

**EKSTRAKSI LIGNIN DARI LINDI HITAM DELIGNIFIKASI ALKALI SERAT
BATANG AREN DAN KARAKTERISTIK SIFAT FISIK, KIMIA, DAN TERMAL**

FARDHATILLAH

M021201002



PROGRAM STUDI REKAYASA KEHUTANAN

FAKULTAS KEHUTANAN

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2024

**EKSTRAKSI LIGNIN DARI LINDI HITAM DELIGNIFIKASI ALKALI SERAT
BATANG AREN DAN KARAKTERISTIK SIFAT FISIK, KIMIA, DAN TERMAL**

FARDHATILLAH

M021201002

Skripsi

Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar Sarjana

Program Studi Rekayasa Kehutanan

pada

PROGRAM STUDI REKAYASA KEHUTANAN

DEPARTEMEN KEHUTANAN

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2024

SKRIPSI

**EKSTRAKSI LIGNIN DARI LINDI HITAM DELIGNIFIKASI ALKALI SERAT
BATANG AREN DAN KARAKTERISTIK SIFAT FISIK, KIMIA, DAN TERMAL****FARDHATILLAH**
M021201002

SKRIPSI,

Telah dipertahankan di depan Panitia Ujian yang dibentuk dalam
rangka penyelesaian Sarjana S-1 Rekayasa Kehutanan
pada 18 September 2024

dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Pada
Program Studi Rekayasa Kehutanan
Fakultas Kehutanan
Universitas Hasanuddin
Makassar

Mengetujui,

Pembimbing utama

Syahidah S.Hut., M.Si., Ph.D
NIP. 197008152005012001

Pembimbing Pendamping I

Dr. Andi Sri Rahayu Diza Lestari A, S.Hut., M.Si
NIP. 199012042024062001

Pembimbing Pendamping II

Prof. Dr. Widya Fatriasari
NIP. 197712082006042022

Mengetahui,

Ketua Program Studi Rekayasa Kehutanan

Dr. Ir. Siti Halimah Larekeng, S.P., M.P
NIP. 198202092015042002

PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA

Yang bertanda tangan dibawah ini :

Nama : Fardhatillah
Nim : M021201002
Program Studi : Rekayasa Kehutanan
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

"Ekstraksi Lignin dari Lindi Hitam Delignifikasi Alkali Serat Batang Aren dan Karakteristik Sifat Fisik, Kimia, dan Termal"

Adalah karya tulisan saya sendiri dan bukan merupakan pengambil alihan tulisan orang lain bahwa skripsi yang saya tulis ini benar benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 18 September 2024

Yang menyatakan,



Fardhatillah

ABSTRAK

Fardhatillah (M021201002). **Ekstraksi Ligni dari Lindi Hitam delignifikasi Alkali Serat Batang Aren dan karakteristik Sifat Fisik, Kimia, dan Termal** dibimbing oleh Syahidah, Andi Sri Rahayu Diza Lestari A, dan Widya Fatriasari.

Tanaman aren (*Arenga pinnata Merr.*), merupakan salah satu hasil hutan bukan kayu yang memiliki potensi komersial signifikan yang menghasilkan lignin. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengevaluasi karakteristik lignin yang diisolasi dari lindi hitam hasil delignifikasi *alkali* serat batang aren dengan presipitasi asam klorida. Hasil penelitian menunjukkan bahwa lignin yang diisolasi memiliki kemurnian sekitar 70%, dengan rendemen sebesar 15,61% dan berat molekul setara 947,42. Analisis FTIR mengidentifikasi keberadaan gugus fungsi spesifik seperti syringil, guaiasil, dan senyawa aromatik, yang mengindikasikan struktur khas lignin. Selain itu, analisis pyGCMS mengungkapkan bahwa rasio S/G lignin dari batang aren lebih tinggi dibandingkan lignin komersial. Hasil ini diperkuat oleh analisis termal yang menunjukkan nilai Tg lignin aren mencapai 225,55 °C, menandakan stabilitas termal yang baik.

