar ion, penyerap bahan/adsorben, dan katalisator. Ciri zeolit yang menentukan sifat khusus senyawa ini adalah adanya ruang kosong yang akan membentuk saluran di dalam strukturnya. Zeolit merupakan katalisator yang baik karena mempunyai pori-pori yang besar dengan permukaan yang luas (Rabo, 1967 ; Hegedus, 1987; Gates, 1979).

Hasil penelitian yang dilakukan oleh Windarti (2004) didapatkan hasil sebelum dan sesudah proses aktivasi terhadap zeolit alam Wonosari, Yogyakarta seperti pada tabel 2.1. Zeolit alam mengalami perubahan karakter setelah aktivasi dengan asam, kalsinasi dan hidrotermal pada suhu 300<sup>0</sup>C.



Gambar 2.4 struktur zeolit (Gates, 1979).

#### A. Sifat Fisik Zeolit

Zeolit merupakan kelompok aluminosilikat terhidrasi dengan unsur utama terdiri dari kation alkali dan alkali tanah, berstruktur 3 dimensi serta mempunyai pori-pori yang dapat diisi oleh molekul air. Kandungan air yang terperangkap dalam rongga zeolit biasanya berkisar antara 10–35%. Molekul-molekul air yang terdapat dalam zeolit merupakan molekul yang mudah terlepas.

#### B. Sifat Kimia Zeolit

Zeolit mempunyai struktur berongga yang diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekul, penukar ion, penyerap bahan/adsorben, dan katalisator. Ciri zeolit yang menentukan sifat khusus senyawa ini adalah adanya ruang kosong yang akan membentuk saluran di dalam strukturnya. Zeolit merupakan katalisator yang baik karena mempunyai pori-pori yang besar dengan permukaan yang luas (Rabo, 1967 ; Hegedus, 1987; Gates, 1979).

Hasil penelitian yang dilakukan oleh Windarti (2004) didapatkan hasil sebelum dan sesudah proses aktivasi terhadap zeolit alam Wonosari, Yogyakarta seperti pada tabel 2.1. Zeolit alam mengalami perubahan karakter setelah aktivasi dengan asam, kalsinasi dan hidrotermal pada suhu 300<sup>0</sup>C.

Tabel 2.1 Hasil analisa zeolit (Windarti, 2004)

Karakter	Rasio Si / Al	Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Volume pori (10 <sup>-3</sup> cc/g)	Rerata jejari pori (Å)	Keasaman (mmol/g)
<b>Zeolit</b>					
Zeolit alam sebelum aktivasi	4,75	24,14	74,25	60,54	2,39
Zeolit alam sesudah aktivasi	10,25	96,60	51,00	10,56	5,18

Peningkatan rasio Si/Al menunjukkan bahwa pada zeolit alam setelah diaktivasi, jumlah Si yang mengikat -OH meningkat. Hal ini meningkatkan situs Bronsted. Luas permukaan katalis meningkat dari 24,14 menjadi 96,60 m<sup>2</sup>/g akan meningkatkan luas bidang kontak pada proses katalitik. Peningkatan luas bidang kontak akan meningkatkan kuantitas proses perengkahan yang terjadi. Peningkatan keasaman tampak dari 2,39 menjadi 5,18 mmol/g menunjukkan peningkatan jumlah gugus asam yang terdapat pada zeolit alam asam. Peningkatan keasaman ini berkaitan dengan jumlah situs asam yang merupakan situs aktif pada zeolit, sehingga peningkatan keasaman akan meningkatkan keaktifan zeolit dalam mengkatalisis proses pirolisis lignin (Windarti, 2004).

