

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Sekam Padi

Sekam padi adalah limbah buangan hasil penggilingan padi yang cenderung meningkat yang mengalami proses penghancuran yang alami dan lambat, sehingga mengganggu lingkungan juga kesehatan. Sekam padi merupakan lapisan keras yang meliputi kariopsis yang terdiri dari dua belahan yang disebut lemma dan palea yang saling bertautan (Putro dan Prasetyoko, 2007). Sekam padi yang umum ditemui memiliki ciri fisik berwarna kekuningan atau keemasan. Sekam padi memiliki kerapatan jenis 1,125 kg/m<sup>3</sup>, nilai kalori 1 kg sekam padi sebesar 3300 kkalori. Sekam padi mempunyai panjang sekitar 5-10 mm dan lebar 2,5- 5 mm (Siaahan, dkk, 2013). Ciri fisik ini dapat diamati seperti pada gambar 2.1. Pada proses penggilingan padi, biasanya diperoleh sekam 20-30%, dedak 8-12% dan beras giling 50-63,5% dari bobot awal gabah (Jahiding, dkk, 2011). Klasifikasi ilmiah tanaman padi adalah sebagai berikut:

Kerajaan : Plantae

Divisio : Angiospermae

Kelas : Monocotyledoneae

Ordo : Poales

Familia : Poaceae

Genus : Oryza

Spesies : Oryza sativa L. (Fitri, 2009).



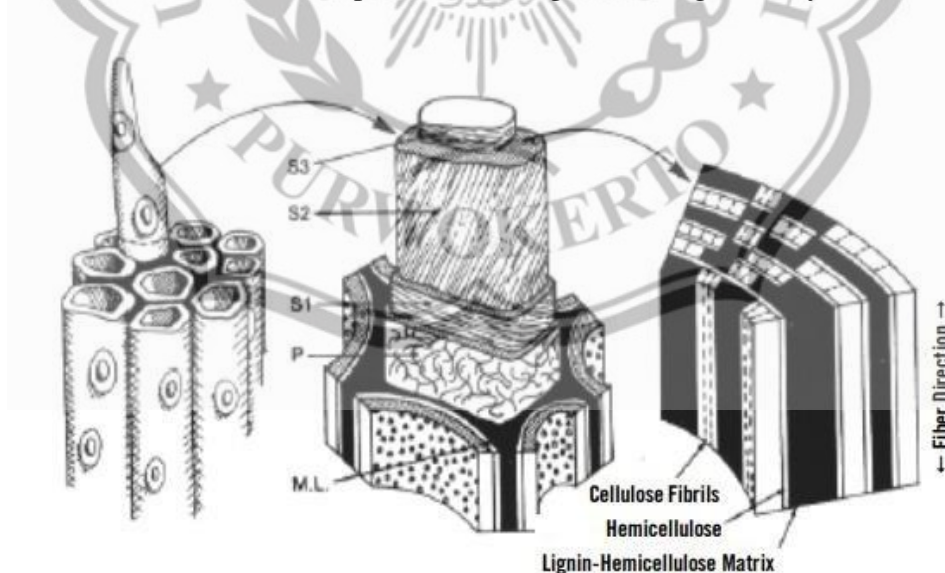
Gambar 2.1 *Sekam Padi (Google)*

Sekam padi sebagai biomassa sebagian besar tersusun dari 58,852% selulosa, 18,03% hemiselulosa, 0,6-1% abu dan 20,9% lignin (Jalaluddin dan Risal, 2005). Sekam padi mempunyai komposisi kimia kadar air 9,02%, protein kasar 3,03%, lemak 1,18%, serat kasar 35,68%, kadar abu 17,17% dan karbohidrat dasar 33,71% (Jahiding, dkk, 2011). Selain itu, sekam padi juga mengandung silika ( $\text{SiO}_2$ ) 87-97% sehingga sekam padi dapat dijadikan sebagai sumber silika (Handayani, dkk, 2015). Sekam padi dapat dijadikan sebagai bahan baku dalam bidang agro industri. Selain itu, sekam padi dapat digunakan sebagai bahan bakar, bahan baku pembuatan arang aktif, kertas karbon dan batu baterai (Siahaan, dkk, 2013). Sekam padi juga dapat digunakan sebagai substrat untuk menghasilkan enzim dan sumber karbon untuk produksi etanol (Widayantini, dkk, 2014).

## 2.2 Bahan Lignoselulosa

Bahan lignoselulosa tersedia melimpah dalam bentuk limbah pertanian dan industri (Riyanti, 2008). Komponen utama dari lignoselulosa adalah selulosa, sedangkan komponen melimpah kedua adalah hemiselulosa yang terdiri dari gulagula kompleks (polisakarida) seperti xilan (dari ampas tebu, jerami padi dan tongkol jagung) dan manan (dari tandan kosong kelapa sawit). Komponen ketiga adalah lignin. Selulosa secara alami diikat oleh hemiselulosa dan dilindungi oleh lignin, oleh karena itu disebut dengan lignoselulosa.

Semua komponen lignoselulosa terdapat pada dinding sel tanaman. Susunan dinding sel tanaman terdiri dari lamela tengah (M), dinding primer (P) serta dinding sekunder (S) yang terbentuk selama pertumbuhan dan pendewasaan sel yang terdiri dari lamela transisi (S1), dinding sekunder utama (S2) dan dinding sekunder bagian dalam (S3) (Gambar 2.2). Dinding primer mempunyai ketebalan 0.1-0.2 $\mu$ m dan mengandung jaringan mikrofibril selulosa yang mengelilingi dinding sekunder yang relatif lebih tebal (Chahal dan Chahal, 1998). Selulosa pada setiap lapisan dinding sekunder terbentuk sebagai lembaran tipis yang tersusun oleh rantai panjang residu  $\beta$ -D-glukopiranososa yang berikatan melalui ikatan  $\beta$ -1,4 glukosida yang disebut serat dasar (elementary fiber). Sejumlah serat dasar jika terjalin secara lateral akan membentuk mikrofibril. Mikrofibril mempunyai struktur dan orientasi yang berbeda pada setiap lapisan dinding sel (Perez et al., 2002). Lapisan dinding sekunder terluar (S1) mempunyai struktur serat menyilang, lapisan S2 mempunyai mikrofibril yang paralel terhadap poros lumen dan lapisan S3 mempunyai mikrofibril yang berbentuk heliks. Mikrofibril dikelilingi oleh hemiselulosa dan lignin. Bagian antara dua dinding sel disebut lamela tengah (M) dan diisi dengan hemiselulosa dan lignin. Hemiselulosa dihubungkan oleh ikatan kovalen dengan lignin. Selulosa secara alami terproteksi dari degradasi dengan adanya hemiselulosa



dan lignin.

Gambar 2.2. Konfigurasi Dinding Sel Tanaman (Perez et al. 2002)

Komponen utama dari lignoselulosa adalah selulosa, sedangkan komponen melimpah kedua adalah hemiselulosa sebagai berikut :

### 1. Selulosa

Selulosa adalah senyawa organik penyusun utama dinding sel tumbuhan. Adapun sifat dari selulosa adalah berbentuk senyawa berserat, mempunyai tegangan tarik yang tinggi, tidak larut dalam air, dan pelarut organik. Selulosa merupakan hidrokarbon yang berbentuk polimer dan mempunyai rumus bangun molekul  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Berdasarkan derajat polimerisasi (DP), maka selulosa dapat dibedakan atas tiga jenis yaitu[4]:

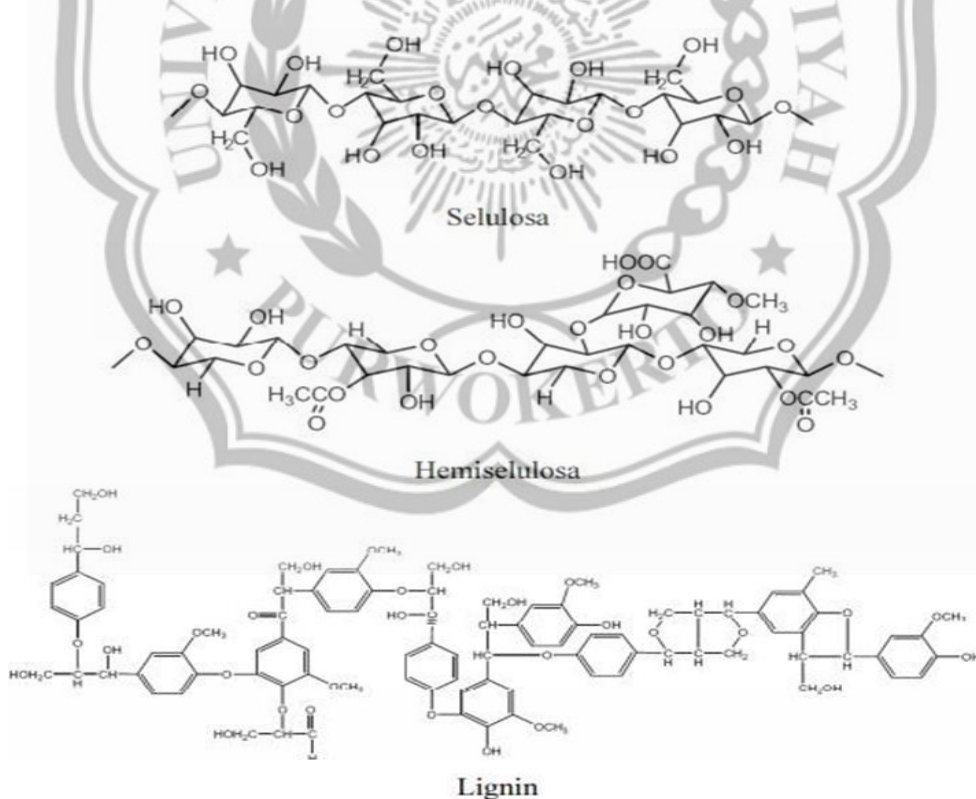
a. Selulosa  $\alpha$  (Alpha Cellulose) adalah selulosa berantai panjang, tidak larut dalam larutan NaOH 17,5% atau larutan basa kuat dengan DP (derajat polimerisasi) berkisar 600-1500. Selulosa  $\alpha$  dipakai sebagai penduga dan atau penentu tingkat kemurnian selulosa.

b. Selulosa  $\beta$  (Beta Cellulose) adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan NaOH 17,5%, atau basa kuat dengan DP berkisar 15- 90, dapat mengendap bila dinetralkan.

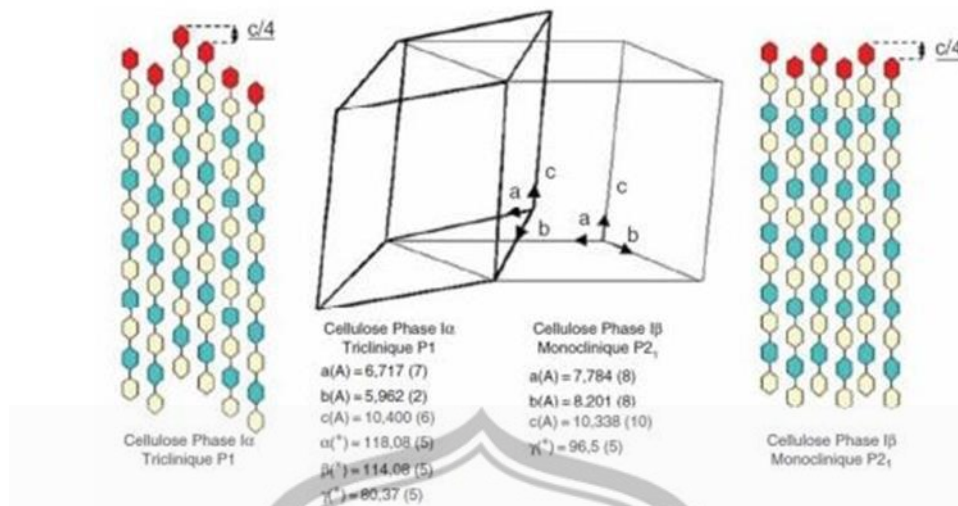
c. Selulosa  $\mu$  (Gamma Cellulose) adalah sama dengan selulosa  $\beta$ , tetapi DP- nya kurang daripada 15.

Selulosa merupakan komponen struktural yang paling penting dari hampir semua dinding sel tanaman hijau, terutama di banyak serat alam seperti rami, goni, rami, kapas, dll. Polimer selulosa terdiri dari karbon, hidrogen dan oksigen. Selulosa adalah senyawa polisakarida  $(C_6H_{10}O_5)_n$  yang dapat diturunkan menghasilkan glukosa  $(C_6H_{12}O_6)$ . Unit terkecil yang berulang adalah selobiosa  $(C_6H_{11}O_5)_2O$  dibentuk oleh kondensasi dua unit glukosa dan oleh karena itu juga dikenal sebagai anhydroglucose (glukosa minus air). Masing-masing satuan berulang berisi tiga kelompok hidroksil. Kelompok hidroksil ini dan kemampuannya untuk mengikat hidrogen memainkan peran yang utama di dalam mengarahkan struktur kristalin dan juga mengembangkan sifat fisika dari selulosa (Summerscales et al., 2010). Kebanyakan tanaman tersusun atas selulosa berkristal tinggi dan mungkin berisi sebanyak 80% daerah kristal. Bagian yang tersisa memiliki densitas yang lebih rendah dan disebut sebagai selulosa amorf. Selulosa merupakan polimer dengan derajat polimerisasi (DP)

sekitar 10,000, bersifat kuat, berkristal molekul tanpa percabangan. Selulosa padat membentuk suatu struktur mikrokristal dengan daerah amorf pada orde yang rendah. Selulosa juga terbuat dari batang kristal mikrofibril dan terbagi menjadi 4 kelompok yaitu selulosa I, selulosa II, selulosa III, dan selulosa IV. Selulosa I merupakan bentuk alami dari selulosa yang terdiri atas 2 jenis yaitu selulosa I $\alpha$  dan selulosa I $\beta$  tergantung pada sumber selulosanya. Yang membedakan antara selulosa I $\alpha$  dan selulosa I $\beta$  adalah bentuk kristalnya dimana selulosa I $\alpha$  memiliki struktur triklinik dan selulosa I $\beta$  memiliki struktur monoklinik, seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Kelompok selulosa yang lain merupakan bentukan dari selulosa I dengan berbagai cara (Pérez & Samain, 2010). Sifat kimia selulosa adalah tahan terhadap alkali kuat (17.5% berat) tetapi dengan mudah terhidrolisis oleh asam menjadi gula yang larut air dan selulosa relatif tahan terhadap agen pengoksidasi dengan ketahanan panas serat selulosa adalah mencapai temperatur 211 - 280°C tergantung pada jenis seratnya (Suryanto, 2015).



Gambar 2.3. Struktur kimia selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Park et al., 2008)



Gambar 2.4. Struktur selulosa I $\alpha$  dan selulosa I $\beta$  (Pérez & Samain, 2010)

## 2. Hemiselulosa

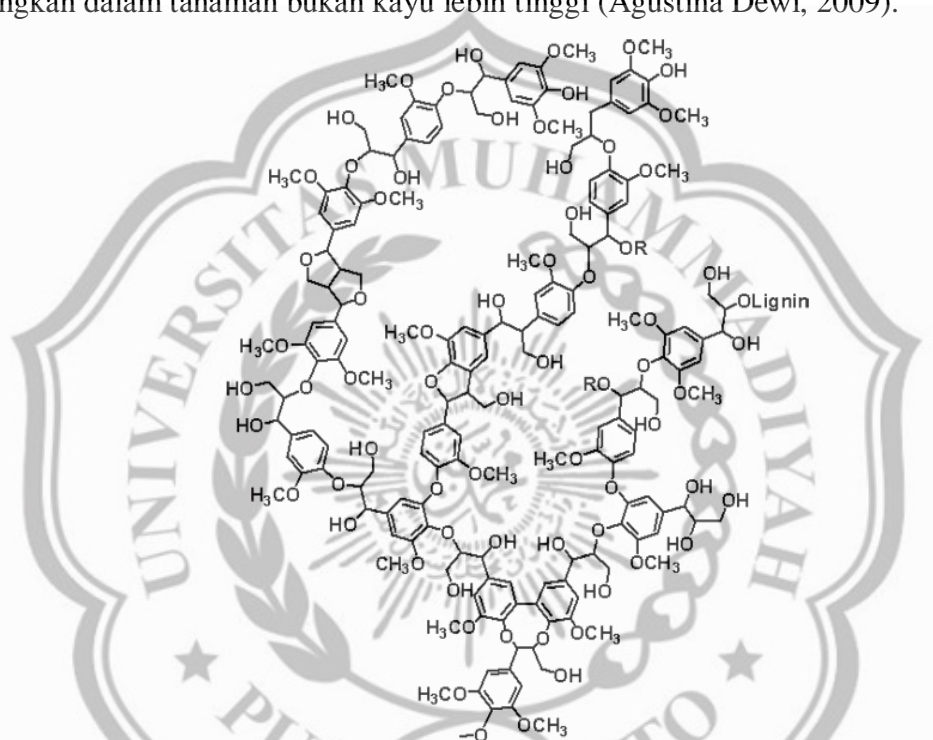
Hemiselulosa merupakan senyawa sejenis polisakarida yang terdapat pada semua jenis serat, mudah larut dalam alkali dan mudah terhidrolisis oleh asam mineral menjadi gula dan senyawa lain. Hemiselulosa lebih mudah larut daripada selulosa dan dapat diisolasi dari kayu dengan cara ekstraksi. Hemiselulosa ini sifatnya mudah mengembang kalau terkena air. Selain itu, sifatnya yang lain adalah dapat memperkuat ikatan serat dan memperbesar daya tahan sobek kertas.