Kata Kunci : *Arenga pinnata*; delignifikasi *alkali*; lignin; sifat termal-kimia; presipitasi asam

ABSTRACT

*Fardhatillah (M021201002). **Extraction of Ligni from Black Leachate Alkaline delignification of Aren Stem Fiber and Characterization of the Physical, Chemical, and Thermal Properties** supervised by Syahidah, Andi Sri Rahayu Diza Lestari A, and Widya Fatriasari.*

Areca palm (Arenga pinnata Merr.), is one of the non-timber forest products that has significant commercial potential that produces lignin. The objective of this study was to evaluate the characteristics of lignin isolated from black liquor resulting from alkaline delignification of aren stem fibers by hydrochloric acid precipitation. The results showed that the isolated lignin had a purity of about 70%, with a yield of 15,61% and an equivalent molecular weight of 947,42. FTIR analysis identified the presence of specific functional groups such as syringil, guaiacil, and aromatic compounds, indicating the typical structure of lignin. In addition, pyGCMS analysis revealed that the S/G ratio of lignin from palm stems was higher than that of commercial lignin. These results were reinforced by thermal analysis that showed the Tg value of aren palm lignin reached 225,55 °C, indicating good thermal stability.

Keywords: Arenga pinnata; acid precipitation; alkaline delignification; lignin; thermal-chemical properties.

KATA PENGANTAR

Puji syukur senantiasa penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala karunia, limpahan rahmat, berkah, kesehatan, maupun kekuatan dari sisi-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Ekstraksi Lignin dari Lindi Hitam Delignifikasi Alkali Serat Batang Aren dan Karakteristik Sifat Fisik, Kimia, dan Termal”. Sebagai salah satu persyaratan untuk memperoleh gelar sarjana (S1) di Program Studi Rekayasa Kehutanan, Fakultas Kehutanan Universitas Hasanuddin. Shalawat serta salam senantiasa tercurahkan kepada junjungan penulis, Baginda Rasulullah Muhammad SAW yang diutus sebagai rahmat bagi seluruh alam.

Ucapan terima kasih yang sedalam-dalamnya penulis persembahkan kepada Ayahanda **Fatwa** dan Ibunda tercinta **Hasni** yang senantiasa mendoakan, menemani, memberi perhatian, kasih sayang, nasihat, serta mendidik dan membesarkan penulis. Ucapan terima kasih juga ditujukan kepada saudara saya **Febryanti Eka Sari** dan **Nursal Fani** atas dukungannya selama ini. Semoga di hari esok, penulis kelak menjadi anak yang membanggakan dan berguna untuk keluarga tercinta.

Penulis menyadari dalam penulisan skripsi ini, berbagai pihak telah banyak memberikan dorongan, bantuan, serta masukan sehingga dalam kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih dengan rasa se hormat-hormatnya kepada:

1. Ibu **Syahidah S.Hut., M.Si., Ph.D.** dan ibu **Dr. Andi Sri Rahayu Diza Iestari A, S.Hut., M.Si.** selaku dosen pembimbing yang dengan tulus, ikhlas, dan sabar dalam memberikan bimbingan, arahan, dan meluangkann waktunya dalam mendukung pelaksanaan dan penulisan skripsi. Ibu **Sahriyanti Saad, S.Hut., M.Si., Ph.D.** dan Bapak **Iswanto, S. Hut., M.Si.** selaku dosen penguji yang telah memberikan saran masukan untuk perbaikan skripsi ini.
2. Ibu **Prof. Dr. Widya Fatriasari** juga selaku dosen pembimbing di Pusat Riset Biomassa dan Bioproduk (BRIN) yang dengan ikhlas membantu dalam proses pelaksanaan penelitian, memberikan saran dalam penulisan skripsi, serta telah memberikan fasilitas dan izin kepada penulis untuk melakukan penelitian.
3. Ketua Program Studi Rekayasa Kehutanan ibu **Dr. Siti Halimah Larekeng, S.P., M.P.** serta Bapak/Ibu Dosen dan seluruh **Staf Administrasi Fakultas Kehutanan** atas bantuannya.
4. “Tim Nobel” **Rifka Zhafira** dan **Rezki Arif Pratama** selaku partner perjalanan penulis selama perkuliahan, penelitian, dan penulisan skripsi. Penulis sangat beruntung atas kehadiran mereka yang telah sabar menemani dalam suka dan duka penulis.
5. “Tim dawai” **Firmansyah** dan **Jusniar** yang telah menemani dan membantu penulis dalam menyelesaikan penulisan skripsi.
6. Riset asisten tempat penulis melakukan penelitian yaitu bang **Rasyid**, mas **Eko**, teh **Rima**, dan teh **Erika** yang telah menemani dan membantu penulis dalam menyelesaikan penelitian, serta memberikan masukan dalam penulisan skripsi.

