

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit

Tandan Kosong Kelapa Sawit dengan nama latin *Elaeis Guineensis Jacq* merupakan salah satu jenis limbah padat industri kelapa sawit. Limbah padat mempunyai ciri khas pada komposisinya. Komponen terbesar dalam limbah padat tersebut adalah selulosa. Tandan Kosong Kelapa Sawit banyak mengandung serat dari berbagai jenis komponen sisa dari pengolahan pabrik kelapa sawit. Tandan Kosong Kelapa Sawit merupakan komponen paling banyak dihasilkan jika dibandingkan dengan sisa olahan yang lain. Selain dapat dimanfaatkan sebagai sumber pupuk organik, Tandan Kosong Kelapa Sawit juga menghasilkan serat kuat yang dapat digunakan untuk berbagai hal, diantaranya serat berkaret sebagai bahan pengisi jok mobil dan matras, polipot (pot kecil), papan ukuran kecil, dan bahan pengepak industri. Serat kelapa sawit memiliki diameter yang lebih besar, lebih kaku dan lebih lentur dibandingkan dengan serat kelapa. Pabrik dengan kapasitas 30 ton tandan buah segar per jam mampu menghasilkan serat sebanyak 30 ton per hari (Tim Penulis 1997 dalam Tarigan 2018). Tandan Kosong Kelapa Sawit dapat dilihat pada **Gambar 2.1**.



(Sumber: Badan Pengelola Dana Perkebunan Kelapa Sawit, 2015)

Gambar 2.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit

Serat alami yang berasal dari Pabrik Kelapa Sawit (PKS) mencapai ratusan ton per hari per PKS yang berasal dari Tandan Kosong Kelapa Sawit maupun serat buah. Tentu saja hal ini menimbulkan masalah pengolahan limbah padat dari

PKS dan areal perkebunan, yang dalam ini limbah serat alami tersebut masih dapat dimanfaatkan juga untuk berbagai keperluan. Serat perasan buah sawit merupakan limbah yang diperoleh dari buah dalam proses pemerasan. Ada yang menggunakan limbah ini sebagai bahan bakar dan abunya digunakan sebagai pupuk karena kaya akan unsur kalium (Tim Penulis 1997 dalam Tarigan 2018).

Menurut Yunindanova (2009) dalam Sudhiarta (2017) menyebut bahwa Tandan Kosong Kelapa Sawit adalah limbah pabrik kelapa sawit yang jumlahnya sangat melimpah. Setiap pengolahan 1 ton Tandan Buah Segar (TBS) akan dihasilkan sebanyak 22–23% Tandan Kosong Kelapa Sawit atau sebanyak 220–230 kg Tandan Kosong Kelapa Sawit. Apabila dalam sebuah pabrik dengan kapasitas pengolahan sebesar 100 ton/jam dengan waktu operasi selama 1 jam, maka akan dihasilkan sebanyak 23 ton. Komposisi Kimia dan Fisika dari Tandan Kosong Kelapa Sawit dapat dilihat pada **Tabel 2.1**.

Tabel 2.1 Komposisi Kimia dan Fisika Tandan Kosong Kelapa Sawit

Komponen	Nilai (%)
Selulosa	42,7 – 65
Lignin	13,2 – 25,31
Hemiselulosa	17,1 – 33,5
Holoselulosa	68,3 – 86,3
Abu	1,3 – 6,04

(Sumber: Shinoja, 2011)

2.2 Pelepah Pisang

Pisang dengan nama latin *Musa Paradisiace Linn* adalah tanaman buah berupa herba yang berasal dari kawasan di Asia Tenggara (termasuk Indonesia) dan tersebar di Spanyol, Italia serta bagian dunia yang lainnya. Tanaman pisang merupakan tanaman asli daerah Asia Tenggara dengan pusat keanekaragaman utama wilayah Indo–Malaya (Morlina, 2016). Tanaman ini tidak mempunyai batang sejati, batang yang terbentuk dari perkembangan dan pertumbuhan pelepah yang mengelilingi poros lunak panjang (Azalia, 2016). Pisang merupakan buah yang berasal dari taksonomi:

Kerajaan : *Plantae*

Divisi : *Angiospermae*

Kelas : *Monocotyledonae*
Ordo : *Zingiberales*
Famili : *Musaceae*
Genus : *Musa*
Spesies : *Musa Paradisiaca*

Pelepah pisang banyak dimanfaatkan masyarakat, terutama bagian yang mengandung serat. Setelah dikelupas tiap lembar sering dimanfaatkan sebagai pembungkus untuk bibit tanaman sayuran, dan setelah dikeringkan digunakan untuk tali pada pengolahan tembakau, dan dapat pula digunakan untuk kompos (Morlina, 2016). Pelepah pisang dapat dilihat pada **Gambar 2.2**.



(Sumber: Morlina, 2016)

Gambar 2.2 Pelepah Pisang

Menurut Rizal (2013) dalam Morlina (2016) mengatakan bahwa pisang merupakan tanaman yang berbuah hanya sekali, kemudian mati. Tingginya antara 2–9 meter, berakar serabut dengan batang bawah tanah (bonggol) yang pendek. Dari mata tunas yang ada pada bonggol inilah bisa tumbuh tanaman baru. Produktivitas pisang yang optimum akan dihasilkan pisang yang ditanam pada keasaman tanah pada pH 4,5–7,5. Suhu harian berkisar antara 25–27°C dengan curah hujan 2.000–3000 mm/tahun.

Di dalam gedebong pisang terkandung getah yang menyimpan banyak manfaat, yang salah satunya digunakan di dalam dunia medis. Getah pisang

mengandung saponin, antrakuinon dan kuinon yang dapat berfungsi sebagai antibiotik dan penghilang rasa sakit (Morlina, 2016).

