

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Biomassa

Biomassa atau lignoselulosa adalah bahan yang dapat diperbaharui, berasal dari alam sebagai hasil fotosintesis. Sumber-sumber biomassa antara lain tumbuhan, limbah hasil pertanian maupun perkebunan. Komponen utama biomassa terdiri dari selulosa, hemiselulosa dan lignin yang komposisinya berbeda-beda pada masing-masing tumbuhan. Tabel 2.1 berikut menampilkan contoh-contoh biomassa serta komposisi kimianya.

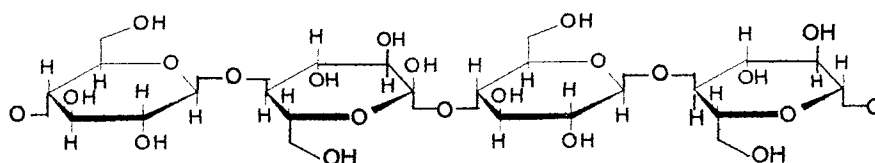
Tabel 2.1. Contoh Biomassa dan Komposisi Kimianya

Biomassa (Lignoselulosa)	Selulosa (%-Berat)	Hemiselulosa (%-Berat)	Lignin (%-Berat)
Kayu keras	38 – 49	19 – 26	23 – 30
Kayu lunak	40 – 45	7 – 14	26 – 34
Pelepah sawit	37 – 45	23 – 25	18 – 20
Tandan kosong sawit	36 – 42	25 – 27	15 – 17
Ampas tebu	32 – 44	27 – 32	19 – 24
Jerami padi	28 – 36	23 – 28	12 – 16

Sumber : Susanto [1998]

2.1.1. Selulosa

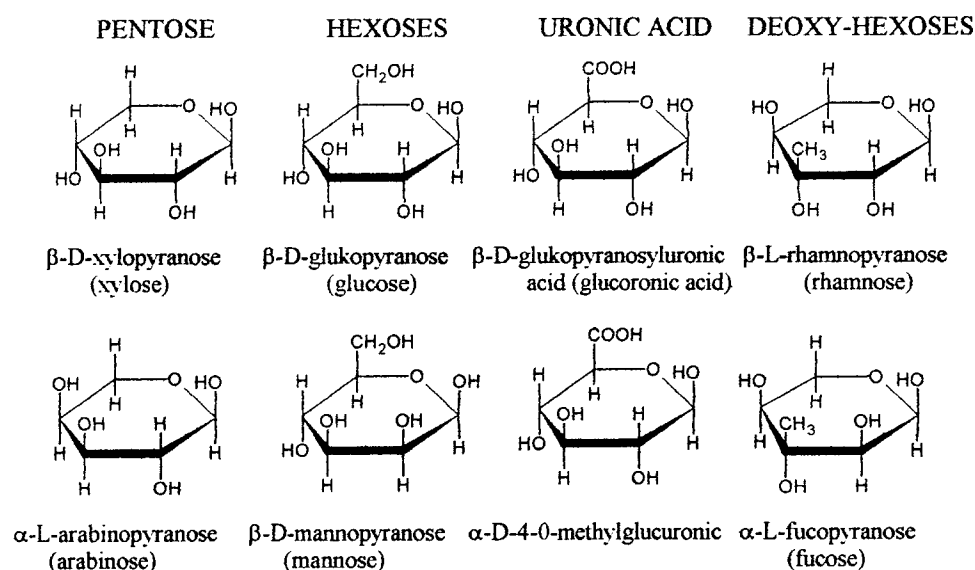
Selulosa sebagai struktur dasar dinding sel tanaman merupakan komponen terbesar dalam biomassa. Struktur kimia selulosa berupa polisakarida linier yang tersusun dari pengulangan unit β -1,4-D-glukopiranosida (Gambar 2.1). Rumus molekul selulosa adalah $(C_6H_{10}O_5)_n$, n menyatakan jumlah unit glukosa pembentuk rantai polimer atau derajat polimerisasi. Selulosa dapat larut dalam asam pekat seperti H_2SO_4 72%-berat. Asam tersebut akan menghidrolisis selulosa menjadi glukosa. Peningkatan temperatur dan tekanan akan meningkatkan laju hidrolisis. Hidrolisis selulosa dapat dihambat oleh lignin dan hemiselulosa [Sjostrom 1995].