7. Keluarga besar **Rekayasa Kehutanan 2020** untuk segala bantuan dan motivasi selama perkuliahan.
8. Sahabat penulis **Nurul Trisfani**, dan **Mutiara Gunawan** yang telah mendengarkan dan bersabar dalam menghadapi keluh kesah penulis.
9. **Sarwan** seseorang yang selalu menemani penulis dari awal perkuliahan. Terima kasih telah menjadi sosok rumah bagi penulis, dan berkontribusi banyak dalam penulisan skripsi ini, meluangkan waktu, pikiran, dan materi. Selalu menjadi pendengar yang baik, menghibur, penasehat yang baik, dan senantiasa memberikan cinta serta semangat untuk pantang menyerah kepada penulis. Terima kasih telah menjadi bagian perjalanan penulis hingga penyusunan skripsi ini.
10. Seluruh pihak yang secara langsung maupun tidak langsung telah membantu penulis dalam proses penelitian dan penulisan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih banyak terdapat kekurangan, sehingga penulis menerima segala saran dan kritikan dari pembaca yang sifatnya membangun. Akhir kata, semoga hasil penelitian ini dapat memberi manfaat dan pengetahuan bagi kita semua.

Makassar, 18 September 2024

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN SAMPUL	
LEMBAR PENGESAHAN	Error! Bookmark not defined.
PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI.....	iii
DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA.....	Error! Bookmark not defined.
ABSTRAK.....	iv
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI.....	ix
BAB I. PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Landasan Teori	2
BAB II. METODE PENELITIAN.....	5
2.1 Waktu dan Tempat Penelitian	5
2.2 Alat dan Bahan Penelitian	5
2.3 Alur Penelitian.....	6
2.4 Prosedur Penelitian	6
2.4.1 <i>Pulping</i> Serat Aren	6
2.4.2 Preparasi dan Isolasi Sampel Lignin aren	7
2.4.3 Karakteristik Lignin Aren	7
2.4.3.1 Penentuan Kadar Air Lignin	7
2.4.3.3 Analisis Kadar Kemurnian Lignin	8
2.4.3.5 Kadar Metoksil	8
2.4.3.6 Analisis Kelarutan lignin	9
2.4.3.7 Analisis Phenolic Hydroxyl Group	9
2.4.3.8 Penentuan monomer lignin dengan Py-GCMS.....	9
2.4.3.10 Karakterisasi Morfologi dan Analisis Unsur.....	10
2.4.3.11 Analisis Differential Scanning Colorimetry (DSC)	10
2.4.3.12 Analisis Thermogravimetric (TGA)	10
2.5 Analisis Data.....	11
BAB III. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	12
3.1 Karakteristik Lignin dari Serat Batang Aren.....	12

3.2	Analisis Kelarutan Lignin Serat Batang Aren	14
3.3	Analisis py-GCMS Lignin Batang Aren	15
3.4	Analisis Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FT-IR).....	16
3.5	Elemen dan Morfologi Karakteristik Lignin	18
3.6	Analisis <i>Thermal</i> Menggunakan <i>Thermogravimetric</i> (TGA)	19
3.7	Analisis <i>Thermal</i> Menggunakan <i>Differential Scanning Colorimetry</i> (DSC)21	
BAB IV. KESIMPULAN.....		23
4.1	Kesimpulan	23
DAFTAR PUSTAKA.....		24
LAMPIRAN		30