Selain itu juga, terdapat pula kandungan lektin yang berfungsi untuk menstimulasi pertumbuhan sel kulit. Kandungan tersebut dapat membunuh bakteri agar tidak dapat masuk pada bagian tubuh kita yang sedang mengalami luka. Getah pelepah pisang bersifat mendinginkan. Zat tanin pada getah batang pisang bersifat *antiseptic* (Morlina, 2016).

Menurut Cordeiro dkk (2013) dalam Morlina (2016) mengatakan bahwa aktivitas pertanian dari pisang menghasilkan banyak residu karena setiap pohon hanya menghasilkan satu tandan yang berisi buah-buah pisang. Setelah tandan tersebut dipanen, pelepah pisang tersebut dipotong dan biasanya ditinggal dipermukaan tanah. Dari hal itu dapat diperkirakan banyaknya limbah pisang yang dihasilkan dalam setiap tahun. Keuntungan lain menggunakan limbah pisang sebagai bahan pembuatan kertas yaitu serat pisang memiliki kandungan lignin yang rendah. Dalam pelepah pisang tersimpan jutaan serat yang tipis seperti benang. Serat ini yang dapat diolah menjadi bahan *pulp* dan sebagai bahan baku dasar pembuatan *pulp* karena pelepah pisang ini banyak mengandung selulosa dan juga memiliki kandungan lignin yang lebih kecil bila dibandingkan dengan kandungan lignin di dalam ampas tebu. Kandungan pelepah pisang dapat dilihat pada **Tabel 2.2**.

Tabel 2.2 Kandungan Pelepah Pisang

Komponen	Jumlah (%)
Selulosa	63 – 64
Hemiselulosa	20
Lignin	5
Kadar air	9 – 11

(Sumber: Agustina, 2011)

2.3 Pulp

Pulp adalah hasil pemisahan serat dari bahan baku berserat. *Pulp* dapat dibuat dari bahan kayu, non kayu dan kertas bekas. *Pulp* adalah bahan berupa serat berwarna putih yang diperoleh melalui proses penyisihan lignin dari

biomassa (delignifikasi). *Pulp* digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan kertas dan dapat juga dikonversi menjadi senyawa turunan selulosa termasuk selulosa asetat. Penyisihan lignin dari biomassa dapat dilakukan dengan berbagai proses yaitu mekanik, semi-kimia dan kimia (Morlina, 2016).

Pulp merupakan hasil pemisahan serat kayu atau bahkan berserat lain yang mengandung lignoselulosa. Pembuatan *pulp* didefinisikan sebagai suatu proses yang mengubah bahan baku berselulosa menjadi berserat. *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 (Kurniawan dkk 2013 dan Casey 1960 dalam Morlina 2016).

Secara umum prinsip pembuatan *pulp* merupakan proses pemisahan selulosa terhadap *impurities* bahan-bahan dari senyawa yang dikandung oleh kayu diantaranya lignin. Syarat-syarat bahan baku yang digunakan dalam pembuatan *pulp* (Stephenson, 1950), yakni:

- a. Berserat
- b. Kadar Alpa Selulosa lebih dari 40%
- c. Kadar Ligninnya kurang dari 25%
- d. Kadar air maksimal 10%
- e. Memiliki kadar abu yang kecil

Menurut Morlina (2016) menyebut bahwa selulosa dari bahan kayu atau pun dari bahan non-kayu masih tetap tercampur dengan bahan lainnya seperti lignin, untuk mengetahui standar zat yang harus terkandung di dalam *pulp* agar dapat memperoleh *pulp* yang memiliki kualitas tinggi dapat dilihat pada **Tabel 2.3**. Reaksi secara sederhana yang terjadi pada proses pembuatan *pulp* dapat dituliskan sebagai berikut:

Bahan baku (kayu atau non-kayu) \longrightarrow *Pulp* (selulosa) +
 senyawa alkohol +
 senyawa asam +
 merkaptan +
 zat-zat pengotor lainnya

Tabel 2.3 Standar Kualitas *Pulp*

Komponen	Nilai (%)
Selulosa	45 – 60
Lignin	4 – 16
Hemiselulosa	35 – 40
Holoselulosa	60 – 64

(Sumber: PT Tanjung Enim Lestari, 2009)

2.3.1 Pengelompokan *Pulp*

Menurut komposisinya *pulp* dikelompokkan menjadi 3 jenis yaitu:

1. *Pulp* kayu (*wood pulp*)

Pulp kayu adalah *pulp* yang berbahan baku kayu, *pulp* kayu dibedakan menjadi:

a. *Pulp* kayu lunak (*soft wood pulp*)

Jenis kayu lunak yang umum digunakan berupa jenis kayu berdaun jarum (*Needle Leaf*) seperti *Pinus Merkusi* dan *Agatis Loranthifolia* (Morlina, 2016).

b. *Pulp* kayu keras (*hard wood pulp*)

Pada umumnya serat ini terdapat pada jenis kayu berdaun lebar (*Long Leaf*) seperti kayu Oak (Kirk Othmer, 1978).

2. *Pulp* bukan kayu (*non wood pulp*)

Saat ini *pulp* non kayu yang dihasilkan digunakan untuk memproduksi kertas meliputi : percetakan dan kertas tulis, *linerboard*, medium berkerut, kertas koran, tisu dan dokumen khusus. *Pulp* non kayu yang umum digunakan biasanya merupakan kombinasi antara *pulp* non kayu dengan *pulp* kayu lunak kraft atau sulfit yang ditambahkan untuk menaikkan kekuatan kertas. Karakteristik bahan non kayu mempunyai sifat fisik yang lebih baik daripada kayu lunak dan dapat digunakan di dalam jumlah yang lebih rendah bila digunakan sebagai pelengkap sebagai bahan pengganti bahan kayu lunak (Azalia, 2016). Sumber serat non kayu meliputi:

- a. Limbah pertanian dan juga industri hasil pertanian seperti jerami padi, gandum, batang jagung, dan limbah kelapa sawit.