Gambar 2.1 Struktur selulosa [Sjostrom 1995]

2.1.2. Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah bahan pendukung dinding sel tanaman seperti halnya selulosa. Hemiselulosa tersusun dari monomer yang berbeda-beda sehingga dapat dikelompokkan menjadi pentosa, heksosa, asam asam heksauronat dan deoksi-heksosa seperti terlihat pada Gambar 2.2 Hemiselulosa lebih mudah terhidrolisis dalam asam dibanding selulosa, dapat larut dalam alkali dan sedikit larut dalam air.

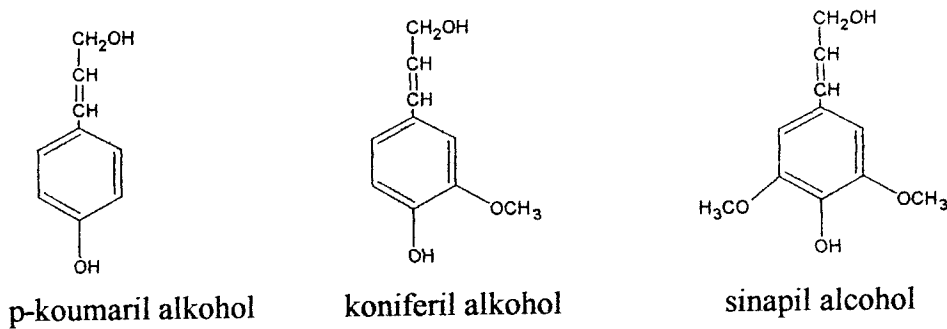


Gambar 2.2 Monomer Gula Hemiselulosa [Walker 1993]