DAFTAR TABEL

No. Urut	Halaman
1. Rendemen dan kemurnian isolat lignin dari serat batang aren	12
2. Proporsi jenis monomer dari lignin <i>alkali</i> batang aren yang diisolasi	16
3. Interpretasi serapan FT-IR lignin yang diisolasi dari lindi hitam dan lignin komersial.....	17
4. Elemen komponen kimia menggunakan FE-SEM EDS.....	19
5. Perbandingan kehilangan massa selama pemanasan lignin dari batang aren dan lignin komersial	20

DAFTAR GAMBAR

No. Urut	Halaman
1. Tiga prekursor utama lignin dan strukturnya yang sesuai dalam polimer lignin	3
2. Alur operasional penelitian	6
3. Kelarutan lignin	14
4. Spektrum FTIR dari lignin batang aren dan lignin komersial	17
5. Analisis FSEM-EDS pada lignin yang diisolasi	18
6. Kurva TGA dan DTG pada lignin batang aren dan lignin komersial	20
7. Kurva DSC lignin batang aren dan lignin komersial	21

DAFTAR LAMPIRAN

No. Urut	Halaman
1. Komponen kimia serat batang aren	31
2. Hasil Py-GCMS	32
3. Dokumentasi Proses Ekstraksi dan Isolasi	34
4. Pengujian Karakteristik Lignin	35
5. Curriculum Vitae	36

BAB I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Tanaman Aren (*Arenga pinnata*) merupakan salah satu tanaman yang memiliki nilai fungsi ekologis yang tinggi dan mudah dibudidayakan untuk mendukung perekonomian masyarakat (Webliana & Rini, 2020). Indonesia memiliki luas areal tanaman aren sekitar 61.924 ha yang tersebar pada 26 propinsi. Area tanaman aren rata-rata bertambah 2,0% dengan laju pertumbuhan produksi 1,29% per tahun. Produk utama yang diharapkan dari aren adalah nira yang disadap dari mayang dengan produktivitas antara 8-22 liter/pohon/hari dan merupakan bahan baku gula aren. Namun demikian, bagian tanaman aren mulai dilirik, karena juga memiliki potensi nilai tambah ekonomi. Seluruh bagian tanaman ini dapat dimanfaatkan mulai nira yang dapat diolah menjadi gula, batangnya yang dapat diolah menjadi tepung aren, buah yang belum matang diolah menjadi kolang-kaling, daun diolah menjadi atap, serta lindi hitamnya yang dapat dimanfaatkan sebagai perekat (Barlina et al., 2020).

Lindi hitam (*Black Liquor*) adalah sisa cairan pemasak yang dihasilkan dari proses pembuatan pulp yang telah berubah sifat kimianya maupun warna yang keluar dari digester. Proses pemasakan tersebut dapat terjadi melalui berbagai macam proses, seperti kraft, sulfit, organosolv, dan soda proses (*alkali*) (Liao et al., 2020). Untuk mengubah kayu menjadi pulp dengan cara memisahkan lignin dan hemiselulosa dari selulosa menggunakan pretreatment *alkali*. Beberapa contoh *alkali* seperti, natrium hidroksida (NaOH) telah terbukti efektif pada banyak bahan baku biomassa (Zhang, 2012). NaOH merupakan basa kuat yang sangat efektif dalam memutus ikatan antara lignin dan selulosa dalam rantai lignoselulosa. Hal ini memungkinkan lignin dilarutkan dalam larutan *alkali*, sehingga mudah dipisahkan dari serat selulosa. NaOH berperan sebagai agen delignifikasi yang dapat mendegradasi struktur lignin, dan memisahkan sebagian lignin dan hemiselulosa (Veptiyan et al., 2019).

