

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Potensi Limbah Padat Sawit

Indonesia merupakan penghasil sawit nomor dua di dunia setelah Malaysia, bahkan pada tahun 2010 *oil world* memprediksikan Indonesia menduduki peringkat nomor satu penghasil sawit dunia.

Riau merupakan salah satu Propinsi penghasil sawit terbesar di Indonesia, data dari Dinas Perkebunan Provinsi Riau tahun 2008 Luas Areal dan Produksi perkebunan kelapa sawit di Riau adalah 1.640.799 ha sedangkan produksinya 5.580.005 ton. Perkembangan luas areal dan produksi minyak sawit Indonesia 1997-2005, dapat dilihat pada Tabel 1. Pengalaman menunjukkan bahwa setiap satuan massa Tandan Buah Segar (TBS) mempunyai kandungan minyak sawit sebesar 21% massa, kernel 4%, sabut kelapa sawit 11%, cangkang 6%, dan Tandan kosong sawit (TKS) 23% (Susanto dan Budhi, 1997).

Tabel 2.1. Perkembangan luas areal dan produksi minyak sawit Indonesia 1997 - 2005

Thn	Arae (Ha)				Produksi (Ton)				Limbah padat *	
	Petani	Perkebunan Negara	Perkebunan Swasta	Total	Petani	Perkebunan Negara	Perkebunan Swasta	Total	Sabut	TKS
1997	813.175	517.054	1.592.057	2.922.296	1.282.823	1.586.879	2.578.806	5.448.508	2.853.980	5.967.413
1998	890.906	556.640	2.113.050	3.560.196	1.344.569	1.501.747	3.084.099	5.930.415	3.381.499	7.070.408
1999	1.041.046	576.999	2.283.757	3.901.802	1.547.811	1.468.949	3.438.830	6.455.590	3.666.932	7.667.223
2000	1.166.758	588.125	2.403.194	4.158.076	1.905.653	1.460.954	3.633.901	7.000.508	3.666.932	7.667.223
2001	1.561.031	609.943	2.542.457	4.713.431	2.798.032	1.519.289	4.079.151	8.396.472	4.398.152	9.196.136
2002	1.808.424	631.565	2.627.069	5.067.058	3.426.739	1.607.743	4.587.872	9.622.345	5.040.275	1.057.386
2003	1.827.644	645.823	2.765.504	5.239.171	3.645.942	1.534.528	4.627.745	9.817.215	5.142.350	1.075.218
2004	1.846.122	652.281	2.793.159	5.291.562	3.628.239	1.620.704	4.859.131	12.300.000	6.442.857	1.347.124
2005	1.864.584	658.804	2.821.091	5.344.479	4.019.651	1.701.740	5.102.088	12.800.000	6.704.761	1.401.905

Sumber : Widodo, H.S.,

\*) Timbulan limbah padat sawit diperkirakan dengan neraca massa

Salah satu hal yang menghambat pemasaran sawit Indonesia di pasar Eropa adalah isu masalah lingkungan. Kesan bahwa industri sawit merusak lingkungan sengaja dimunculkan oleh mereka sebagai alat untuk menerapkan *trade barrier*. Oleh karena itu upaya perbaikan manajemen harus diarahkan pada terbentuknya suatu sistem manajemen lingkungan termasuk di dalamnya teknik *zero waste management* pada seluruh tahap kegiatan sampai dapat mencapai predikat *ecolabelliry*, salah satu ruang lingkup program untuk menghasilkan teknik *zero waste* adalah **memanfaatkan limbah padat industri sawit menjadi produk yang**

**bernilai ekonomis yaitu Nitro-Selulosa.** Nitro-Selulosa yang dihasilkan ini dapat digunakan sebagai bahan baku pada industri bahan peledak (Zaidar,E.N. 2003).