- b. Tanaman yang tumbuh alami seperti alang-alang, dan rumput-rumputan.
- c. Tanaman yang diolah seperti serat daun dan serat dari batang.

3. *Pulp* kertas bekas

Proses daur ulang kertas bekas merupakan proses untuk mengolah kertas bekas menjadi kertas yang berguna dan bertujuan untuk mengurangi penggunaan bahan baku baru, kerusakan lahan dan juga mengurangi polusi jika dibandingkan dengan proses pembuatan barang baru. *Pulp* adalah hasil pemisahan selulosa dari bahan baku berserat (kayu maupun nonkayu) melalui berbagai proses pembuatan baik secara mekanis, semi-kimia dan kimia (Hatta, 2011).

2.3.2 Proses Pembuatan *Pulp*

Pemisahan serat selulosa dari bahan-bahan kayu dan bukan kayu memiliki berbagai macam metode proses, diantaranya yaitu metode proses pembuatan *pulp* secara mekanis, semi-kimia, dan kimia.

1. Metode Mekanis

Metode mekanis adalah metode tertua, dan metode penggilingan kayu yang masih digunakan sampai sekarang, di mana kayu akan ditekan sesuai panjangnya dengan batu giling yang basah dan kasar. Serat akan dipisahkan dari kayu dan dicuci dari permukaan batu dengan air. Larutan encer dari serat dan potongan serat disaring untuk memisahkan bagian dan partikel yang lebih besar, dan dipadatkan (dengan menghilangkan air) untuk membentuk *pulp* dan kertas.

Keuntungan dari metode ini adalah 95% dari berat kering kayu diubah menjadi *pulp*, tetapi membutuhkan banyak energi untuk mengerjakannya. *Pulp* membentuk kertas buram, yang cocok untuk pencetakan, tetapi kertas lemah dan mudah pudar saat terkena cahaya (Gunawan dkk, 2012).

2. Metode Semi-Kimia

Metode pembuatan *pulp* semi-kimia umumnya ditandai dengan langkah penggilingan secara mekanis setelah melakukan perlakuan kimia. Proses ini menggabungkan proses kimia dan mekanis. Hasil yang diperoleh dengan metode ini lebih rendah daripada metode mekanis (Gunawan dkk, 2012).

3. Metode Kimia

Proses pembuatan *pulp* secara kimia adalah proses pembuatan *pulp* menggunakan bahan kimia sebagai bahan utama untuk melarutkan bagian-bagian kayu yang tidak diinginkan. Prinsip dari pembuatan *pulp* secara kimia yaitu mendegradasi dan melarutkan lignin sehingga serat-serat yang terdapat dalam bahan baku mudah terlepas (Saleh dkk, 2009). Dalam metode ini, serpihan kayu dimasukkan ke dalam bahan kimia untuk melepaskan lignin dan karbohidrat. Macam-macam proses pembuatan *pulp* secara kimia, yaitu:

a. Proses Soda

Pada proses ini sistem pemasakan menggunakan senyawa alkali yaitu natrium hidroksida (NaOH) sebagai larutan pemasak di kolom bertekanan, dengan perbandingan 4 : 1 dari jumlah kayu yang digunakan. Kemudian larutan pemasak bekas dipekatkan dengan proses penguapan (evaporasi). Proses ini sangat cocok digunakan untuk bahan baku non-kayu. Pada proses soda ini lebih menguntungkan dari segi teknik dan ekonomis dibandingkan dengan menggunakan proses yang lain, karena NaOH lebih efektif untuk mengikat lignin dan tidak membuat limbah begitu berbahaya bagi lingkungan sekitar (Sugesty dan Tjahjono, 1997). Keuntungan dari proses soda ini adalah mudah untuk mendapatkan kembali bahan kimia pemasakan (daur ulang) NaOH dari *black liquor*, dan bahan baku yang digunakan dapat bervariasi (Gunawan dkk, 2012).

b. Proses Sulfit

Dalam proses sulfit, campuran asam sulfat dan juga ion hidrogen sulfat digunakan untuk melarutkan lignin. Pada proses ini memisahkan lignin menjadi lignosulfonat, dan sebagian besar struktur molekul lignin tetap utuh. Bahan kimia dasar bisulfit dapat berupa ion kalsium, magnesium, natrium atau amonium. Pembuatan *pulp* sulfit terjadi dalam kisaran pH yang luas. Asam sulfat menunjukkan bahwa pembuatan *pulp* dilakukan dengan asam sulfat berlebih yaitu pH 1–2, sedangkan pemasakan bisulfit dilakukan dalam kondisi asam lemah yaitu pH 3–5. *Pulp* sulfit lebih ringan dan mudah memutih, akan tetapi kertas lebih lemah dari *pulp* kraft (kraft) (Surest dan Satriawan, 2010).

c. Proses Sulfat (Kraft)

Proses sulfat atau proses yang disebut dengan metode kraft menggunakan natrium hidroksida yang ditambahkan natrium sulfat. Pada proses kertas kraft ini terbentuk natrium sulfida yang merupakan hasil reduksi natrium sulfat yang ditambahkan ke dalam tungku. Keunggulan dari proses kertas kraft adalah karakteristik *pulp*nya jauh lebih baik dari proses lainnya, dan dapat digunakan untuk berbagai jenis kayu, sehingga proses ini biasanya digunakan pada proses pembuatan *pulp*. Kerugian dari metode ini adalah bau gas yang tidak sedap (SO_2 dan Cl_2), dan tingginya kebutuhan bahan kimia pemutih untuk *pulp* kraft dari kayu lunak yang sulit untuk diatasi (Kusumaningrum, 2016).