Lindi hitam mengandung beberapa senyawa kimia seperti lignin, produk-produk degradasi karbohidrat, resin dan asam-asam lemak (Maulana et al., 2018). Lindi hitam biasanya hanya dibuang begitu saja dan berpotensi untuk merusak lingkungan. Padahal, lindi hitam mengandung lignin sebesar 25-35% berdasarkan persentase berat kering (Hubbe et al., 2019) dan berpotensi untuk digunakan sebagai bahan perekat alami. Potensi ini berasal dari kandungan lignin yang terdapat di dalamnya. Lignin adalah polimer kompleks yang memiliki sifat pengikat, sehingga bisa dimanfaatkan sebagai bahan perekat dalam berbagai aplikasi. Lignin berasal dari berbagai sumber, termasuk limbah pertanian, biomassa dan residu kayu, hasil samping industri pulp dan kertas, dan industri *biorefinery* lainnya (Ridho et al., 2022). Berbagai bioproduk yang dapat dikonversi dari lignin antara lain adalah perekat sebagai perekat kayu lapis, lignosulfonat, biosurfaktan, serat

karbon, aditif tahan api, hidrogel, kemasan aktif, dan material penjerap limbah (Falah et al., 2022).

Lignin memiliki sifat aktif seperti antioksidan dan antimikroba (Hidayati et al., 2023). Penggunaan lignin sebagai bahan alternatif dalam berbagai industri disebabkan oleh sifatnya sebagai polimer aromatik dengan struktur yang sangat kompleks dan bervariasi. Sifat lignin yang bervariasi dipengaruhi oleh bahan baku, metode ekstraksi, dan metode isolasi yang digunakan, sehingga lignin yang didapatkan memiliki struktur kimia, fungsionalisasi, sifat fisik dan kimia, serta berat molekul yang berbeda (Isaac et al., 2019). Isolasi lignin dapat dilakukan dengan metode presipitasi. Pada metode ini, lignin yang larut dalam lindi hitam diendapkan dengan menambahkan asam tanpa adanya kondisi proses suhu dan waktu, melainkan hanya penyesuaian kondisi pH. Dengan kehadiran asam, ion hidrogen (H^+) pada lindi menjadi meningkat, sehingga gugus fenolik lignin yang terionisasi pada lindi hitam akan mengalami protonisasi dan terjadi gaya tarik menarik antara molekul lignin dengan ion hidrogen (H^+) dari larutan asam. Akibatnya, lignin mulai menggumpal dan terkoagulasi membentuk partikel yang lebih besar, sehingga menyebabkan lignin menjadi mengendap (Zhu, 2015). Metode yang tepat untuk isolasi lignin akan memaksimalkan potensi penggunaannya untuk dikembangkan sebagai *packaging* khususnya dalam industri biokomposit.

Pemanfaatan lignin sebagai bahan baku *packaging* telah menarik banyak perhatian, hal ini disebabkan karena lignin memiliki sifat multifungsi yakni sebagai antioksidan, UV *Protection* serta anti mikroba (Zadeh et al., 2018). Pemanfaatan lignin ini juga dapat memberikan nilai tambah bagi industri aren yang selama ini lebih fokus pada produksi gula aren. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian untuk mengevaluasi karakteristik lignin yang diisolasi dari lindi hitam hasil delignifikasi *alkali* serat batang aren dengan presipitasi asam klorida.