Nitro-Selulosa merupakan salah satu bahan dasar dari propelan jenis *single base*. Campuran nitro-selulosa dan nitrogliserin merupakan bahan yang umum digunakan dalam industri bahan peledak. Sampai saat ini kebutuhan bahan peledak masih diperoleh dari luar negeri termasuk nitro-selulosa yang merupakan bahan dasar utama dalam pembuatan propelan jenis *single base*. Dengan tersedianya bahan baku nitro-selulosa di dalam negeri, maka BPPIT Dephamkam memandang perlu untuk melakukan studi pembuatan dengan memanfaatkan sumberdaya yang ada di dalam negeri, yang bertujuan untuk membantu pemerintah dalam memecahkan masalah ketergantungan dari luar negeri dalam pemenuhan kebutuhan bahan baku pembuatan propelan tersebut. Disisi lain juga membantu industri itu sendiri di dalam pengembangan diri dalam berproduksi.

Dengan memperhatikan hal tersebut di atas perlu diupayakan untuk mengembangkan kemampuan yang dimiliki dalam rangka mendukung kepentingan Pertahanan dan Keamanan Negara.

Indonesia dalam menghadapi tahun 2007 memproyeksikan produksi minyak sawit kasar (*crude palm oil*, CPO) sebesar 10,8 juta ton. Setiap ton minyak sawit yang dihasilkan akan menghasilkan limbah padat sebanyak 2,1 ton berarti untuk mencapai produksi minyak sawit sebesar 10,8 juta ton akan didapat juga **22,7 juta ton** limbah padatnya (Padil,2006 ; Susanto dan Budhi, 1997). Data ini menunjukkan betapa besar limbah padat industri sawit yang dibuang kelilingkungan dan ini akan meningkat setiap tahunnya sesuai dengan pertumbuhan industri minyak.

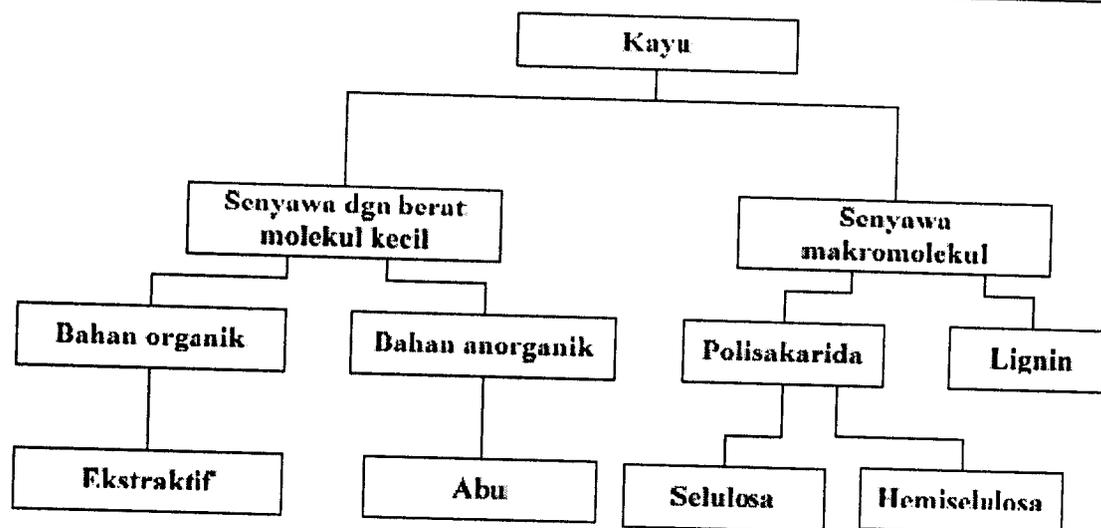
Salah satu alternatif yang dapat dilakukan adalah dengan memanfaatkan limbah padat industri sawit sebagai bahan baku pembuatan **nitro-selulosa** yang merupakan salah satu bahan penting dalam pembuatan propelan atau bahan peledak (Santosa ,S.D.2007). Penelitian tentang pemanfaatan limbah padat sawit telah lama dilakukan di Laboratorium Teknologi Produk Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau, Penelitian yang telah dilakukan dengan memanfaatkan limbah padat sawit diantaranya adalah pembuatan papan partikel dari limbah batang sawit pada saat reflanting (Padil,dkk,2007), Pembuatan Semen Pozzolan Kapur dan *Potassium Hydroxide* (KOH) dari Abu Sisa Pembakaran Pada Boiler ( Saputra.,E.,2004), produksi asap cair dari limbah cangkang sawit (Padil,dkk, 2008), pembuatan silika