Hemiselulosa adalah polisakarida dengan berat molekul rendah, sering mengalami kopolimer dengan glukosa, asam glukuronat, mannanosa, arabinosa dan xilosa, dapat berbentuk acak, bercabang amorf atau struktur nonlinier dengan kekuatan rendah. Hemiselulosa mudah dihidrolisis oleh asam atau basa encer, atau enzim hidrolisis (Summerscales et al., 2010). Pada tanaman serat, hemiselulosa berfungsi sebagai matrik dari selulosa (Bergander & Salmen, 2002). Secara umum, fraksi hemiselulosa tanaman terdiri dari kumpulan polimer polisakarida dengan derajat polimerisasi lebih rendah dibandingkan dengan selulosa dan mengandung terutama gula D-xylopyranose, D-glukopiranososa, D-galactopyranose, Larabinofuranose, D-mannopyranose, dan asam D-glucopyranosyluronic dengan sejumlah kecil gula lainnya.

Polisakarida tersebut biasanya berisi rantai utama yang terdiri dari satu unit gula berulang terkait dengan titik cabang (1-2), (1-3), dan / atau (1-6) (1-4) (Rowell et al., 2000).

### 2.3 Lignin

Lignin merupakan salah satu bagian yang mengayu dari tanaman seperti janggal, kulit keras, biji, bagian serabut kasar, akar, batang dan daun. Lignin mengandung substansi yang kompleks dan merupakan suatu gabungan beberapa senyawa yaitu karbon, hidrogen dan oksigen. Lignin adalah bagian dari tumbuh-tumbuhan yang terdapat dalam lamelar tengah dan dinding sel serta berfungsi sebagai perekat antar sel. Jumlah kandungannya dalam kayu antara 20 - 35 % sedangkan dalam tanaman bukan kayu lebih tinggi (Agustina Dewi, 2009).

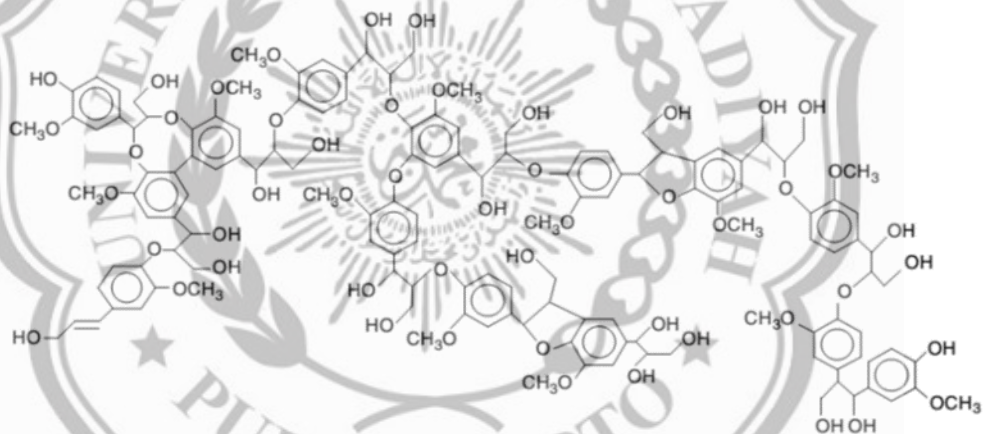


Gambar 2.5 Lignin (Sumber: <http://www.searchgol.com>)

Lignin merupakan senyawa aromatik terdiri dari unit phenilpropana, memiliki gugus metoksil dan inti phenol yang saling berikatan dengan ikatan eter atau ikatan karbon dan mempunyai berat molekul tinggi. Polimer lignin cenderung bercabang dan membentuk struktur tiga dimensi struktur kimia lignin sangat kompleks dan tidak berpola sama. Gugus aromatik ditemukan pada lignin, yang saling dihubungkan dengan rantai alifatik, yang terdiri dari 2-3 karbon. Proses pirolisis lignin menghasilkan senyawa kimia aromatis berupa fenol, terutama kresol (Agustina Dewi, 2009).

Lignin mempunyai peranan dalam memberikan kekerasan pada dinding sel, bertindak sebagai zat pengikat antarsel dan bersama-sama dengan komponen

dinding sel yang lain menyebabkan sel mempunyai ketahanan yang baik, serta memperlambat penyerapan air dari dinding sel dan melindungi sel dari serangan mikroorganisme. Lignin bersifat sangat inert, tidak larut serta tahan terhadap pencernaan (Feri Kusnandar, Kimia Pangan, h. 142. ). Lignin adalah molekul kompleks yang tersusun dari unit phenylpropane yang terikat di dalam struktur tiga dimensi. Lignin adalah material yang paling kuat di dalam biomassa. Lignin sangat resisten terhadap degradasi, baik secara biologi, enzimatik, maupun kimia. Karena kandungan karbon yang relative tinggi dibandingkan dengan selulosa dan hemiselulosa, lignin memiliki kandungan energi yang tinggi. Lignin adalah jaringan polimer amorfus tiga dimensi yang dibentuk daripada unit-unit fenilpropana serta mempunyai derajat polimer yang tinggi. Lignin ialah polimer berunit fenilpropana dan merupakan polimer terbanyak kedua setelah selulosa di dalam tumbuhan (Daulay, 2009).



Gambar 2.6 Struktur Lignin (Mohanty, 2005)

Lignin berfungsi sebagai bahan perekat atau semen sel-sel selulosa yang membuat kayu menjadi kuat. Lignin merupakan polimer 3 dimensi yang bercabang banyak. Lignin adalah bagian dari tumbuhan yang terdapat dalam lamela. Lignin adalah polimer kompleks dan bersifat amorf. Karena sifat amorfnya maka lignin sulit diketahui secara pasti sifat fisik dan bentuk molekulnya. Lignin dapat mengurangi daya pengembangan serat serta ikatan antar serat. Beberapa cara yang dapat digunakan untuk memisahkan lignin adalah dengan menambahkan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dan HCl pekat sebagai pereaksi anorganik untuk mendestruksi karbohidratnya. Rumus molekul lignin yaitu (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, atau (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, atau (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>.

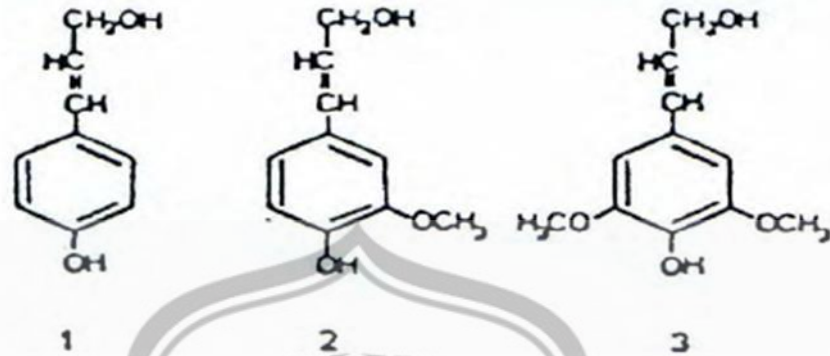
Lignin merupakan senyawa turunan alkohol kompleks yang menyebabkan dinding sel tanaman menjadi keras. Lignin bersifat termoplastik, dapat melunak pada suhu tinggi (120°C). Lignin merupakan bahan adhesif yang sangat efektif dan ekonomis, yang berperan sebagai bahan pengikat. Lignin juga dikenal sebagai bahan baku yang mampu mengikat ion logam, serta mencegah logam untuk bereaksi dengan komponen lain dan menjadikannya tidak larut dalam air (Indrainy, 2005).

Lignin merupakan zat organik polimer yang banyak dan penting dalam dunia tumbuhan selain selulosa. Lignin juga merupakan senyawa polimer tiga dimensi yang terdiri dari unit fenil propana yang diikat dengan C-O-C dan C-C. Polimer lignin tidak dapat dikonversi ke monomernya tanpa mengalami perubahan pada bentuk dasarnya. Lignin yang melindungi selulosa, bersifat tahan terhadap hidrolisa disebabkan oleh adanya ikatan aril-alkil dan ikatan eter. Pada suhu tinggi, lignin dapat mengalami perubahan struktur dengan membentuk asam format, metanol, asam asetat, aseton, vanilin dan lain-lain, sedangkan bagian lainnya mengalami kondensasi (Judoamidjojo et al., 1989).