d. Proses Nitrat

Menurut Agra dan Warnijati (1974) dalam Azalia (2016) menyebut bahwa proses nitrat yang menggunakan asam nitrat sebagai larutan pemasak telah mendapatkan perhatian dalam beberapa tahun dan terus dikembangkan. Pada proses ini bahan baku direbus dengan HNO_3 dalam pemanas air. Bahan yang sudah diolah direbus lagi dengan NaOH 2% berat selama 45 menit untuk melarutkan lignin yang rusak. Proses yang pernah dilakukan digunakan HNO_3 0,52%–0,54% berat selama 0,5–3,5 jam dan larutan soda api 2% berat dengan waktu perebusan 45 menit, suhu 98°C .

e. Proses *Organosolv*

Proses *organosolv* adalah proses pemisahan serat dengan menggunakan bahan kimia organik seperti misalnya metanol, etanol, aseton, asam asetat, dan lain-lain. Proses ini telah terbukti memberikan dampak yang baik bagi lingkungan dan sangat efisien dalam pemanfaatan sumber daya hutan. Dengan menggunakan proses *organosolv* diharapkan suatu permasalahan lingkungan yang dihadapi oleh industri *pulp* dan kertas akan dapat diatasi. Hal ini karena proses *organosolv* dapat memberikan beberapa keuntungan, diantaranya yaitu rendemen *pulp* yang akan dihasilkan tinggi, tidak menggunakan unsur sulfur sehingga lebih aman terhadap lingkungan, karena bisa menghasilkan limbah yang bersifat ramah lingkungan (Azalia, 2016).

2.3.3 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Pembuatan *Pulp*

Faktor-faktor yang mempengaruhi pembuatan *pulp* (Azalia, 2016), yakni sebagai berikut:

1. Konsentrasi Pelarut

Semakin tinggi konsentrasi larutan alkali, maka akan semakin banyak selulosa yang larut. Larutan NaOH berfungsi dalam pemisahan lignin dan penguraian serat selulosa dan non selulosa.

2. Perbandingan Cairan Pemasak terhadap Bahan Baku

Perbandingan cairan pemasak terhadap bahan baku harus memadai supaya pecahan-pecahan lignin sempurna dalam proses degradasi dan dapat larut sempurna dalam cairan pemasak. Perbandingan yang terlalu kecil dapat menyebabkan terjadinya redeposisi lignin sehingga dapat meningkatkan bilangan kappa (kualitas *pulp* menurun). Perbandingan yang dianjurkan lebih dari 5 : 1.

3. Temperatur Pemasakan

Temperatur pemasakan berhubungan dengan laju reaksi. Temperatur yang tinggi dapat menyebabkan terjadi pemecahan makromolekul yang semakin banyak, sehingga produk yang larut dalam alkali akan semakin banyak.

4. Lama Pemasakan

Lama pemasakan yang optimum pada proses delignifikasi adalah sekitar 60–120 menit dengan kandungan lignin konstan setelah rentang waktu tersebut. Semakin lama waktu pemasakan, maka kandungan lignin dalam *pulp* tinggi, dikarenakan lignin yang telah terpisah dari *raw pulp* dengan berkurangnya konsentrasi NaOH akan kembali menyatu dengan *pulp* dan sulit untuk memisahkannya lagi.

5. Ukuran bahan baku

Semakin kecil ukuran bahan baku akan menyebabkan luas kontak antara bahan baku dengan larutan pemasak semakin luas, sehingga reaksi lebih baik.

6. Kecepatan pengadukan

Pengadukan berfungsi untuk memperbesar tumbukan antara zat-zat yang bereaksi sehingga dapat berlangsung dengan baik. Reaksi kimia diawali

ketika partikel-partikel zat yang bereaksi saling bertabrakan. Tabrakan yang sempurna akan membentuk molekul kompleks yang disebut molekul kompleks teraktivasi, dengan bantuan energi aktivasi. Energi aktivasi merupakan energi tumbukan terendah yang diperlukan untuk pembentukan molekul kompleks reaktivasi sehingga reaksi dapat berlangsung.

2.4 *Digester*

Digester merupakan suatu alat yang dimana berperan penting pada proses pembuatan *pulp*. Alat ini sebagai tempat atau wadah dalam proses delignifikasi bahan baku industri *pulp* sehingga mendapatkan hasil produk berupa *pulp*. Proses delignifikasi ini membutuhkan mekanisme kerja seperti cairan asam basa dan pemanasan serta bahan penolong lainnya. Komponen-komponen ini mempunyai karakteristik dan sifat fisika kimia yang berbeda-beda. Dalam proses pemisahan serat dan senyawa-senyawa yang lain, dalam bahan bakunya juga membutuhkan kondisi operasi dengan variabel tertentu. Karakteristik menjadikan diperlukannya analisa keadaan dan pemilihan bahan pada tahap perancangan (Palasari, 2014).

2.4.1 Jenis *Digester*

Menurut Shreve (1956) dalam Widyastutik (2016) mengatakan bahwa berdasarkan proses *digester* dapat dibedakan menjadi *digester batch* dan *digester* kontinyu:

1. *Digester batch*

Digester batch adalah sebuah *digester* besar, biasanya 70–350 m³ (2.500–12.500 ft³), yang di isi dengan *chip* dan cairan pemasak. Biasanya pabrik memiliki enam sampai delapan *digester* sehingga sementara beberapa memasak, yang lain dapat mengisi, masuk kedalam *blow tank* dan lain-lain. Pemanasan dengan uap dapat secara langsung, dimana uap ditambahkan langsung ke dalam *digester* yang mengencerkan cairan memasak, atau secara tidak langsung, dimana uap melewati bagian dalam tabung di dalam *digester* yang memungkinkan penggunaan kembali uap dan juga memberikan pemanasan yang lebih seragam (Madi, 2016). Menurut Widyastutik (2016) mengatakan bahwa *digester batch* terdiri dari:

a. Bentuk bola

Digester bola biasanya untuk pabrik-pabrik tahunan yang bahan bakunya tergantung musim panen. Ada dua tipe untuk jenis ini yaitu *digester* bola dengan pemanasan tak langsung (*stephenson*) dan *digester* bola dengan pemanasan langsung (*kraft*).