*grade* industri dari limbah *flay ash* pembakaran boiler ( Saputra.,E., 2005), pembuatan *bio oil* dari Tandan Kosong Sawit (Sunarno,dkk 2007). Pembuatan Pulp Batang Jagung dengan ekstrak abu TKS ( Naldo.,H.R.,2007). Pada penelitian ini akan dicoba pemanfaatan limbah padat sawit menjadi **nitro-selulosa**.

## 2.2. Kimiawi Biomassa

Senyawa kimia pada biomasa kayu dan *non-wood* pada umumnya memiliki komponen yang sama. Komposisi makromolekul biomassa *non-wood* juga didukung oleh selulosa, hemiselulosa, lignin serta beberapa mineral pada sel kulit. Gambaran umum tentang komponen kimia kayu diperlihatkan pada Gambar 1. Berdasarkan ukuran molekulnya, komponen kimia kayu dibedakan antara komponen-komponen minor dan makromolekul utama dinding sel. Komponen-komponen makromolekul terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Sedangkan komponen-komponen minor dengan berat molekul kecil terdiri dari unsur-unsur ekstraktif dan zat-zat mineral yang jenis dan jumlahnya tergantung pada jenis kayu.

Masing-masing komponen makromolekul biomassa memiliki sifat-sifat kimia yang berbeda. Salah satunya adalah sifat kelarutannya dalam air, zat-zat organik dan anorganik. Komposisi kimia dari biomassa *non-wood* menunjukkan kelayakan tumbuhan tersebut untuk dapat dijadikan bahan baku pembuatan pulp. Jumlah dan komposisi komponen dinding sel berbeda antara masing-masing spesies tumbuhan, bahkan juga berbeda pada bagian-bagian dari satu tanaman yang sama. Faktor tersebut menjadi pertimbangan pemilihan proses pembuatan pulp dari suatu bagian tanaman yang akan dijadikan sumber serat.



Gambar 1. Bagan umum komponen kimia kayu [Fengel dan Wegener 1995]

Senyawa polimer minor terdapat dalam kayu dengan jumlah yang sedikit sebagai pati dan senyawa pektin. Sel parenkim kayu mengandung protein sekitar 1%, tetapi terutama terdapat dalam batang bukan kayu, yaitu kambium dan kulit bagian dalam. Zat - zat organik yang terdapat dalam kayu merupakan zat - zat ekstraktif.

Senyawa anorganik dalam kayu dianalisis sebagai abu yang dihasilkan dari pembakaran kayu organik dengan suhu 600 - 850 °C [Fengel dan Wegener 1995]. Komponen utama abu kayu adalah kalium, kalsium dan magnesium. Namun terdapat juga silika untuk beberapa jenis kayu tropis.

### 2.3. Komponen Lignoselulosa

Komponen utama penyusun lignoselulosa adalah hemiselulosa, selulosa, dan lignin. Lignoselulosa yang banyak terdapat pada limbah padat sawit terutama mengandung selulosa 27,49 - 35,92 %, hemiselulosa 20 - 30% dan lignin 17,74% - 29,02 % ( Laboratorium hasil uji Balai Besar Pulp dan Kertas Bandung, 2009). Perbandingan sifat kimia sellulosa, hemisellulosa dan lignin dapat dilihat pada Tabel 2.2.