Menurut Badan Penelitian Kehutanan Indonesia (1997), lignin adalah polimer alami yang terdiri dari molekul fenil propana yang terdapat di dalam dinding sel dan di daerah antar sel (atau lamela tengah) serta menyebabkan kayu menjadi keras dan kaku sehingga mampu menahan tekanan mekanis yang besar. Kadar lignin dalam kayu ada diantara 18-33%. Pada kayu daun lebar kadar lignin berkisar 18-33% sedangkan pada kayu daun jarum berkisar 28-32%. Rahmawati(1999) menyatakan kadar lignin pada kayu daun jarum bervariasi antara 26-34% dan pada kayu daun lebar antara 23-30%.

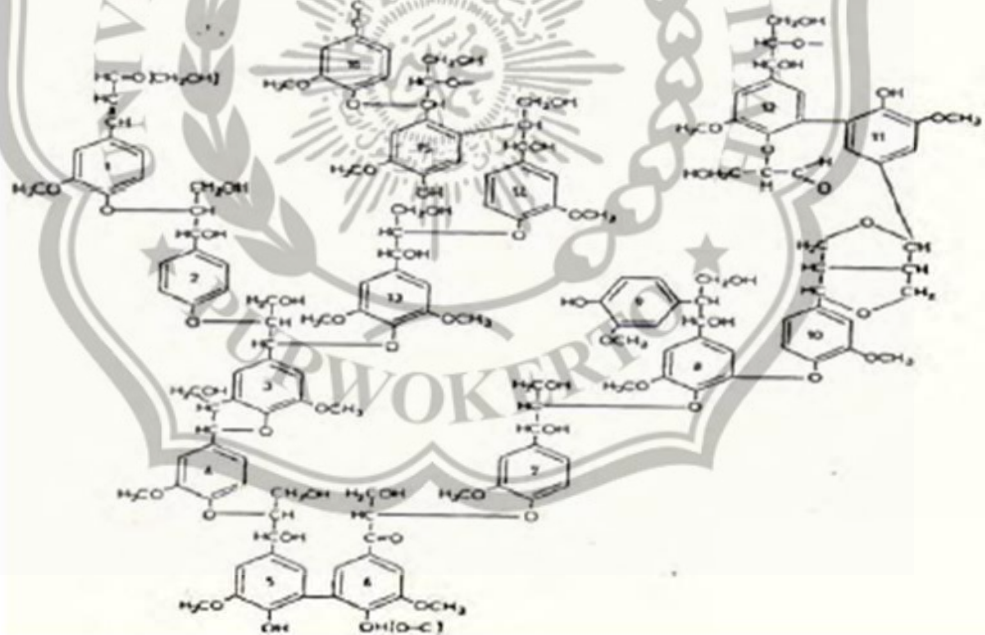
Jumlah lignin yang terdapat di dalam tumbuhan yang berbeda sangat bervariasi. Distribusi lignin di dalam dinding sel dan kandungan lignin bagian pohon yang berbeda tidak sama. Sebagai contoh kandungan lignin yang tinggi adalah khas untuk bagian batang yang paling rendah, paling tinggi dan paling dalam, untuk cabang kayu lunak, kulit, dan kayu tekan. Dalam kebanyakan penggunaan kayu, lignin digunakan sebagai bagian integral kayu. Hanya dalam pembuatan pulp dan pengelantangan, lignin dilepaskan dari kayu dalam bentuk terdegradasi dan berubah (Fengel, 1995).

Fengel (1995) juga menyatakan bahwa p-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol merupakan senyawa induk (precursor) primer dan merupakan unit pembentuk semua lignin, dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.7 Unit-unit penyusun lignin: (1) p-koumaril alkohol, (2) koniferil alkohol, (3) sinapil alkohol (Achmadi, 1990).

Salah satu bentuk struktur kimia (rumus bangun) lignin dapat dilihat pada Gambar 2.8 (Achmadi, 1990).



Gambar 2.8. Struktur kimia (rumus bangun) lignin yang terdiri dari 16 unit fenil Propana (Achmadi, 1990).

Menurut Damat (1989), tanaman jenis kayu maupun non kayu merupakan sumber utama lignin. Kandungan lignin daun jarum lebih besar dari pada kandungan lignin pada kayu daun lebar. Menurut Rahmawati (1999), kadar selulosa, hemiselulosa, lignin dan zat ekstraktif sangat bervariasi antara satu jenis kayu

dengan jenis kayu yang lain. Variasi tersebut juga terlihat dalam satu pohon pada lokasi yang berbeda. Kadar lignin dari beberapa bahan baku disajikan dalam Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Kadar lignin (metode klason) dari berbagai bahan baku

No.	Bahan Baku	Lignin (%)
1	Eceng Gondok (Serat)	15,90
2	Damen Giling	25,48
3	Bambu Beru	20,78
4	Pinus Merkusi	24,35
5	Eucalyptus	27,36

Sumber : Sugesty (1984)

Sjostrom (1995) menyatakan bahwa gugus-gugus fungsi sangat mempengaruhi reaktivitas lignin. Polimer lignin mengandung gugus-gugus metoksil, gugus hidroksil fenol, dan beberapa gugus aldehida ujung dalam rantai samping. Menurut Achmadi (1990), gugus fungsi yang sangat mempengaruhi reaktivitas lignin terdiri dari hidroksil fenolik, hidroksil benzilik, dan gugus karbonil. Frekuensinya beragam sesuai dengan lokasi morfologis dari lignin. Contoh keadaan gugus fungsi pada lignin dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Gugus-gugus fungsi lignin (setiap 100 unit C<sub>6</sub>C<sub>3</sub>)

Gugus	Lignin Kayu Lunak	Lignin Kayu Keras
Metoksil	92-97	139-158
Hidroksil fenol	15-30	10-15
Benzil alcohol	30-40	50-50
Karbonil	10-15	-

\*Kadar beragam bergantung pada asal lignin (misalnya dari lamella tengah atau dari dinding sekunder) (Achmadi, 1990).

Lignin merupakan komponen kimia yang menentukan morfologi spesifik dari jaringan tumbuhan tingkat tinggi. Tanaman primitif tanpa jaringan sel yang berdiferensiasi seperti fungi dan alga tidak mengandung lignin, karena kumpulan sel mereka tidak membutuhkan perlindungan (protective) dan kekuatan (supportive) yang diberikan oleh lignin. Lignin hanya dihasilkan oleh tanaman vascular, yang

mengembangkan jaringan yang mempunyai fungsi khusus sebagai transportasi cairan dan kekuatan mekanik (Rahmawati, 1999). Lignin dapat dibagi menjadi beberapa kelas menurut unsur-unsur strukturnya. Jenis lignin antara lain (Sjostrom, 1995) :

1. Lignin Guaisail yaitu lignin yang terdapat dalam hampir semua kayu lunak, sebagian besar merupakan produk polimerisasi dari koniferil alkohol.
2. Lignin guaisail-siringil yaitu lignin yang terdapat pada kayu keras yang merupakan kopolimer dari koniferil dan sinapil alkohol.
3. Lignin siringil dan p-hidroksifenil merupakan lignin yang tidak alami.

Menurut Sugesty et al (1986), lignin pada jenis gymnosperms terdiri dari unit guaiasil, lignin pada jenis angiosperms terdiri dari unit guaiasil dan siringil, sedangkan pada jenis rumput-rumputan terdiri dari unit guaiasil, siringil dan p-hidroksifenil.

- **Sifat lignin**

Secara fisis lignin berwujud amorf (tidak berbentuk), berwarna kuning cerah dengan bobot jenis berkisar antara 1,3-1,4 bergantung pada sumber ligninnya. Indeks refraksi lignin sebesar 1,6. Sifatnya yang amorf menyebabkan lignin sulit dianalisis dengan sinar-X. Lignin juga tidak larut dalam air, dalam larutan asam dan larutan hidrokarbon. Karena lignin tidak larut dalam asam sulfat 72%, maka sifat ini sering digunakan untuk uji kuantitatif lignin. Lignin tidak dapat mencair, tetapi akan melunak dan kemudian menjadi hangus bila dipanaskan. Lignin yang diperdagangkan larut dalam alkali encer dan dalam beberapa senyawa organik (Kirk dan Othmer, 1952).

Menurut Damris et al. (1999), lignin mempunyai kelarutan yang sangat rendah dalam kebanyakan pelarut dan sangat sedikit larut dalam air. Fengel (1995) menyatakan pelarut-pelarut yang cocok untuk lignin analitik yang diisolasi dengan pelarut-pelarut organik adalah dioksana, dimetilsulfoksida (DMSO), formamida, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofuran (THF), piridin, dikloroetana dan etilenaglikol-monoetiler (metil selosolv). Pelarut yang lain adalah asetil bromida dalam asam asetat dan heksa fluoropropanol. Lignin asam hampir tidak larut dalam

semua pelarut. Lignin alkali teknis dan lignin sulfonat umumnya larut dalam air, alkali encer, larutan garam dan buffer.