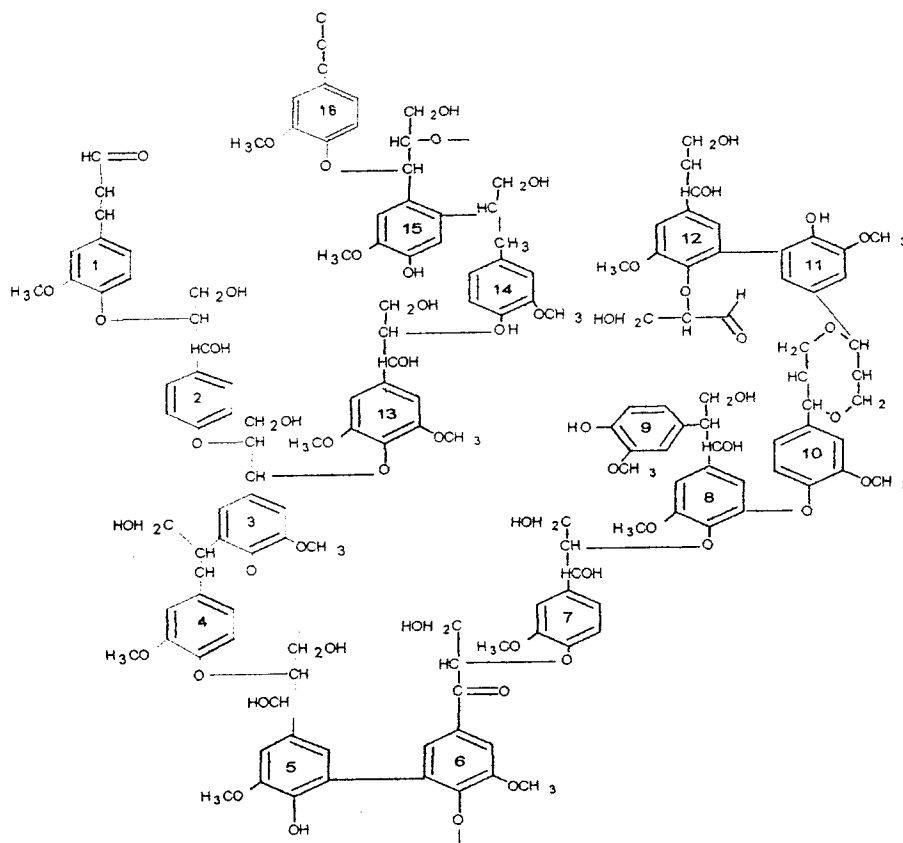
2.1.3. Lignin

Lignin merupakan komponen pembentuk biomassa yang berfungsi sebagai pengikat pada matrik serat selulosa. Unit-unit pembentuk lignin terdiri dari p-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol yang merupakan senyawa induk dalam makromolekul lignin (Gambar 2.3). Struktur molekul lignin terdiri dari unit-unit fenilpropana yang terikat satu sama lain baik dengan ikatan eter maupun

dengan ikatan karbon seperti ditampilkan dalam Gambar 2.4. Lignin mempunyai kelarutan yang sangat rendah dalam kebanyakan pelarut. Lignin dapat larut dalam asam organik pekat dan alkali encer, namun tidak larut dalam air maupun asam mineral kuat.



Gambar 2.3 Unit-unit Pembentuk Lignin [Sjostrom 1995]



Gambar 2.4 Struktur Lignin [Sjostrom 1995]

2.2. Pembuatan Pulp dengan Pelarut Asam Formiat

Pembuatan pulp dengan pelarut organik banyak dikembangkan karena lebih ramah lingkungan dan murah, pelarutnya mudah di-*recovery* serta cocok untuk skala menengah. Pemrosesan tersebut didasarkan pada perbedaan sifat kimia komponen pembentuk biomassa seperti terlihat pada Tabel 2.2. Pelarut organik yang telah digunakan antara lain alkohol, ester, amina, fenol, keton dan asam-asam organik [Johansson *et al.* 1987, Susanto 1998, dan Muurinen 2000].

Tabel 2. 2. Perbandingan sifat kimia komponen biomassa

Selulosa	Hemiselulosa	Lignin
Tidak larut dalam air	Sedikit larut dalam air	Tidak larut dalam air
Larut dan terhidrolisis dalam beberapa asam mineral pekat, seperti H_2SO_4 70%, HCl 40%, H_3PO_4 85%	Larut dan terhidrolisis dalam asam mineral encer	Tidak larut dalam asam mineral
Tidak larut dalam asam-asam organik	Larut dan terhidrolisis dalam asam organik pekat	Larut secara parsial dalam asam organik pekat
Tidak larut dalam alkali hidroksida	Larut dalam alkali hidroksida encer	Larut dalam alkali hidroksida encer

Sumber : Susanto [1998].

Salah satu pelarut organik yang bisa dipakai sebagai media dalam pembuatan pulp adalah asam formiat. Berdasarkan hasil penelitian Seisto dan Poppius-Levlin [1997], Jousimaa *et al.* [1997] dan Muurinen [2000] asam formiat sebagai media dalam pembuatan pulp memiliki beberapa keistimewaan, antara lain

- Proses pemasakan bisa dilakukan pada temperatur dan tekanan yang relatif rendah.
- Sesuai untuk berbagai sumber biomassa.
- Memiliki selektifitas yang relatif tinggi terhadap proses delignifikasi dan mempertahankan selulosa.
- Produk yang dihasilkan relatif ramah terhadap lingkungan.