## 2.7 Kromatografi Gas

Kromatografi adalah pemisahan senyawa berdasarkan perbedaan laju difusi dan adsorpsi dalam suatu media. Media yang digunakan bisa berupa media padat, cair maupun gas. Dalam kromatografi gas, fase Bergeraknya adalah gas dan zat terlarut terpisah sebagai uap. Pemisahan tercapai dengan partisi sampel antara fase gas bergerak dan fase diam berupa cairan dengan titik didih tinggi (tidak mudah menguap) yang terikat pada zat padat penunjangnya. Sedangkan dalam kromatografi

padat-gas, digunakan suatu zat padat penyerap. Pemakaian zat cair sebagai fasa diam ternyata lebih meluas dibandingkan zat padat, sehingga teknik ini seringkali dikenal dengan kromatografi gas-cair (Khopkar, 1990).

Volume pembawa yang diperlukan untuk menggerakkan pita zat terlarut pada keseluruhan panjang kolom adalah volume retensi ( $V_R$ ), yaitu besaran fundamental yang diukur dalam kromatografi gas. Untuk suatu kolom tertentu yang dioperasikan pada temperatur ( $t_c$ ) dan laju aliran gas pembawa ( $R_C$ ), maka waktu yang diperlukan masing-masing komponen untuk tinggal di dalam kolom dikenal sebagai waktu retensinya ( $t_R$ ). Jarak pada sumbu waktu, dari titik injeksi sampel sampai suatu komponen yang terelusi dikenal sebagai waktu retensi tanpa koreksi ( $t_R$ ).

Sifat retensi biasanya dinyatakan sebagai retensi relatif, yaitu waktu retensi dibandingkan terhadap suatu zat referen yang keduanya dianalisis pada kondisi yang identik. Retensi relatif tidak bergantung pada panjang kolom, laju aliran gas pembawa, faktor kompresibilitas dan perbandingan banyaknya fasa diam terhadap zat padat penunjang, tetapi bergantung pada temperatur.

Hasil pirolisis materi yang sukar menguap juga dianalisa dengan kromatografi gas. Kraking materi tersebut dilakukan dalam gas pengembang, sehingga hasil-hasil degradasinya yang mudah menguap dapat terbawa langsung menuju kromatografi gas. Teknik pirolisis ini juga bermanfaat untuk identifikasi polimer dan analisa struktur polimer. Dalam analisa unsur C, H, O dalam zat organik, pirolisis diharapkan mengubah zat organik menjadi  $CO_2$  dan  $H_2O$  (Khopkar, 1990).

## 2.8 Spektroskopi Massa (MS)

Spektroskopi massa adalah suatu teknik analisis yang didasarkan pada pemisahan berkas ion-ion yang sesuai dengan perbandingan massa dan muatan dengan pengukuran intensitas dari berkas-berkas ion tersebut. Molekul-molekul organik ditembak dengan berkas elektron dan diubah menjadi ion-ion bermuatan positif yang berenergi tinggi yang dapat dipecah menjadi ion-ion yang lebih kecil. Ion molekuler  $M^+$  biasanya terurai menjadi sepasang pecahan/fragmen berupa radikal dan ion. Ion-ion molekuler dan ion-ion pecahannya dipisahkan oleh pembelokan dalam medan magnet yang dapat berubah sesuai dengan massa dan muatan mereka. Spektra massa adalah kelimpahan (jumlah relatif fragmen bermuatan positif yang berlainan) versus perbandingan massa/muatan ( $m/e$  atau  $m/z$ ) dari fragmen-fragmen itu (Sastrohamidjoyo, 2001).

Dalam spektrometer massa, beberapa mikrogram uap cuplikan dimasukkan ke dalam sistem pengurangan tekanan tinggi, kemudian uap dialirkan melalui suatu celah ke dalam kamar pengion dimana ia ditembak dengan seberkas elektron yang dipercepat dari suatu filamen sehingga menyebabkan ionisasi beberapa molekul menjadi ion molekuler. Ion molekuler yang dihasilkan tidak stabil dan pecah menjadi fragmen kecil, baik berbentuk radikal bebas maupun ion lainnya (Fessenden, 1983).