Titik didih lignin secara pasti tidak dapat ditentukan. Namun, pemanasan kayu secara bertahap dengan suhu tinggi dapat dilihat penguraian thermal dari komponen kayu. Hemiselulosa terurai pada suhu 200-260°C, selulosa pada suhu 240-350°C dan lignin terurai pada rentang temperatur yang lebih luas yaitu 280-500°C (Sjostrom, 1995).

Salah satu faktor yang mempengaruhi fungsi lignin adalah bobot molekul. Bobot molekul rata-rata lignin tidak seragam karena beragamnya proses pembuatan pulp, proses isolasi lignin, degradasi makromolekul selama isolasi, efek kondensasi terutama pada kondisi asam dan ketidakaturan sifat fisis lignin terlarut. Lignin umumnya tidak larut dalam pelarut sederhana, namun lignin alkali dan lignin sulfonat larut dalam air dan alkali encer. Lignin yang terlarut mempunyai distribusi bobot molekul yang bersifat ganda. Beberapa dari komponennya memiliki bobot molekul yang lebih tinggi. Lignin yang bobot molekulnya rendah, dalam larutan bobot molekulnya menjadi lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa lignin mempunyai berat molekul yang lebih tinggi ketika terlarut (Salminah, 2001).

Menurut Kirk dan Othmer (1952), lignin terdiri dari 61-65% karbon, 5-6,1% hidrogen dengan panas pembakarannya sebesar 11.300 Btu/lb (6.280 kal/gram). Jumlah gugus metoksil dalam lignin bergantung pada sumber lignin dan proses isolasi yang digunakan. Casey (1980) juga menyatakan bahwa selain mengandung karbon dan hidrogen, lignin juga mengandung gugus metoksil.

Karakteristik kimia lignin dapat diperoleh dengan analisis unsur dan penentuan gugus metoksil. Di samping itu, komponen-komponen non lignin diperhitungkan dengan cara penentuan abu dan polisakarida. Karakteristik analitik lebih lanjut adalah kandungan gugus fungsional lain (misalnya gugus fenolat dan hidroksil alifatik, gugus karbonil, karboksil) yang menunjukkan perubahan-perubahan struktur lignin yang disebabkan oleh prosedur isolasi atau perlakuan kimia (Meier et al., 1981 dalam Fengel, 1995).

- **Manfaat lignin**

Lignin dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar jika dibuat dalam jumlah besar dan dalam keadaan benar-benar kering. Lignin relatif lebih tinggi kandungan atom C dan H-nya, namun kandungan O-nya lebih rendah dibandingkan selulosa dan hemiselulosa, dan lignin sebagai bahan bakar lebih bernilai dibanding selulosa dan hemiselulosa karena nilai panas pembakarannya lebih besar (Judoamidjojo et al., 1989). Menurut Setiawan (2001), penggunaan lignin alkali adalah berdasarkan sifat-sifat kimia dan fisika dari lignin itu sendiri seperti dispersitas, daya rekat, stabilitas dan lainnya. Beberapa penggunaan lignin dan sifat produknya dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Penggunaan lignin dan sifat produknya

No.	Bidang penggunaan	Sifat Produknya
1	Bahan Pewarna	Dispersitas
2	Perekat Kayu	Daya rekat
3	Bahan Pengemulsi	Kestabilan emulsi
4	Dispersan bahan kimia pertanian	Dispersitas
5	Pengkondisian tanah	Daya rekat
6	Pengeboran sumur minyak	Dispersitas
7	Resin fenol formaldehida	Daya rekat

Sumber : Setiawan (2001).

Damris et al. (1999) juga menyatakan bahwa lignin dapat digunakan sebagai bahan bakar, produk polimer dan sumber bahan-bahan kimia berberat molekul rendah. Bahan-bahan kimia berberat molekul rendah yang dapat dihasilkan dari lignin adalah vanilin, aldehida, asam vanilat, fenol, asam karbonat, benzena dan sebagainya. Lignin juga merupakan bahan mentah yang sangat baik untuk pembuatan serat sintetik seperti nilon, bahan farmasi dan pewarna yang baik. Kemampuan lignin untuk meredam kekuatan mekanis yang dikenakan pada kayu, memungkinkan usaha pemanfaatan lignin sebagai bahan perekat (adhesive) dan bahan pengikat (binder) pada papan partikel (particle board) atau kayu lapis (plywood). Ketahanan terhadap perlakuan biokimia (fisiologis) dan perlakuan kimia di dalam batang melalui mekanisme enzimatik dan reaksi redoks memungkinkan lignin untuk diolah menjadi zat antioksidan (Rudatin, 1989).

Mengingat lignin memiliki banyak manfaat, maka lignin berpotensi besar jika diaplikasikan dalam berbagai industri.

## 2.4 Isolasi Lignin

Lignin merupakan komponen makro molekul kayu ketiga yang berikatan secara kovalen dengan selulosa dan hemiselulosa. Struktur molekul lignin terdiri atas sistem aromatik yang tersusun atas unit-unit fenil propana. Lignin dapat dibagi menjadi beberapa kelas menurut unsur-unsur strukturnya yaitu lignin guaiasil (terdapat pada kayu lunak sebagian besar merupakan produk polimerisasi dari koniferil alkohol), dan lignin guaiasil-siringil (khas kayu keras merupakan kopolimer dari koniferil alkohol dan sinapil alkohol) (Fengel dan Wegener, 1995).

Lignin umumnya tidak larut dalam pelarut sederhana, namun lignin alkali dan lignin sulfonat larut dalam air, alkali encer, larutan garam dan *buffer*. Terdapat beberapa metoda pengisolasian lignin dari serat TKKS, yaitu secara kimiawi dan enzimatik. Mengingat metoda isolasi lignin secara enzimatik mahal pada biaya produksi dan lamanya proses produksinya, maka metoda isolasi lignin secara kimiawi dipilih.

Isolasi lignin merupakan tahap pemisahan lignin. Pada prinsipnya yaitu diawali dengan proses pengendapan padatan. Menurut Damat (1989), pengendapan lignin dalam larutan sisa pemasak terjadi sebagai akibat terjadinya reaksi kondensasi pada unit-unit penyusun lignin (para-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol) yang semula larut akan terpolimerisasi dan membentuk molekul yang lebih besar.

Menurut Achmadi (1990), sifat-sifat lignin yang disebabkan oleh struktur molekul dan letaknya dalam dinding sel menyebabkan isolasi lignin dalam bentuk tak berubah, belum dapat dilakukan. Beberapa metode isolasi lignin diantaranya:

- 1). Metode Klason
- 2). Metode Björkman disebut juga “lignin kayu yang digiling” (Milled Wood Lignin / MWL)
- 3). Metode CEL, Cellulolytic Enzyme Lignin (Lignin Enzim Selulolitik)
- 4). Metode Isolasi Lignin Teknis, yaitu metode isolasi dari larutan sisa pemasak pulp (Guerra et al, 2006). Semua metode isolasi menunjukkan kekurangan,

baik secara mendasar mengubah struktur lignin asli maupun melepaskan bagian lignin yang nisbi tak berubah.

Menurut Rostika (2002), untuk mendapatkan lignin yang murni dan kandungan zat anorganik yang lebih sedikit diperlukan kondisi optimum pada saat pengasaman dan pemisahan lignin.

Menurut Setiawan dan Ruhyat (2001), isolasi lignin merupakan tahap pemisahan lignin. Proses pemisahan dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti pengasaman dan presipitasi dengan gas buang atau CO<sub>2</sub>, pengasaman dan presipitasi dengan limbah asam, ultrafiltrasi, penukaran ion, elektrodialisa, koagulasi dengan bahan kimia dan flokulasi dengan pemanasan. Menurut Sjostrom (1995), isolasi yang dilakukan pada pH rendah akan dihasilkan rendemen yang lebih tinggi, karena reaksi polimerisasi yang terjadi pada pH yang lebih rendah berlangsung lebih sempurna sehingga semakin banyak unit penyusun lignin yang semula larut mengalami polimerisasi lagi dan membentuk polimer lignin. Reaksi kondensasi akan meningkat dengan meningkatnya keasaman. Lignin hasil isolasi dengan menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HCl banyak mengandung asam asetat, asam laktat, asam format, dan asam-asam lainnya. Adanya ikatan lignin-karbohidrat memungkinkan terjadinya degradasi senyawa-senyawa karbohidrat selama isolasi berlangsung seperti pentosa dan asam-asam uronat menjadi furfural, heksosa menjadi hidroksi metal furfural dan asam format.

Proses isolasi lignin merupakan pemisahan lignin dari biomassa. Proses isolasi biomassa dapat dikelompokkan menjadi 4 kelompok, yaitu metode mekanis, metode kimia, metode mekanis/kimia, dan metode biologis.

#### **2.4.1 Metode Mekanis**

Proses isolasi lignin secara mekanis dilakukan dengan tenaga mekanis, misalnya dengan chipping, penggilingan atau grinding. Lignin yang diperoleh dengan proses ini biasanya disebut dengan Milled-Wood Lignin (MWL) (Rencoret *et al.*, 2014).