**Tabel 2.2. Perbandingan Sifat Kimia selulosa, hemiselulosa, dan lignin**

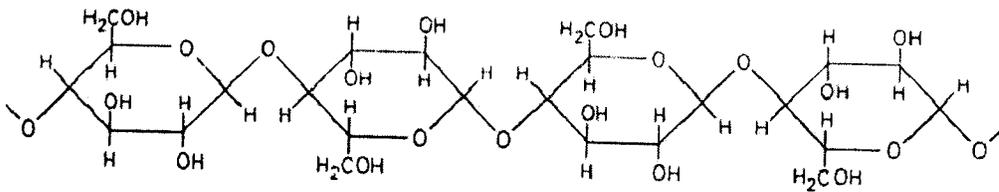
<b>Lignin</b>	<b>Selulosa</b>	<b>Hemiselulosa</b>
Tidak larut dalam air	Tidak larut dalam air	Sedikit larut dalam air
Tidak larut dalam asam mineral kuat	a. Larut dalam larutan pekat asam mineral kuat, seperti larutan 72% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 40% HCL b. Terhidrolisis lebih cepat pada temperatur yang lebih tinggi	Larut dan terhidrolisis dalam asam mineral
Larut parsial dalam berbagai senyawa organik teroksigenasi	Tidak larut dalam asam organik	Larut dan terhidrolisis dalam asam organik pekat
Larut dalam larutan alkali encer	Tidak larut dalam larutan alkali hidroksida mengembangkan selulosa berberat molekul rendah	Larut dalam larutan alkali

## 2.4. Selulosa

Selulosa merupakan komponen kimia biomassa yang terbesar, yang jumlahnya mencapai hampir setengah bagian biomassa. Selulosa adalah komponen dasar pada dinding sel dan serat. Selulosa terdapat pada semua tanaman tingkat tinggi hingga organisme tumbuhan yang primitif. Selulosa juga terdapat pada binatang yakni jenis tunicin, zat kutikula tunicate dalam jumlah yang sedikit [Fengel dan Wegener 1995].

Struktur kimia selulosa berupa polisakarida linier seperti yang terlihat pada Gambar 2. Selulosa tersusun dari pengulangan unit  $\beta$ -1,4-D-glukopiranosida yang memberi kekuatan akan serat, rumus molekulnya adalah  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Lambang n

menunjukkan jumlah pengulangan unit gula dalam rantai polimer yang dapat dinyatakan sebagai derajat polimerisasi (DP) selulosa. Derajat polimerisasi selulosa yang paling tinggi dimiliki oleh kapas dengan nilai DP adalah 3500. Polisakarida dapat diklasifikasikan berdasarkan panjang rantai polimernya yaitu, polisakarida berantai pendek ( $\beta$ -selulosa dengan nilai DP 15 - 90 dan  $\gamma$ -selulosa dengan nilai DP <15) dan polisakarida rantai panjang ( $\alpha$ - selulosa, DP >90).



Gambar 1. Struktur Kimia Selulosa  $[C_6(H_2O)_5]_n$

Selulosa dapat larut dalam asam pekat (seperti asam sulfat 72%) yang mengakibatkan terjadinya pemecahan rantai selulosa secara hidrolisis. Hidrolisis selulosa ini dapat terhalang oleh lignin dan hemiselulosa yang ada disekitar selulosa. Namun laju hidrolisis selulosa akan meningkat seiring kenaikan temperatur dan tekanan [Fengel dan Wegener, 1995].

Secara kimia, selulosa merupakan senyawa polisakarida yang terdapat banyak di alam. Bobot molekulnya tinggi, strukturnya teratur berupa polimer yang linear terdiri dari unit ulangan  $\beta$ -D-Glukopiranososa. Karakteristik selulosa antara lain muncul karena adanya struktur kristalin dan amorf serta pembentukan *micro fibril* dan *fibril* yang pada akhirnya menjadi serat selulosa. Sifat selulosa sebagai polimer tercermin dari bobot molekul rata-rata, polidispersitas dan konfigurasi rantainya. Dalam praktek, parameter yang banyak diukur adalah berupa derajat polimerisasi (DP) dan kekentalan (viscositas) yang juga merupakan tolok ukur kualitas selulosa.