Pembuatan pulp dengan asam formiat dapat dilakukan dengan konsentrasi 60 – 90%, dan suhu 80 – 120°C [Seisto dan Poppius Levlin 1997, Jousima *et al.* 1997, Muurinen 2000]. Pada suhu 80°C asam formiat kurang reaktif terhadap lignin (delignifikasi) dan terjadi hidrolisis hemiselulosa, sedangkan pada suhu refluks (107°C) asam formiat sangat reaktif terhadap lignin sehingga proses delignifikasi berjalan dengan cepat, akan tetapi hidrolisis terhadap polisakarida juga terjadi terutama terhadap hemiselulosa, yang kemudian disusul dengan selulosa [Seisto-Poppius Levlin 1997]. Untuk menghindari agar tidak terjadi hidrolisis terhadap polisakarida, terutama selulosa, penggunaan hidrogen peroksida sangat diperlukan. Pengembangan proses pembuatan pulp berbasis asam formiat dengan katalis hidrogen peroksida dikenal dengan proses Milox. Hidrogen peroksida menambah kelarutan lignin dan tidak reaktif terhadap polisakarida sehingga akan meningkatkan selektifitas terhadap delignifikasi [Muurinen 2000].

Sebagaimana halnya pelarut organik yang lain, pada proses pembuatan pulp menggunakan pelarut asam formiat terjadi proses delignifikasi dan hidrolisis polisakarida (terutama hemiselulosa) secara serempak. Sehingga kedua jenis reaksi tersebut akan mempengaruhi perolehan dan komposisi produk yang dihasilkan. Salah satu cara untuk mengefektifkan proses pembuatan pulp berbasis asam formiat adalah dengan melakukan proses dalam beberapa tahap dan Tabel 2.3 memperlihatkan perbandingan proses Milox 1, 2 dan 3 tahap.

Tabel 2.3. Proses Milox dan Kondisi Operasinya

Parameter	Milox 1	Milox 2	Milox 3
Suhu, °C	343 – 383	343 – 393	343 – 383
Tekanan, atm	1	1 – 1,7	1 – 1,7
Konsentrasi Asam Formiat, %	60 – 90	85	85
Konsentrasi H ₂ O ₂ , %	20 – 60	0 – 5	-
Nisbah Cairan-Padatan	4/1 – 30/1	4/1 – 10/1	4/1 – 10/1
Urutan Proses	FA	PFA	PFA-FA-PFA

Sumber : Muurinen [2000].

Keterangan

FA = asam formiat, PFA = asam formiat dengan hidrogen peroksida

Secara umum proses pemasakan pada proses Milox dibagi menjadi dua golongan yaitu proses pemasakan dengan asam formiat dan proses pemasakan dengan asam formiat yang dikombinasikan dengan hidrogen peroksida. Kedua proses tersebut mempunyai karakteristik yang berbeda. Pada tahap pemasakan dengan asam formiat (107°C) terjadi degradasi lignin besar-besaran dan juga terjadi hidrolisis polisakarida, ini ditandai dengan banyak ditemukan lignin dan polisakarida terutama hemiselulosa dalam larutan pemasak. Pada periode ini proses delignifikasi dan hidrolisis polisakarida tergantung pada lamanya waktu pemrosesan. Pada tahap pemasakan dengan asam formiat yang dikombinasikan dengan hidrogen peroksida (80°C) hidrolisis terhadap polisakarida sangat kecil dan degradasi terhadap lignin cukup besar. Pada tahap ini proses dipengaruhi oleh konsentrasi larutan dan waktu pemrosesan [Seisto-Levlin *et al.* 1997].

2.3. Delignifikasi

Delignifikasi adalah proses penyisihan lignin dari biomassa. Proses delignifikasi terjadi karena putusnya ikatan eter dalam makromolekul lignin. Keberhasilan proses delignifikasi ditentukan oleh derajat delignifikasi dan selektifitas fraksionasi yang dilakukan. Derajat delignifikasi adalah banyaknya lignin yang berhasil disisihkan dari biomassa sedangkan selektifitas adalah perbandingan banyaknya selulosa terhadap lignin dalam pulp. Derajat delignifikasi dan selektifitas yang tinggi menunjukkan maksimalnya lignin yang dapat disisihkan dan minimalnya kerusakan polisakarida yang terjadi.