1.2 Landasan Teori

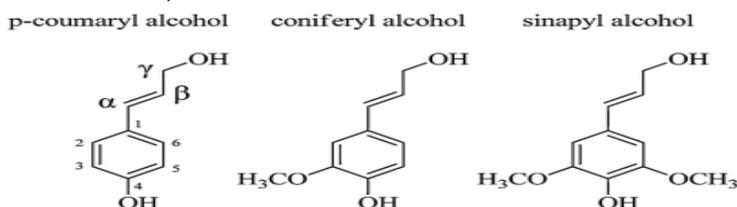
Tanaman aren (*Arenga pinnata*) menjadi salah satu tanaman yang multiguna, seperti sebagai pembuatan gula merah, ijuk, tepung, dan daunnya dapat dijadikan atap. Namun demikian, selain niranya, bagian lain dari tanaman aren mulai dilirik, karena juga memiliki potensi nilai tambah ekonomi seperti pada komponen kimia aren berupa lignin yang pemanfaatannya masih terbatas (Nadiah, 2023). Secara umum kandungan lignin tanaman aren dari umur satu tahun, dua tahun dan tiga tahun mengalami kenaikan. Pada tanaman aren umur satu tahun rata-rata memiliki kandungan lignin sebesar 18,82%, pada umur dua tahun kandungan lignin tanaman aren rata-rata 21,09% dan pada umur tiga tahun kandungan lignin tanaman aren rata-rata adalah 23,70%. Hal ini menunjukkan bahwa kandungan lignin terbesar secara berurutan yaitu pada tanaman aren dengan umur tiga tahun, kemudian dua tahun dan terakhir satu tahun (Dewi et al., 2021).

Sumber utama lignin adalah proses ekstraksi dari kayu yang dapat dilakukan melalui proses delignifikasi. Proses delignifikasi adalah proses kimia untuk memisahkan lignin dan hemiselulosa dari selulosa (Trisanti et al., 2018). Lignin

merupakan komponen kimia dan karakteristik morfologi dari jaringan tumbuhan tinggi, terdapat dalam jaringan vaskuler yang khusus untuk pengangkutan cairan dan memberikan kekuatan mekanik sedemikian rupa sehingga tumbuhan tetap dapat berdiri kokoh. Lignin tergolong ke dalam senyawa yang sulit mengalami perombakan di alam karena tahan terhadap degradasi atau tidak terdegradasi dengan cepat di lingkungan (Aprilia Lestari & Bagus Priambodo, 2020).

Secara fisis lignin berbentuk amorf, berwarna kuning cerah dengan berat jenis berkisar antara 1,3-1,4 tergantung pada sumber ligninnya. Indeks refraksi lignin sebesar 1,6. Karena sifatnya yang amorf, lignin sulit dianalisa 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 hancur bila dipanaskan (Kirk, R.E. dan Othmer, D.F. 1952)

Lignin memiliki struktur aromatik kompleks, hasil polimerisasi radikal tiga monomer penyusun yaitu Syringyl (S), guaiacyl (G), dan *para*-hydroxyphenyl (H) (7,8). Yang saling berikatan dengan ikatan yang paling banyak adalah ikatan aril eter β -O-4. Proporsi unit monomer, variasi dan jumlah ikatan tersebut dalam polimer lignin sangat dipengaruhi oleh sumber lignin, proses ekstraksi, dan isolasi dari lignin (Falah et al., 2022). Lignin yang diperoleh dari lindi hitam hasil proses *pulping* kayu daun lebar relatif lebih beragam komposisinya yaitu terdiri dari lignin-S dan lignin-G dengan rasio tertentu, dibandingkan dengan lignin yang diperoleh dari lindi hitam hasil proses *pulping* kayu daun jarum yang relatif seragam yaitu lignin-S atau *syringil*. Lignin kayu daun lebar memiliki ikatan yang lebih linear dibandingkan dengan lignin kayu daun jarum karena adanya gugus metoksil tambahan pada cincin aromatik yang mencegah pembentukan ikatan 5-5 bifenil dan dibenzodioxin (Erfani Jaz,i et al., 2019).



Gambar 1. Tiga prekursor utama lignin dan strukturnya yang sesuai dalam polimer lignin (Laurichesse & Avérous, 2014)

Isolasi lignin adalah proses pemisahan senyawa bukan lignin (non lignin) dari lignin. Beberapa metode isolasi lignin diantaranya menggunakan larutan asam. Kadar lignin terlarut asam merupakan salah satu parameter sifat kimia lignin yang tidak hanya berkaitan dengan kadar lignin di dalam kayu atau non-kayu, tetapi juga diduga berkaitan dengan reaktivitas monomer penyusun lignin. Reaktivitas lignin dalam kayu dikarenakan proporsi tipe monomer penyusunnya. Hal ini karena adanya perbedaan reaktivitas antara unit siringil dibandingkan dengan guaiasil penyusun lignin (D. S. ;Isti. S. R. ;Nyoman. ;Rit. Nawawi, 2019).