b. Bentuk silinder tegak

Digester dengan bentuk silinder. Bagian atasnya setengah lingkaran dengan *flanged* terbuka sebagai lubang pengisian chip. Ada dua tipe untuk jenis ini yaitu *digester* pemanasan tak langsung (*ekstrom*) dan *digester* pemanasan langsung (*foxboro*).

c. Bentuk *cone*

Digester ini mempunyai sudut dinding *reactor* dengan garis normal horizontal 70° . *Digester* jenis ini sudah memiliki sirkulasi cairan pemasak. Sirkulasi ini untuk menjaga suhu operasinya. Menurut Palasari (2014) dalam Widyastutik (2016) menyebut bahwa tipe untuk jenis ini hanya ada satu dengan pemasak tak langsung yaitu tipe *smock*.

2. *Digester* kontinyu

Menurut Biermann (1996) dalam Madi (2016) menyebut bahwa *digester* kontinyu adalah *digester* berbentuk tabung di mana *chip* dipindahkan melalui suatu aliran yang mengandung tahap *presteaming*, impregnasi cairan pemasak, pemanasan, pemasakan, dan pencucian. *Chip* masuk dan keluar *digester* secara terus menerus. *Digester* kontinyu cenderung lebih efisien dalam hal ruang, lebih mudah untuk mengontrol dan memberikan hasil yang lebih baik, serta mengurangi penggunaan bahan kimia, hemat tenaga, dan lebih efisien dari *digester batch* dalam hal energi. Karena *digester* kontinyu selalu dalam kondisi bertekanan, pengumpan khusus harus digunakan untuk memungkinkan *chip* pada tekanan atmosfer bertujuan untuk memasuki *digester* bertekanan tanpa membiarkan isi *digester* akan hilang. Menurut Widyastutik (2016) mengatakan bahwa *digester* kontinyu terdiri dari:

a. Silinder horizontal

Digester jenis ini menggunakan *screw* untuk mengangkat bahan baku agar *retention time* menjadi lebih lama. Namun bisa mengakibatkan kebutuhan tenaga menjadi lebih besar dikarenakan beban *screw*. Biasanya berupa rangkaian dua atau lebih *reactor* disusun bertingkat. Hanya ada satu tipe yaitu *black claw panda digester*.

b. Silinder tegak

Jenis ini paling umum digunakan karena aliran proses menggunakan gaya gravitasi sehingga mengurangi beban tenaga. Untuk jenis ini memiliki berbagai macam tipe aplikasinya. Aplikasi berdasarkan aliran sirkulasi cairan pemasak paling mutakhir yaitu ada tipe MCC dan ITC *digester*.

c. Silinder tangensial

Digester ini terdiri dari sebuah *reactor* dengan bagian dasar berbentuk kubah (*dome-shapped*) yang dipasang dengan sudut 45° . Lalu, dilengkapi dengan *chain conveyor* dimana sebagai alat pengatur aliran proses. Nama komersial jenis ini adalah *Bover MED digester*.

2.5 Delignifikasi

Menurut Gunam dkk (2010) dalam Pasaribu (2018) mengatakan bahwa delignifikasi merupakan suatu proses pembebasan lignin dari senyawa kompleks. Pada proses delignifikasi ini penting dilakukan sebelum proses hidrolisis. Sebab kandungan lignin yang ada di dalam bahan dapat menghambat penetrasi. Proses delignifikasi diharapkan mempermudah hidrolisis.

Proses perusakan struktur dari materi dengan kandungan lignoselulosa adalah salah satu langkah untuk mengkonversi lignoselulosa menjadi senyawa gula. Proses yang tepat dapat mengurangi biaya total konversi lignoselulosa menjadi bahan bakar alternatif. Proses delignifikasi dipercaya sebagai proses yang potensial sebagai proses pendahuluan dalam tahap persiapan bahan baku untuk meningkatkan luas permukaan serta meningkatkan kereaktifan dari katalisator asam untuk proses hidrolisis (Mardina dkk 2013 dalam Pasaribu 2018).

Menurut Agustini dan Efiyanti (2015) dalam Pasaribu (2018) menyebut bahwa delignifikasi merupakan suatu proses mengubah struktur kimia biomassa

berlignoselulosa dengan tujuan mendegradasi lignin secara selektif sehingga akan menguraikan ikatan kimianya baik secara ikatan kovalen, ikatan hidrogen maupun ikatan Van Der Waals, dengan komponen kimia lain pada bahan berlignoselulosa (selulosa dan hemiselulosa), dan di usahakan komponen lain tersebut tetap utuh. Proses delignifikasi biasa dilakukan secara panas (thermal), kimia, dan biologis. Dengan perlakuan delignifikasi pada substrat maka selulosa diharapkan menjadi mudah dihidrolisis (Gunam dkk 2010 dalam Pasaribu 2018). Delignifikasi ini bertujuan untuk mengurai kadar lignin didalam bahan berlignoselulosa. Proses delignifikasi akan melarutkan kandungan lignin sehingga akan mempermudah proses pemisahan lignin dengan serat (Permatasari dkk 2014 dalam Pasaribu 2018). Meskipun sama-sama dapat menurunkan kadar lignin, namun perlakuan delignifikasi fisis dan biologis kurang efektif digunakan jika dibandingkan dengan kimia (Agustini dan Efiyanti 2015 dalam Pasaribu 2018).