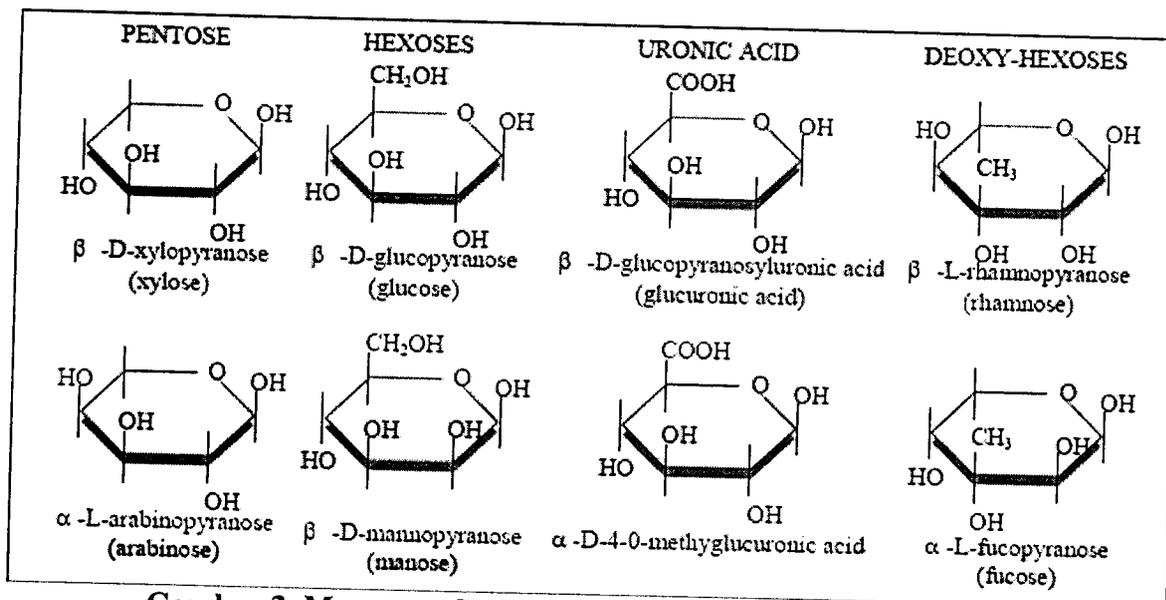
Pemisahan selulosa dari tumbuhan dapat dilakukan dengan cara hidrolisis melalui prosedur Holoselulosa Tappi Standard Tgm (*Useful method 249*, ASTM Standard D 1104 dan S11) atau penentuan selulosa Cross dan Sevan dan selulosa Kursner. Bagian dari selulosa yang tahan dan tidak larut oleh larutan basa kuat disebut selulosa  $\alpha$  (*alpha-cellulose*). Bagian yang terlarut tetapi dapat mengendap apabila ekstrak dinetralkan dikenal sebagai selulosa  $\beta$  (*Betha Cellulosa*) Bagian yang tinggal dalam larutan walaupun sudah dinetralkan dikenal sebagai selulosa  $\gamma$ .

Kemudian selulosa sering dinyatakan melalui parameter selulosa  $\alpha$ . Biasanya semakin tinggi kadar selulosa  $\alpha$ , maka semakin baik mutu bahannya. Selulosa dapat diesterkan (esterifikasi) dengan asam anorganik seperti asam nitrat, asam sulfat dan asam fosfat. Hasilnya berturut-turut adalah selulosa nitrat, selulosa sulfat dan selulosa fosfat. Secara niaga selulosa nitrat / NC adalah yang terpenting yang banyak digunakan untuk bahan dasar pembuatan bahan peledak atau propelan. Selulosa nitrat tersebut dibuat berdasarkan reaksi alkohol dan asam nitrat dengan katalis asam sulfat pekat terhadap selulosa yang sebelumnya dibuat menjadi selulosa alkali.