#### **2.4.2 Metode Kimia**

Metode kimia adalah isolasi lignin dengan menggunakan bahan kimia seperti asam, basa, larutan ionic, dan pelarut organik.

- a. **Hidrolisis asam lemah**, isolasi lignin dengan asam lemah biasanya menggunakan asam-asam organik seperti asam asetat, asam maleat, asam fumarik (Watkins *et al.*, 2015)
- b. **Hidrolisis asam kuat**, Isolasi lignin dengan asam kuat adalah isolasi lignin dengan menggunakan asam kuat seperti asam sulfat dan asam klorida (Median *et al.*, 2015)
- c. **Hidrolisis alkali**, Isolasi lignin dengan alkali dapat dilakukan dengan kalsium hidroksida maupun natrium hidroksida (Panthapulakkal and Said, 2013; Rambe *et al.*, 2013). Termasuk dalam hidrolisis alkali adalah isolasi dengan menggunakan amoniak, seperti *ammonia fibre explosion-method* (AFEX), *ammonia recycle percolation* (ARP) dan *soaking in aqueous ammonia* (SAA) (Kang *et al.*, 2012). Proses paling umum penggunaan alkali adalah proses delignifikasi pada pembuatan pulp. Proses ini dengan proses Kraft (proses sulfat). proses kraft menggunakan larutan NaOH dan NaS (natrium sulfida).
- d. **Pelarut organik (organosolv)**. Isolasi lignin dapat dilakukan dengan menggunakan pelarut organik. Pelarut organik yang sering dipakai adalah etanol, metanol, butanediol, acetone, dan etilen glikol (Zhang *et al.*, 2012; Shwata and Jha, 2015; Zhang *et al.*, 2015).
- e. **Oksidative delignification**. Proses isolasi lignin dapat dilakukan dengan senyawa pengoksidasi seperti hydrogen peroksida dan ozon (Sun *et al.*, 2000; Fang *et al.*, 2000). Proses isolasi lignin dapat menggunakan senyawa pengoksidasi cukup efektif karena dilakukan pada suhu rendah.
- f. **Larutan ionic**. Proses isolasi lignin dapat dilakukan dengan menggunakan larutan ionic seperti dioksan (1,4-dioxacyclohexane), 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate, dan 1-butylmethylimidazolium chloride (Shamsuri and Abdullah, 2010; Oghbaie *et al.*, 2014).

### 2.4.3 Metode Mekanis-Kimia

Metode Mekanis-Kimia adalah isolasi lignin dengan menggunakan gabungan antara metode mekanis dan metode kimia . solasi lignin yang dapat dikategorikan dalam metode mekanis dan kimia adalah *steam explosion* dan *CO2 explosion* (Ibrahim *et al.*, 2010)

### 2.4.4 Metode Biologis

Metode biologis adalah metode isolasi lignin dengan menggunakan mikroorganisme dan enzim. Proses ini memiliki keuntungan karena kebutuhan energy yang sangat rendah (Rencoret *et al.*, 2014). Lignin dari isolasi biologis dikenal dengan istilah *Cellulolytic Lignin*.

### 2.4.5 Metode Chesson Datta

Untuk mengetahui kadar selulosa, lignin dan selulosa dilakukan analisis dengan menggunakan metode Chesson-Datta [16]. 1 gram sampel kering (berat a) dicampur dengan *aquadest* (150 mL) dan dipanaskan pada temperatur 100 °C selama 1 jam. Kemudian campuran disaring dan dicuci dengan *aquadest* panas. Padatan dikeringkan dalam oven hingga beratnya konstan (berat b). Kemudian padatan dicampurkan dengan 150 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 N) dan dipanaskan pada suhu 100 °C selama 1 jam. Padatan disaring dan dicuci dengan akuades. Setelah itu padatan dikeringkan (berat c). Padatan yang sudah kering tersebut direndam dalam 10mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (72%) pada suhu ruang selama 4 jam. Setelah itu, 150 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 N) ditambahkan dalam campuran dan direfluks selama 1 jam. Kemudian padatan dicuci dengan 400 mL *aquadest* dan dipanaskan pada suhu 105 °C dalam oven. Pemanasan dilakukan hingga beratnya konstan (berat d). Setelah itu padatan dipanaskan hingga menjadi abu dan ditimbang beratnya (berat e). Persentase selulosa dan lignin dapat dihitung dengan Persamaan (1) dan Persamaan (2).

$$\% \text{ selulosa} = \frac{(d - c)}{a} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\% \text{ lignin} = \frac{(e - d)}{a} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

Lignin yang terdapat dalam biomassa dapat diperoleh dengan beberapa metode yaitu dengan proses konvensional dan non konvensional (organosolv). Permasalahan utama pada proses pembuatan lignin dengan metode konvensional adalah pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh sisa larutan pemasak (belerang dan klor), limbah cair yang dihasilkan, konsumsi energi yang tinggi dan rendemen yang rendah (Leatham dkk, 1990). Dengan demikian pemrosesan menggunakan metode konvensional bertentangan dengan tujuan utama yaitu untuk meminimalkan dampak negatif terhadap lingkungan serta meningkatkan nilai ekonomisnya. Oleh karena itu metode pengolahan non konvensional (organosolv) telah menjadi metode alternatif untuk mengurangi dampak pencemaran terhadap lingkungan.

Menurut Myerly, dkk. 1981, menyatakan bahwa pemanfaatan biomassa secara efisien dapat dilakukan dengan menerapkan konsep biomass refining yaitu pemrosesan dengan menggunakan pelarut organik (organosolv processes) dengan cara melakukan fraksinasi biomassa menjadi komponen-komponen penyusunnya yaitu hemiselulosa, selulosa dan lignin tanpa banyak merusak ataupun mengubahnya. Kelebihan dari organosolv dibandingkan dengan proses konvensional adalah :

1. Tidak menyebabkan timbulnya pencemaran gas-gas berbau.
2. Pelarut organik yang sudah dipakai dapat digunakan kembali setelah dilakukan pemurnian terlebih dahulu.
3. Proses dapat dilakukan dengan temperatur dan tekanan rendah.

## **2.5 Metanol**

Metanol juga dikenal sebagai metil alkohol, wood alcohol atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Ia merupakan bentuk alkohol paling sederhana. Pada "keadaan atmosfer" ia berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap, tidak berwarna, mudah terbakar, dan beracun dengan bau yang khas (berbau lebih ringan daripada etanol). Metanol digunakan sebagai bahan pendingin anti beku, pelarut, bahan bakar dan sebagai bahan additif bagi etanol industri. Metanol diproduksi secara alami oleh metabolisme anaerobik oleh bakteri. Hasil

proses tersebut adalah uap metanol (dalam jumlah kecil) di udara. Setelah beberapa hari, uap metanol tersebut akan teroksidasi oleh oksigen dengan bantuan sinar matahari menjadi karbon dioksida dan air.

Karena sifatnya yang beracun, metanol sering digunakan sebagai bahan additif bagi pembuatan alkohol untuk penggunaan industri. Penambahan "racun" ini akan menghindarkan industri dari pajak yang dapat dikenakan karena etanol merupakan bahan utama untuk minuman keras (minuman beralkohol). Metanol kadang juga disebut sebagai wood alcohol karena ia dahulu merupakan produk samping dari distilasi kayu. Saat ini metanol dihasilkan melalui proses multi tahap. Secara singkat, gas alam dan uap air dibakar dalam tungku untuk membentuk gas hidrogen dan karbon monoksida. Kemudian, gas hidrogen dan karbon monoksida ini bereaksi dalam tekanan tinggi dengan bantuan katalis untuk menghasilkan metanol. Tahap pembentukannya adalah endotermik dan tahap sintesisnya adalah eksotermik.

## **2.6 Pemanas Ultrasonik**

Ultrasonikasi merupakan teknik pemberian gelombang ultrasonik. Gelombang ultrasonikasi memiliki frekuensi melebihi batas pendengaran manusia, yaitu 20 kHz (Hapsari, 2009). Gelombang ultrasonik dapat didengar oleh dan digunakan sebagai alat komunikasi oleh beberapa jenis binatang, seperti anjing kelalawar dan lumba-lumba. Ultrasonikasi memanfaatkan efek kavitasasi yang terjadi ketika gelombang ultrasonik merambat di dalam cairan. Energi kavitasasi ini yang membuat ultrasonik dapat digunakan untuk ekstraksi (Wardiyanti, 2004).