2.5.1 Klasifikasi Delignifikasi

Klasifikasi delignifikasi terbagi ke dalam delignifikasi fisika, kimia, dan biologi:

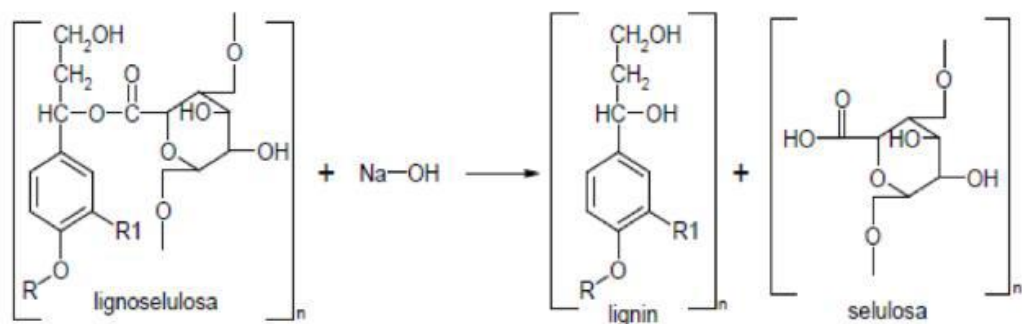
1. Delignifikasi Fisika

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi delignifikasi secara fisika, salah satunya yaitu ukuran sampel, yang dapat mempengaruhi porositas yang kemudian mempengaruhi kontak terhadap delignifikator. Pengecilan ukuran sampel akan memutuskan rantai polimer panjang menjadi rantai polimer yang lebih pendek sehingga memudahkan pemisahan lignin dari ikatan selulosa. Dimana semakin kecil ukuran sampel maka akan semakin mudah dalam mendegradasi lignin. Sampel didelignifikasi dengan H_2SO_4 atau NaOH serta dipanaskan pada *autoclave* dengan suhu $121^\circ C$. Pemakaian suhu diatas $180^\circ C$ menyebabkan kemungkinan selulosa terdegradasi lebih banyak karena pada suhu ini lignin telah habis terlarut sehingga delignifikator yang tersisa akan mendegradasi selulosa. Sementara pada suhu rendah lignin belum terurai dan masih melindungi selulosa sehingga selulosa masih sulit diakses. Pemanasan pada *autoclave* dengan suhu $121^\circ C$ dilakukan selama 30 menit. Karena waktu ini merupakan waktu yang paling optimum dalam proses delignifikasi. Berdasarkan penelitian proses pemasakan dengan waktu yang

sebentar (<30 menit), delignifikator hanya dapat mendegradasi lignin diantara sel-sel kayu sementara lignin yang berada pada dinding sel kayu baru terlarut setelah waktu pemasakan ditingkatkan (Permatasari dkk 2014 dalam Pasaribu 2018).

2. Delignifikasi Kimia

Menurut Gunam dkk (2010) dalam Pasaribu (2018) menyebut bahwa salah satu metode perlakuan secara kimia adalah perlakuan delignifikasi menggunakan NaOH. Delignifikasi dilakukan dengan larutan NaOH, karena larutan ini dapat menyerang dan merusak struktur lignin, bagian kristalin dan amorf, memisahkan sebagian lignin dan hemiselulosa serta menyebabkan pengembangan struktur selulosa.



(Sumber: Permatasari dkk, 2014)

Gambar 2.3 Reaksi Pemutusan Ikatan Lignoselulosa Menggunakan NaOH

Lignoselulosa terdiri dari lignin dan selulosa, dimana yang terikat dalam bentuk ester. Hidrolisis suatu ester dalam basa disebut penyabunan (saponifikasi), merupakan reaksi tidak *reversible*. Hidrolisis ester dengan natrium hidroksida berair, akan menghasilkan alkohol dan natrium karboksilat. Lignoselulosa yang dihidrolisis menggunakan natrium hidroksida berair, akan menghasilkan lignin dan natrium selulosa (Solomons 1988 dalam Pasaribu 2018).

3. Delignifikasi Biologi

Delignifikasi biologi dapat menggunakan *fungi*, seperti *fungi pleurotus ostreatus*, *ceriperiopsis subvermispora* dan juga *cyathus stercoreus* yang dimana akan melalui proses inkubasi selama berminggu-minggu. *Pleurotus ostreatus* ini

digunakan untuk mengurangi lignin pada jerami gandum dengan waktu inkubasi selama 5 minggu. Kemudian Akin et al (1995) menggunakan *fungi ceriperiopsis subvermispora* dan *cyathus stercoreus* dengan waktu inkubasi selama 6 minggu. Proses biodegradasi lignoselulosa dengan *fungi-fungi* ini dapat meningkatkan proses biodegradasi sekitar 29–77% (Agustini dan Efiyanti 2015 dalam Pasaribu 2018).

2.5.2 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Proses Delignifikasi

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses delignifikasi (Sumada, 2011), yakni sebagai berikut:

1. Waktu Pemasakan

Dipengaruhi oleh lignin semakin besar konsentrasi lignin semakin lama waktu pemasakan dan kisaran waktu pemasakan antara 1–4 jam.

2. Konsentrasi Larutan Pemasak

Jika kadar lignin besar maka konsentrasi larutan pemasak juga harus besar.

3. Pencampuran Bahan

Dipengaruhi oleh pengadukan. Dengan pengadukan, akan dapat meratakan larutan dengan bahan baku yang akan dipisahkan ligninnya.

4. Perbandingan Larutan Pemasak dengan Bahan Baku

Didasarkan pada perbandingan larutan pemasak dengan bahan baku. Semakin kecil perbandingan larutan pemasak dengan bahan baku maka lignin yang didegradasi akan kecil juga.

5. Ukuran Bahan

Semakin besar ukuran bahan maka semakin lama waktu prosesnya.

6. Suhu dan Tekanan

Semakin besar suhu dan tekanan maka semakin cepat waktu prosesnya, kisaran suhunya antara 100–110°C dan untuk tekanannya 1 atm.