Selama pemrosesan berlangsung, selain terjadi proses delignifikasi juga terjadi hidrolisis polisakarida dalam satu tahap tunggal. Meskipun delignifikasi dan hidrolisis polisakarida terjadi secara serempak, namun selektifitas yang didapatkan tetap baik untuk menjaga terdegradasinya selulosa. Proses delignifikasi dan degradasi polisakarida mempengaruhi perolehan pulp dan komposisi kimianya. Upaya-upaya yang dilakukan selama proses berlangsung yaitu memaksimalkan proses delignifikasi dan meminimalkan degradasi polisakarida, sehingga dihasilkan pulp dengan kadar selulosa yang tinggi dan kadar lignin yang rendah.

2.4. Faktor-faktor yang berpengaruh dalam Proses *Pulping* dengan Asam Formiat

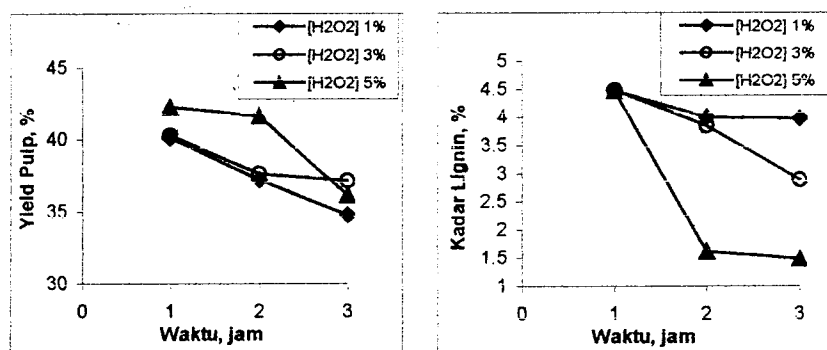
Faktor-faktor yang berpengaruh dalam proses pembuatan pulp dengan pelarut asam formiat, antara lain konsentrasi asam formiat, suhu pemasakan, waktu pemasakan, ukuran bahan, katalis dan konsentrasi katalis, dan nisbah cairan padatan.

2.4.1. Pengaruh Konsentrasi Asam Formiat

Peningkatan konsentrasi asam formiat dalam media pemasakan dapat meningkatkan derajat delignifikasi dan menurunkan perolehan pulp, namun konsentrasi asam formiat yang terlalu tinggi akan menyebabkan terdegradasinya selulosa sehingga akan menurunkan selektifitas delignifikasi. Konsentrasi asam formiat yang sering digunakan dalam pembuatan pulp menggunakan asam formiat adalah 60 – 90%-berat, yang bervariasi menurut suhu pemasakan (80 – 120°C) [Muurinen, 2000 dan Seisto *et al.* 1997]

2.4.2. Pengaruh Konsentrasi Katalis

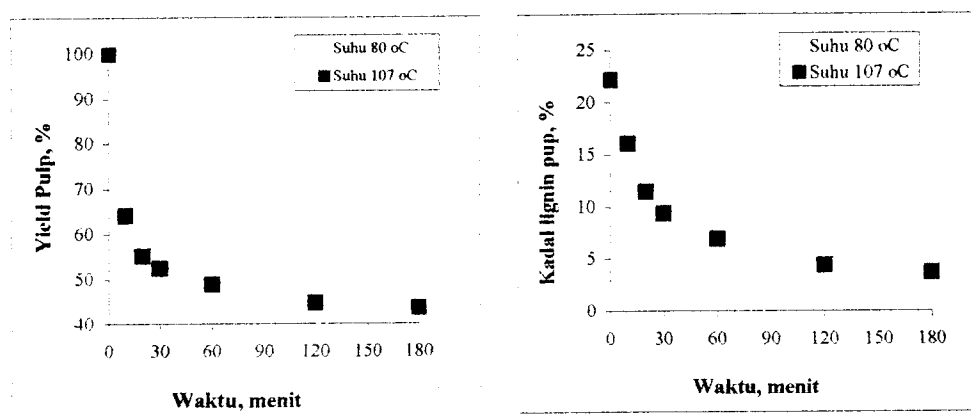
Katalis yang biasa digunakan dalam pembuatan pulp menggunakan asam formiat adalah hidrogen peroksida. Adanya hidrogen peroksida dalam cairan pemasak mengakibatkan terbentuknya asam peroksiformiat yang dapat mempercepat terjadinya reaksi delignifikasi [Azman *et al.* 2002]. Peningkatan konsentrasi hidrogen peroksida dalam cairan pemasak cenderung mempercepat terjadinya reaksi delignifikasi (Gambar 2.5)