Untuk mengetahui kualitas dari selulosa, antara lain dengan pemantauan derajat polimerisasi (DP), maka kita dapat mengetahui kualitas dari selulosa yang ada dan viscositas (kekentalan). Di Indonesia jenis selulosa yang berkualitas baik untuk serat panjang adalah tanaman keras seperti pinus, aghatis, bambu, kenaf, abaca, kapas dan rami serta untuk serat pendek adalah albasia, acasia dan eucalyptus. Pengaruh panjang serat, untuk kasus tertentu ada korelasi antara panjang serat dengan kadar selulosa, sebagai contoh : serat kapas mempunyai kadar selulosa yang tinggi dibanding selulosa kayu.

## **2.5. Hemiselulosa**

Hemiselulosa (poliosa) adalah bagian dari kelompok polisakarida yang memiliki rantai pendek dan bercabang. Pada tumbuhan, hemiselulosa berfungsi sebagai bahan pendukung dinding sel. Hemiselulosa juga merupakan senyawa polimer yang terdapat pada biomassa. Pada berbagai jenis tanaman, jumlah dan jenis monomer penyusun hemiselulosa berbeda-beda. Gambar 3. berikut ini menampilkan monomer-monomer penyusun gula hemiselulosa.



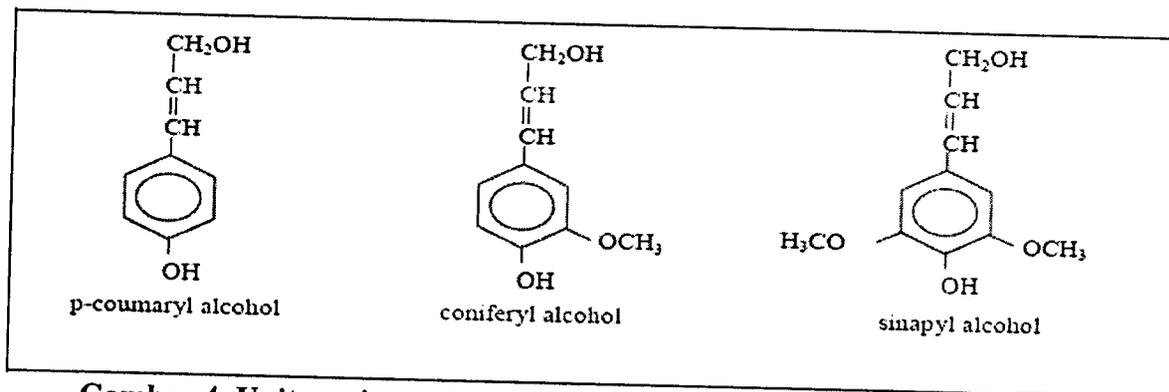
Gambar 3. Monomer Gula Hemiselulosa [Sjostrom, 1995]

Pada kayu keras yang banyak mengandung unit gula utama silosa, selain mannanosa, glukosa dan galaktosa serta sebagian kecil arabinosa dan rhamnosa. Silosa memiliki derajat polimerisasi 100 - 200 dengan struktur molekul O-asetil- 4-O-metil glukuronosilan. Sedangkan pada kayu lunak kadar monomer hemiselulosa terbanyak adalah jenis mannanosa sebagai arabino-4-Ometilglukuronosilan dengan DP 70 hingga 131. Monomer lainnya yang terkandung pada kayu lunak adalah silosa, glukosa, galaktosa dan arabinosa.