2.6 Kinetika Reaksi

2.6.1 Kinetika Kimia

Kinetika kimia adalah cabang ilmu yang mempelajari kecepatan reaksi kimia yang terjadi. Pengertian reaksi kimia digunakan untuk melukiskan kelajuan

perubahan kimia yang terjadi. Sedangkan pengertian mekanisme reaksi digunakan untuk melukiskan serangkaian langkah-langkah reaksi yang meliputi perubahan keseluruhan dari suatu reaksi yang terjadi. Dalam kebanyakan reaksi, kinetika kimia hanya mendeteksi bahan dasar yang hilang dan hasil yang muncul, jadi hanya reaksi keseluruhan yang dapat diamati. Perubahan reaksi keseluruhan yang terjadi kenyataannya dapat terdiri atas beberapa reaksi yang berturutan, masing-masing reaksi merupakan suatu langkah reaksi pembentukan hasil-hasil akhir reaksi (Sastrohamidjojo, 2018).

Dalam membicarakan reaksi-reaksi kimia adalah penting untuk dapat membedakan antara suatu reaksi keseluruhan dan satu langkah reaksi dalam reaksi tersebut. Bila suatu reaksi terjadi dalam beberapa langkah reaksi kemungkinan spesies perantara dibentuk, dan mereka mungkin tidak dapat dideteksi karena mereka segera digunakan dalam langkah reaksi berikutnya. Meskipun demikian, dengan mengetahui beberapa faktor yang mempengaruhinya, kadang-kadang dapat diketahui seberapa jauh faktor-faktor tersebut berperan dalam mekanisme reaksi (Sastrohamidjojo, 2018).

2.6.2 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Laju Reaksi

Faktor-faktor yang mempengaruhi laju reaksi terdiri dari 4 hal, yaitu:

a. Sifat pereaksi

Salah satu faktor penentu laju reaksi adalah sifat pereaksinya, ada yang reaktif dan ada yang kurang reaktif, misalnya bensin lebih cepat terbakar daripada minyak tanah. Demikian logam natrium bereaksi cepat dengan air, sedangkan logam magnesium lambat (Syukri, 1999).

b. Konsentrasi pereaksi

Dua molekul yang bereaksi harus bertabrakan langsung. Jika konsentrasi pereaksi diperbesar, berarti kerapatannya bertambah dan memperbanyak kemungkinan tabrakan sehingga akan mempercepat reaksi. Tetapi harus diingat bahwa tidak selalu pertambahan suatu konsentrasi pereaksi akan meningkatkan laju reaksi, karena laju reaksi juga dipengaruhi oleh faktor lain yaitu persamaan laju reaksi dan kemolekulan reaksi (Syukri, 1999).

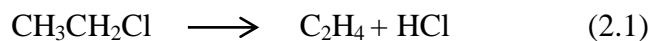
1) Persamaan laju reaksi

Laju reaksi bergantung pada konsentrasi pereaksi saat itu. Apabila reaksi $A \longrightarrow X$, maka $i = -\frac{d[A]}{dt} \propto [A]^m$ atau $r = k[A]^m$. m disebut orde yang nilainya nol, satu, dua, tiga atau pecahan. Persamaan di atas merupakan persamaan laju reaksi sedangkan nilai k sebagai konstanta laju reaksi. Dari persamaan laju reaksi dapat dihitung pengaruh perubahan dari konsentrasi pereaksi terhadap laju reaksi. Pengetahuan ini sangat penting dalam mengontrol suatu laju reaksi seperti yang ingin diharapkan, yaitu dengan mengatur konsentrasi pereaksi (Syukri, 1999). Pada reaksi yang mengikuti orde 1, diperoleh persamaan sebagai berikut: $\ln\frac{a}{(a-x)} = kt$, dimana nilai a merupakan molaritas produk pada $t = 0$ dan x adalah molaritas produk pada waktu t . Jika di plotkan data antara $\ln\frac{a}{(a-x)}$ vs t maka *slope* = konstanta kecepatan reaksi (k) (Masel, 2002). Pada reaksi tersebut, maka kecepatan reaksi akan tergantung dari konsentrasi (Wright, 2004).

2) Kemolekulan reaksi

Jumlah molekul yang terlibat dalam suatu reaksi disebut dengan kemolekulan reaksi. Jumlahnya ada yang satu (tunggal), dua, dan tiga, yang berturut-turut disebut dengan unimolekular, bimolekular, dan termolekular, dengan contoh sebagai berikut:

- Unimolekular

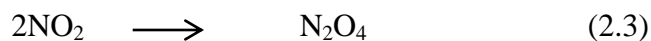


(Syukri, 1999)



(Syukri, 1999)

- Bimolekular



(Syukri, 1999)

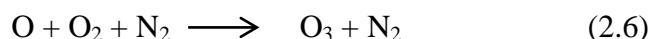


(Syukri, 1999)

- Termolekular



(Syukri, 1999)



(Syukri, 1999)

Kemolekulan reaksi ada yang sama dengan ordenya, tapi ada pula yang tidak. Kemolekulan reaksi yang sama dengan ordenya disebut dengan reaksi sederhana sedangkan kemolekulan reaksi yang tidak sama dengan ordenya disebut dengan reaksi rumit (Syukri, 1999).

c. Suhu

Hampir semua reaksi akan menjadi lebih cepat apabila suhu dinaikkan. Peningkatan kecepatan reaksi tersebut dikarenakan kalor yang diberikan akan menambah energi kinetik partikel pereaksi. Akibatnya, jumlah dan energi tabrakan akan bertambah besar sehingga kecepatan untuk melewati energi aktivasi menjadi lebih besar (Syukri, 1999).

d. Katalis

Laju suatu reaksi dapat diubah (umumnya dipercepat) dengan menambah zat yang disebut dengan katalis. Katalis sangat diperlukan dalam reaksi zat organik dalam organisme. Katalis dalam organisme disebut dengan enzim, dan dapat mempercepat reaksi ratusan sampai puluhan ribu kali (Syukri, 1999).