Polimer senyawa lignin tidak dapat terdegradasi ke dalam monomernya, karena kesulitan mengalami perubahan bentuk ke dalam bentuk dasarnya. Ikatan arilalkil dan ikatan eter dalam lignin melindungi selulosa, sehingga bersifat tahan terhadap proses hidrolisa. Senyawa lignin dapat mengalami perubahan struktur pada suhu tinggi membentuk vanillin, metana, asam asetat dan asam format. Pada saat lignin mengalami kondensasi, Sebagian besar senyawa fenil propana dalam lignin akan terhubung dengan ikatan eter, sedangkan sisanya terhubung dengan ikatan karbon (Lempang, 2016).

Analisis kimia lignin terdiri atas gugus fungsi metoksil, dengan jumlah gugus fungsi metoksil tergantung pada asal lignin dan proses pengisolasiannya. Komposisi gugus fungsi metoksil pada kayu daun jarum pada kisaran 14–15%, sedangkan gugus fungsi metoksil pada kayu daun lebar sebesar 20–21% (Kusumo et al., 2020). Titik didih senyawa lignin tidak dapat diperoleh secara pasti, namun demikian dengan pemanasan kayu dengan degradasi termal komponen-komponen kayu dapat diamati sebagai perkiraan titik didih. Sebagai contoh, senyawa hemiselulosa terurai pada suhu 200-260 °C, sedangkan selulosa terurai pada suhu 240–3500 °C dan lignin terurai pada rentang temperatur yang lebih lebar pada kisaran 280–500 °C (Nawawi et al., 2018).

Gugus hidroksil pada semua jenis lignin memiliki peran penting yang berpotensi untuk dijadikan produk seperti biosurfaktan, agen mikroba, kemasan aktif dan superkapasitor. Poin penting dalam pemanfaatan lignin sebagai kemasan aktif adalah kemampuannya sebagai penangkal radikal bebas dan antimikroba (Solihat et al., 2021). Bioplastik merupakan salah satu material yang memiliki sifat *biodegradable*, *renewable*, dan *compostable*. Bioplastik biasanya dibuat dari berbagai sumberdaya alam baik pertanian maupun kehutanan, seperti ekstrak pati yang berasal dari jagung dan singkong, serat kapas dan rami, serta limbah pertanian seperti jerami. Bioplastik berbasis polimer dapat diklasifikasikan menjadi tiga kategori, yaitu bioplastik berbasis polimer alami yang dimodifikasi, polimer alami yang disintesis dari monomer alam, dan bioplastik dari limbah pengolahan bahan berlignoselulosa (Cinar et al., 2020). Bioplastik tidak hanya mencakup bahan baku berbasis biodegradable, tetapi juga material berbasis petrokimia dan material biopolimer lain yang memiliki sifat non-degradable (Xia et al., 2021). Material biopolimer yang sering digunakan sebagai komponen penyusun bioplastik adalah lignin, tetapi lignin tidak dapat berdiri sendiri untuk membentuk bioplastik. Penggunaan lignin sebagai material bioplastik dapat sebagai penguat (*reinforcement*) (Arrakhiz et al., 2012). Aplikasi lignin sebagai reinforcement dalam bioplastik umumnya dapat dibuat bersama dengan biopolimer lain seperti polyhydroxyalkanoate (PHA), pati, kitosan dan selulosa (Polman et al., 2021).