Ultrasonik dapat menghasilkan efek sonokimia dan mechano acoustic karena fenomena kavitasasinya, yang mana terjadi perbedaan tekanan dalam larutannya. Efek mechano acoustic dapat meningkatkan mikrojet dari bubble collapse yang dihasilkan sehingga terjadi gangguan pada dinding sel dari lignoselulosa. Fenomena sonokimia dapat menghasilkan radikal bebas yang menyebabkan reaksi oksidasi menjadi lebih cepat pada suhu rendah dan juga serangan kimia pada komponen lignoselulosa. Efisiensi proses ekstraksi dapat meningkat dikarenakan meningkatnya penghilangan lignin dan konsentrasi larutan

alkali yang digunakan dapat diperkecil. Sehingga pengoptimalan proses ekstraksi dapat dilakukan dengan mengkombinasi metode alkali dengan ultrasonik.

Proses ekstraksi dengan suhu tinggi diketahui dapat mendegradasi komponen-komponen yang sensitif terhadap panas, oleh karena itu perlu dicari proses non thermal yang mampu meningkatkan efektifitas ekstraksi agar waktu yang dibutuhkan dalam proses ekstraksi tidak terlalu lama (Hayati et al., 2012). Salah satu metode untuk meningkatkan kapasitas dan efektifitas ekstraksi ada dengan menggunakan metode ekstraksi non thermal yaitu dengan sonikasi (Santos et al., 2009). Sonikasi merupakan suatu teknologi yang memanfaatkan gelombang ultrasonik (Sholihah, 2017). Ekstraksi yang dibantu oleh getaran ultrasonik merupakan salah satu alternatif metode ekstraksi yang dapat mengatasi keterbatasan yang dimiliki proses ekstraksi secara konvensional (proses thermal). Salah satunya yaitu ekstraksi sonikasi, yang merupakan ekstraksi menggunakan gelombang ultrasonik. Ekstraksi sonikasi dapat meningkatkan efektifitas ekstraksi senyawa alkaloid, flavonoid, dan polisakarida dari berbagai bagian tanaman. Proses sonikasi dimulai dari pembentukan gelombang ultrasonik oleh sumber getaran yang merambat dalam bentuk gelombang mekanik longitudinal dalam medium pelarut. Gelombang mekanik tersebut menyebabkan fenomena acoustic streaming yaitu gelombang mekanik yang dapat menipiskan lapisan dinding sel tongkol jagung (Yuliandari, 2017). Selain itu, medium air yang dirambati gelombang ultrasonik akan mengalami perapatan pada saat tekanan gelombang tinggi dan akan merenggang pada saat tekanan gelombang rendah diikuti pembentukan gelembung kavitasi yang semakin lama semakin membesar sampai akhirnya pecah. Gelembung yang pecah tersebut melepaskan energi besar yang menumbuk dinding hingga membesarkan diameter pori bahan yang menyebabkan difusi, sehingga membawa material yang ingin diekstrak ke dalam pelarut air yang digunakan. Proses ekstraksi sonikasi dipengaruhi beberapa faktor, antara lain:

1. Suhu dan waktu (Sholihah, 2017). Suhu pelarut memegang dua peranan penting dalam proses ekstraksi sonikasi. Di satu sisi, penggunaan suhu yang lebih tinggi dapat membantu memecah interaksi yang kuat antar molekul pelarut yang meliputi gaya Van Der Waals, ikatan hidrogen, dan daya tarik menarik dipol antara molekul pelarut hingga terbentuk

gelembung kavitasi dan juga akan meningkatkan kelarutan pada proses ekstraksi. Namun, di sisi lain penggunaan suhu yang lebih tinggi dapat mendekomposisi komponen yang sensitif terhadap panas seperti antosianin. Penggunaan suhu yang lebih rendah dapat menghasilkan pembentukan gelembung kavitasi yang lebih cepat dan menghasilkan ledakan gelembung yang lebih besar yang dapat menumbuk dinding sel.

2. Waktu sonikasi juga dapat mempengaruhi hasil ekstraksi. Semakin lama waktu yang digunakan dalam proses sonikasi, rendemen ekstraksi juga akan semakin meningkat, karena proses perpindahan komponen dari dalam sel ke pelarut (difusi) akan lebih sering terjadi. Faktor suhu dan waktu berperan sangat penting dalam proses ekstraksi sonikasi. Dalam proses ekstraksi sonikasi, terjadi interaksi antara suhu dan waktu. Jika suhu yang digunakan tinggi, maka waktu yang diperlukan dalam proses ekstraksi sonikasi tidak terlalu lama. Sebaliknya, jika suhu sedikit rendah maka pelarut akan membutuhkan waktu lebih lama untuk berdifusi. Suhu yang lebih tinggi dapat mempercepat proses ekstraksi. Oleh karena itu, diperlukan interaksi antara suhu dan waktu untuk menghasilkan kondisi ekstraksi sonikasi yang optimal. Dalam hal ini, penggunaan waktu sonikasi yang semakin lama menghasilkan rendemen ekstraksi yang lebih tinggi namun menyebabkan penurunan efisiensi proses ekstraksi. Energi yang dibutuhkan untuk proses sonikasi juga semakin besar, karena untuk menghasilkan gelombang ultrasonik dibutuhkan daya listrik yang tinggi (Sholihah, 2017).

Cara kerja metode ultrasonik dalam mengekstraksi yaitu dengan cara gelombang ultrasonik yang terbentuk dari pembangkitan ultrason secara lokal dari kavitasi mikro pada sekeliling bahan yang akan diekstraksi sehingga terjadi pemanasan pada bahan tersebut, sehingga melepaskan senyawa ekstrak. Terdapat efek ganda yang dihasilkan, yaitu pengacauan dinding sel sehingga membebaskan kandungan senyawa yang ada di dalamnya dan pemanasan lokal pada cairan dan meningkatkan difusi ekstrak. Energi kinetik dilewatkan keseluruh bagian cairan diikuti dengan munculnya gelembung kavitasi pada dinding atau permukaan

sehingga meningkatkan transfer massa antara permukaan padat-cair (Fanggidae, 2013).

## 2.7 Metode Factorial Design

Percobaan factorial adalah suatu percobaan yang terdiri dari 2 faktor atau lebih factor yang masing-masing factor terdiri atas 2 level/taraf atau lebih. Percobaan factorial dapat menggunakan rancangan acak lengkap, rancangan acak kelompok atau rancangan petak-petak terpisah sebagai rancangan lingkungannya. Percobaan factorial dapat menggunakan atau menguji 3 faktor yang disebut percobaan factorial 3 faktor. Percobaan factorial dapat pula didefinisikan sebagai suatu percobaan mengenai sekumpulan perlakuan yang terdiri atas semua kombinasi yang mungkin dari taraf beberapa factor. Sekumpulan kombinasi perlakuan tersebut dinyatakan dengan kata factorial.

Banyak eksperimen yang dilakukan dengan melibatkan dua atau lebih faktor. Dengan desain faktorial, maka setiap kemungkinan level kombinasi dari semua faktor akan diselidiki. Sebagai contoh, apabila terdapat a level dari faktor A dan b level dari faktor B, maka replikasi percobaan akan dilakukan untuk setiap kombinasi ab. Faktor yang dikombinasikan pada desain faktorial ini seringkali disebut crossed. Efek dari suatu faktor didefinisikan sebagai respons yang dihasilkan dari perubahan level faktor tersebut. Hal ini seringkali disebut sebagai efek utama karena mengacu pada faktor primer dari percobaan. Selain efek utama, terdapat pula efekinteraksi yaitu perbedaan antara efek satu faktor pada level yang berbeda dari faktor lain. Penggunaan desain faktorial dalam perancangan suatu eksperimen tentunya memiliki beberapa kelebihan maupun kekurangan. Berikut ini adalah beberapa hal yang menjadi dasar pertimbangan:

1. Kelebihan
  - a. Lebih efisien dalam menggunakan sumber-sumber yang ada.
  - b. Informasi yang diperoleh lebih komprehensif karena kita bisa mempelajari pengaruh utama dari interaksi.

- c. Hasil percobaan dapat diterapkan dalam suatu kondisi yang lebih luas karena kita mempelajari kombinasi dari berbagai factor.

## 2. Kekurangan

- a. Analisis statistika menjadi lebih kompleks.
- b. Terdapat kesulitan dalam menyediakan satuan percobaan yang relatif homogen.
- c. Pengaruh dari kombinasi perlakuan tertentu mungkin tidak berarti apaapa sehingga terjadi pemborosoan sumber daya yang ada.

Rancangan percobaan dengan desain faktorial ini pada umumnya mempunyai tiga tujuan utama yaitu:

1. Mengukur pengaruh variabel terhadap hasil.
2. Menentukan variabel yang paling berpengaruh terhadap hasil.
3. Mengukur interaksi antar-variabel terhadap hasil.

Selain pengaruh faktor utama, pengaruh interaksi antar faktor terhadap hasil percobaan merupakan suatu hal yang penting untuk ditinjau. Hal ini disebabkan oleh pengaruh suatu faktor terhadap hasil terkadang juga sangat dipengaruhi oleh jumlah atau ada tidaknya faktor lain.