2.6.3 Definisi Laju Reaksi

Laju reaksi kimia didefinisikan sebagai perubahan konsentrasi reaktan atau konsentrasi produk per satuan waktu. Laju reaksi merupakan perubahan jumlah pereaksi dan hasil reaksi per satuan waktu. Karena reaksi berlangsung kearah pembentukan hasil, maka laju reaksi adalah pengurangan jumlah pereaksi per satuan waktu atau penambahan jumlah hasil reaksi per satuan waktu. Untuk reaksi sederhana berikut:



(J.M Smith, 1970)

Laju reaksi dinyatakan sebagai berkurangnya konsentrasi molar zat A, sehingga satuan laju reaksi yang umum adalah $\text{mol.L}^{-1}.\text{detik}^{-1}$ (Molar/detik⁻¹).

Laju reaksi dapat juga diterangkan melalui pengurangan zat B atau bertambahnya zat C. Hal lain yang patut diperhatikan adalah tanda negatif yang diberikan untuk laju pengurangan pereaksi dan positif untuk pembentukan hasil reaksi, sehingga pernyataan laju reaksi dapat dituliskan sebagai:

Laju reaksi = – laju pengurangan zat A

Laju reaksi = – laju pengurangan zat B

Laju reaksi = – laju pembentukan zat C

Kecepatan reaksi dalam suatu reaksi kimia menyatakan jumlah mol zat per satuan volume yang bereaksi dalam satuan waktu. Kecepatan reaksi dipengaruhi oleh sifat zat yang bereaksi, suhu reaksi, konsentrasi zat, luas permukaan, dan katalisator. Pada suhu tetap kecepatan reaksi dalam suatu *system homogeny* berbanding langsung dengan kepekatannya zat yang bereaksi. Kemudian, koefisien masing-masing zat yang bereaksi dijadikan pangkat bagi tiap-tiap kepekatannya (Lund, 1965).



(Wicakso dan Agus, 2008)

Maka persamaan kecepatannya adalah sebagai berikut:

$$(-r_A) = (r_C) = k_1 C_A^n C_B^m \quad (2.9)$$

(Wicakso dan Agus, 2008)

Sehingga dapat diasumsikan jumlah variabel B selama reaksi berlangsung adalah konstan, sehingga persamaannya menjadi:

$$(-r_A) = (r_C) = k C_A^n \text{ (dimana : } k = k_1 C_B^m \text{)} \quad (2.10)$$

(Wicakso dan Agus, 2008)

Neraca massanya dapat ditulis sebagai berikut:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = k C_A^n \quad (2.11)$$

(Wicakso dan Agus, 2008)

$$C_A = C_{A0} - C_C \quad (2.12)$$

(Wicakso dan Agus, 2008)

$$\frac{dC_C}{dt} = k (C_{A0} - C_C)^n \quad (2.13)$$

(Wicakso dan Agus, 2008)

$$\text{Log} \left(\frac{dC_C}{dt} \right) = \log k + n \log (C_{A0} - C_C) \quad (2.14)$$

(Wicakso dan Agus, 2008)

Keterangan :

r_A	= Kecepatan reaksi komponen variabel A (mg/L.menit)
r_B	= Kecepatan reaksi komponen variabel B (mg/L.menit)
k	= Konstanta kecepatan reaksi (menit ⁻¹)
n dan m	= Orde reaksi
C_A	= Konsentrasi variabel A (mg/L)
C_B	= Konsentrasi variabel B (mg/L)
C_C	= Konsentrasi variabel C (mg/L)

Telah diketahui bahwa suhu tetap, kecepatan reaksi berubah-ubah sesuai perubahan kepekatan zat yang bereaksi. Sebaliknya pada kepekatan yang tetap kecepatan reaksi berubah sesuai dengan perubahan suhu (tetapan kecepatan reaksi dipengaruhi oleh suhu). Hubungan antara tetapan kecepatan reaksi dengan suhu diperlihatkan dalam persamaan Arrhenius sebagai berikut:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ atau } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.15)$$

(Arrhenius, 1889)

Keterangan :

A	= Tetapan Arrhenius ($\frac{L}{\text{mol}} \cdot s$)
E_a	= Energi aktivasi ($\frac{J}{\text{mol}}$)
R	= Konstanta gas (8,314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
T	= Suhu (K)

2.6.4 Penentuan Orde Reaksi Secara Grafis

a. Orde Satu

Menurut Anggriani (2015) menyebut bahwa suatu reaksi kimia dinyatakan mempunyai orde satu yaitu apabila besarnya laju reaksi berbanding lurus dengan besarnya konsentrasi pereaksi. Artinya, jika konsentrasi pereaksi dinaikkan dua kali semula, maka laju reaksi juga akan meningkat besarnya sebanyak (2)1 atau 2 kali semula juga.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (2.16)$$

(Fajrina, 2019)

Persamaan tersebut diintegrasikan menjadi:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad (2.17)$$

(Fajrina, 2019)

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (2.18)$$

(Fajrina, 2019)

b. Orde Dua

Menurut Anggriani (2015) suatu reaksi dikatakan mempunyai orde dua yaitu apabila besarnya laju reaksi adalah pangkat dua dari peningkatan konsentrasi pereaksinya. Artinya, jika konsentrasi pereaksi dinaikkan 2 kali semula, maka laju reaksi akan meningkat sebesar $(2)^2$ atau 4 kali semula. Apabila konsentrasi dinaikkan 3 kali semula maka laju reaksi akan menjadi $(3)^2$ atau 9 kali semula.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \quad (2.19)$$

(Fajrina, 2019)

Persamaan tersebut diintegrasikan menjadi:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_0^t dt \quad (2.20)$$

(Fajrina, 2019)

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (2.21)$$

(Fajrina, 2019)