Gambar 2.5. Pengaruh Konsentrasi Hidrogen Peroksida terhadap Kualitas Pulp [Azman *et al.* 2002]

2.4.3. Pengaruh Waktu Pemasakan

Derajat delignifikasi meningkat sebanding dengan meningkatnya waktu pemasakan. Namun, pada suhu dan konsentrasi katalis tinggi, waktu pemasakan yang lebih lama akan menurunkan derajat delignifikasi, yang disebabkan oleh reaksi repolimerisasi lignin yang telah larut, sehingga kadar lignin dalam pulp akan meningkat [Parajo *et al.* 1993 dan Vazquez *et al.* 1995].



Gambar 2.6. Pengaruh Suhu dan Waktu Reaksi terhadap Kualitas Pulp

2.4.4. Pengaruh Suhu Pemasakan

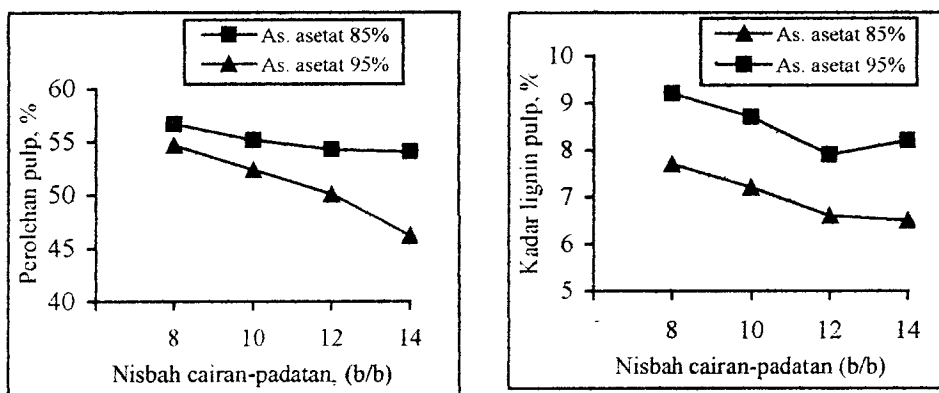
Perolehan pulp dan kadar lignin pulp menurun dengan meningkatnya suhu pemasakan (Gambar 2.6). Tingginya suhu pemasakan akan mempercepat terjadinya pemutusan ikatan lignin dari makromolekul lignoselusa, sehingga pada waktu pemasakan yang sama, suhu yang lebih tinggi akan menghasilkan perolehan pulp dan kadar lignin pulp yang relatif lebih rendah [Seisto and Popius-Levlin 1997].

2.4.5. Pengaruh Ukuran Bahan

Ukuran bahan merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi laju reaksi padat-cair yang terjadi pada permukaan padatan. Bahan dengan ukuran lebih kecil yaitu dengan pori yang lebih banyak mempunyai luas permukaan kontak yang lebih besar sehingga kecepatan perpindahan massa berlangsung lebih cepat.

2.4.6. Pengaruh Nisbah Cairan-Padatan

Peningkatan nisbah cairan-padatan akan mengakibatkan perolehan pulp turun. Nisbah cairan-padatan yang terlalu tinggi cenderung menurunkan selektifitas delignifikasi, karena peningkatan nisbah cairan-padatan berarti menambah jumlah air dalam campuran reaksi, sehingga mendorong terjadinya hidrolisis polisakarida dan repolimerisasi lignin yang telah larut (Gambar 2.12) [Shukry *et al.* 1992 dan Zulfansyah *et al.* 2001].



Gambar 2.7. Hubungan kadar lignin pulp dengan nisbah cairan-padatan [Zulfansyah dkk. 2001]