Percobaan faktorial dapat terdiri atas dua faktor, tiga faktor, dan seterusnya, tergantung dari jumlah faktor yang dicobakan dan tingkat ketelitian yang diinginkan. Percobaan faktorial tiga faktor adalah suatu percobaan yang terdiri dari tiga faktor yang masing-masing faktor terdiri atas dua taraf atau lebih.

Tingkat ketelitian pada ketiga faktor tersebut dianggap sama. Rancangan faktorial bertujuan dan digunakan untuk mempelajari interaksi dari faktor yang dicobakan dalam mewujudkan suatu gejala atau respon dalam suatu peristiwa baik pengaruh utama maupun interaksi secara simultan dari faktor tersebut. Adanya interaksi ini merupakan kelebihan sekaligus sebagai cori dari percobaan faktorial dibanding percobaan satu faktor karena dimungkinkannya mengetahui 20 pengaruh interaksi dari faktor-faktor yang dicobakan. Interaksi adalah tanggap differensial (differensial response) terhadap sebuah kombinasi faktor dengan berbagai taraf faktor kedua dan faktor ketiga yang dilakukan secara seksama. Percobaan faktorial tiga faktor biasa digunakan jika tingkat ketelitian ketiga faktor dianggap sama, namun jika tingkat ketelitian diantara ketiga faktor berbeda maka dapat digunakan

rancangan petak-petak terpisah. Oleh sebab itu, percobaan faktorial tiga faktor dapat menggunakan rancangan lingkungan RAL, RAK, Split-Split plot Design.

Percobaan faktorial tiga faktor dengan rancangan dasar RAK adalah menggunakan rancangan acak kelompok sebagai rancangan lingkungannya, sedangkan faktor yang dicobakan terdiri dari dua faktor. Model yang digunakan pada percobaan faktorial tiga faktor dengan rancangan dasar RAK adalah :

$$Y_{ijk} = \mu + C_i + A_j + B_k + D_l + (AB)_{jk} + (AD)_{jl} + (BD)_{kl} + (ABD)_{jkl} + \epsilon_{ijkl}$$

Dimana :

$Y_{ijk}$  = nilai pengamatan pada baris ke- $i$ , kolom ke- $j$  yang mendapat perlakuan ke- $t$

$\mu$  = nilai rata-rata umum

$C_i$  = pengaruh kelompok ke- $i$

$A_j$  = pengaruh aditif taraf ke- $j$  dari faktor A

$B_k$  = pengaruh aditif taraf ke- $k$  dari faktor B

$(AB)_{jk}$  = pengaruh interaksi taraf ke- $j$  dari faktor A dan taraf ke- $k$  dari faktor B

$(AD)_{jl}$  = pengaruh interaksi taraf ke- $j$  dari faktor A dan taraf ke- $l$  dari faktor D

$(BD)_{kl}$  = pengaruh interaksi taraf ke- $j$  dari faktor A dan taraf ke- $l$  dari faktor D

$(ABD)_{jkl}$  = pengaruh interaksi taraf ke- $j$  dari faktor A dan taraf ke- $k$  dari faktor B dan taraf ke- $l$  dari faktor D

$\epsilon_{ijkl}$  = pengaruh galat dari suatu percobaan ke- $k$  yang memperoleh kombinasi perlakuan  $jkl$

(Slamet, 2019)

## 2.8 FT-IR (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

Spektroskopi FTIR (Fourier Transform Infrared) merupakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi Fourier untuk deteksi dan analisis hasil spektrumnya. Inti spektroskopi FTIR adalah interferometer Michelson yaitu alat untuk menganalisis frekuensi dalam sinyal gabungan. Spektrum inframerah tersebut dihasilkan dari penstransmian cahaya yang melewati sampel, pengukuran intensitas cahaya dengan detektor dan dibandingkan dengan intensitas tanpa sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrum inframerah yang diperoleh kemudian diplot sebagai intensitas fungsi energi, panjang gelombang ( $\mu\text{m}$ ) atau bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ). Pengujian dengan spektrofotometri FTIR ini bertujuan untuk menganalisis gugus fungsi yang terkandung dalam lignin hasil isolasi yang dilakukan.

Spektrofotometer inframerah merupakan salah satu teknik identifikasi struktur baik untuk senyawa organik maupun senyawa anorganik. Analisa ini merupakan metode semi empirik dimana kombinasi pita serapan yang khas dapat diperoleh untuk menentukan struktur senyawa yang terdapat pada suatu bahan (Sutiani, 1997). Menurut Mohsenin (1984), infra merah merupakan gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang diatas daerah sinar tampak yaitu pada 700-3000  $\mu\text{m}$ . Energi dari kebanyakan vibrasi molekul berhubungan dengan daerah inframerah. Vibrasi ini dapat dideteksi dan diukur pada spektrum inframerah bila vibrasinya menghasilkan perubahan momen dipol. Radiasi inframerah yang penting dalam penentuan struktur atau analisa gugus fungsi dan paling banyak digunakan untuk keperluan praktis adalah daerah inframerah sedang yaitu dengan bilangan gelombang antara 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ .

Menurut Hergert (1971), senyawa lignin secara umum diidentifikasi dengan munculnya beberapa gugus penyusun seperti serapan pada bilangan gelombang 3400-3450  $\text{cm}^{-1}$  untuk regang OH, 2820-2940  $\text{cm}^{-1}$  untuk regang C-H metil, 1600-1515  $\text{cm}^{-1}$  untuk cincin aromatik, 1460-1470  $\text{cm}^{-1}$  untuk regang C-H asimetri, 1330-1315  $\text{cm}^{-1}$  untuk regang cincin stringil, 1270-1280  $\text{cm}^{-1}$  untuk cincin guasil, 1030-1085  $\text{cm}^{-1}$  untuk regang eter dan 850-875  $\text{cm}^{-1}$  untuk C-H aromatik.

## 2.9 Penelitian Terdahulu

Penelitian tentang isolasi lignin sudah banyak dilakukan sebelumnya. Nurcahyo Iman Prakoso, dkk (2016), Penelitian ini dilakukan dengan bahan baku utamanya yaitu tandan kosong kelapa sawit dengan menggunakan pelarut etanol : air sebesar 1 : 1 dengan berat sampel yang digunakan yaitu 100 gram. Penelitian ditujukan untuk mengetahui kondisi optimum reaksi untuk menghasilkan rendemen terbaik. Dari semua perlakuan, didapatkan bahwa suhu reaksi, tekanan, konsentrasi NaOH, rasio serabut terhadap pelarut dan waktu reaksi optimum berturut-turut yaitu, 170 °C, 15 atm, 1% (b/v), 9% (b/v), dan reaksi dilakukan selama 5 jam dengan yield lignin 14,1 %.

Penelitian mengenai isolasi lignin juga dilakukan oleh Hotni Lamtiar, dkk. 2015 yang melakukan isolasi lignin dari jerami padi. Penelitian dilakukan dengan variasi konsentrasi NaOH dan menggunakan pelarut n-hexane. Rendemen yang diperoleh pada NaOH 8 % sebanyak 14,94 gram. Namun pada pemasakan dengan konsentrasi NaOH 4 % dan 6 % terjadi penurunan kadar lignin Menurut hasil penelitiannya menyebutkan bahwa hasil rendemen lignin meningkat sesuai dengan penambahan katalis dan terdapat arah hubungan positif yang menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi basa (NaOH) yang digunakan, maka semakin besar kadar rendemen lignin yang didapat.

Penelitian isolasi lignin lainnya dilakukan oleh Anwar Ma'ruf, dkk. 2017 yang melakukan isolasi lignin dari sekam padi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui variabel dan kondisi proses yang paling berpengaruh dalam proses isolasi lignin pada suhu rendah (30°C) menggunakan alkaline hydrogen peroxide (AHP). Yield terbaik yaitu 1,57%. Karakteristik lignin yang diperoleh dianalisis dengan FT-IR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa faktor utama yang mempengaruhi proses isolasi adalah pH baik linier maupun kuadrat. Terdapat beberapa perbedaan karakteristik lignin sekam padi yang diisolasi pada suhu rendah dibandingkan dengan lignin sekam padi yang diisolasi pada suhu tinggi.

Penelitian lain juga dilakukan oleh Yohana Siregar, dkk. 2015 isolasi lignin dari jerami padi menggunakan pelarut metanol. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh konsentrasi pelarut dan lama pemasakan terhadap pencapaian lignin. Penelitian dilakukan dengan waktu memasak 60; 120; dan 180

menit, konsentrasi metanol 65; 75; 85; dan 95% w / w. Pada penelitian ini diperoleh rendemen lignin terbaik yaitu 13,6% yang diperoleh pada waktu pemasakan 120 menit dengan konsentrasi metanol 65% dan kadar lignin 20,5% b / b. Lignin dianalisis gugus fungsi dengan spektroskopi Fourier Transform Infra Red (FTIR).