## 2.5. Lignin

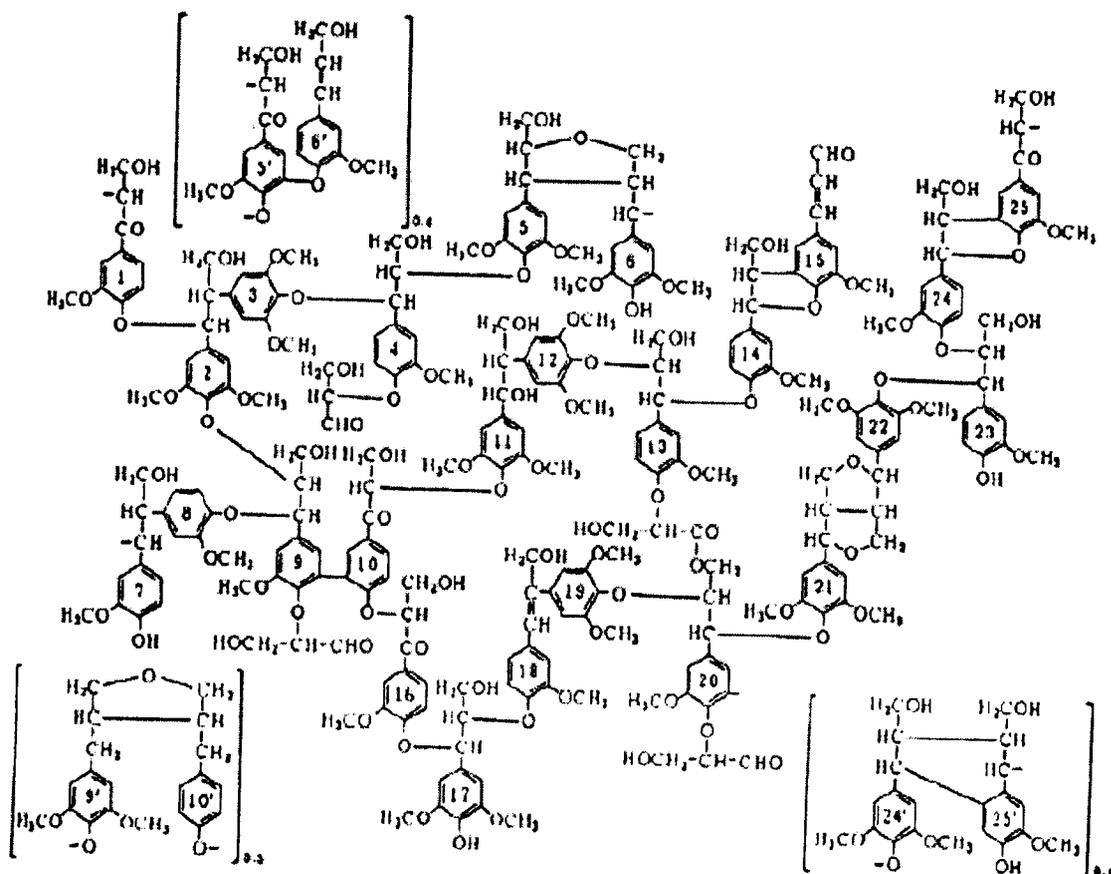
Komponen biomassa lainnya adalah lignin. Didalam sel tumbuhan lignin berfungsi menaikkan sifat-sifat kekuatan mekanik sehingga tumbuhan yang besar yang tingginya lebih dari 100 m dapat berdiri kokoh. Pada kayu, bagian makromolekul biomassa yang berfungsi sebagai pengikat ini berjumlah sekitar 20 sampai 40 % dengan persentase lignin tertinggi terdapat pada batang paling dalam dan paling rendah pada cabang maupun kulit.

Lignin dapat dikelompokkan menjadi dua bagian, yaitu lignin guasil dan lignin siringil. Lignin guasil dapat ditemukan pada kayu lunak sebagai produk polimerisasi dari koniferil alkohol. Sedangkan lignin siringil terdapat pada kayu keras sebagai hasil polimerisasi sinapil alkohol. Unit-unit pembentuk lignin adalah p-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol yang merupakan senyawa induk (*precursor*) dalam pembentukan lignin, seperti ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Unit - unit pembentuk lignin [Fengel dan Wegener, 1995]

Lignin dapat diisolasi dengan cara menghidrolisis, mengekstraksi atau mengubahnya menjadi turunan yang larut. Unit-unit koniferil alkohol yang terdapat pada lignin terikat satu sama lain dengan ikatan-ikatan eter. Struktur lignin selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 5. Lignin tidak dapat larut dalam air maupun dalam asam mineral kuat, namun dapat larut dalam alkali encer.



Gambar 5. Struktur Lignin [Pahkala, 2001]