BAB II. METODE PENELITIAN

2.1 Waktu dan Tempat Penelitian

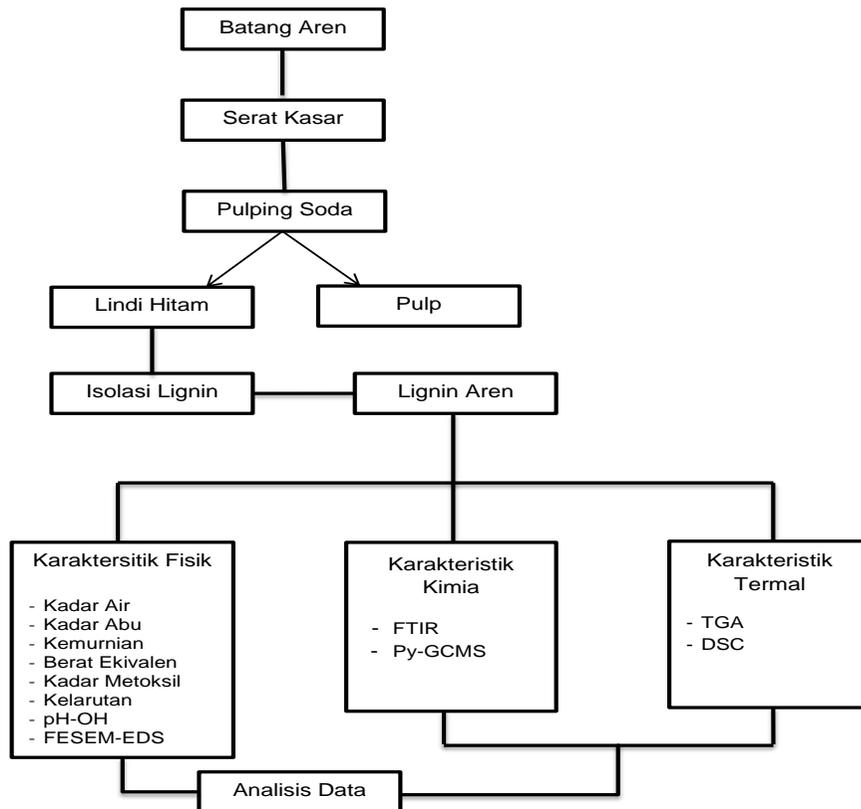
Penelitian ini dilaksanakan mulai dari Bulan Februari sampai dengan Bulan Agustus Tahun 2023. Lokasi pengambilan sampel serat batang aren yaitu di Hutan Pendidikan Universitas Hasanuddin pada blok pemanfaatan aren. Pembuatan dan pengujian dilakukan di Pusat Riset Biomassa dan Bioproduk BRIN, Cibinong Bogor.

2.2 Alat dan Bahan Penelitian

Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini yaitu labu ukur, tabung reaksi, spatula, *hot plate with magnetic stirrer*, *centrifuge*, pH meter, mikro pipet, cawan petri, cawan porselin, *mortar pestle*, pipet tetes, pompa *vacuum*, kain saring, buret dan statif, timbangan analitik, IG3, digester, oven, *furnace*, *autoclave*. peralatan kerja lainnya yang digunakan sesuai prosedur kerja penelitian, spektrofotometer UV-Vis, *Field Emission Scanning Electron (FE-SEM EDS)*, *Fourier Transform Infrared (FT-IR)*, *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, dan *Thermogravimetric (TGA)*.

Bahan-bahan yang digunakan adalah serat batang aren, natrium klorit (NaClO_2), Lignin komersial (*Sigma aldrich 370959-100G*), *aquades*, asam asetat (CH_3COOH), asam sulfat (H_2SO_4) (72%), asam klorida (HCl) (1M) dan 0,25 N, natrium hidroksida (NaOH) dengan konsentrasi 19,5%, 0,25 N dan 0,1 N, dan plastik tahan panas.

2.3 Alur Penelitian



Gambar 2. Alur operasional penelitian

2.4 Prosedur Penelitian

2.4.1 *Pulping* Serat Aren

Prosedur pembuatan pulp soda dikembangkan mengikuti metode yang telah dijelaskan sebelumnya dengan modifikasi (Yusron et al., 2022). Metode ini telah didaftarkan dalam paten Indonesia (P00202306935). Serat batang aren hasil pengayakan yang tertinggal di 60 mesh selanjutnya dijadikan material untuk proses *pulping* soda. 500 g (BKO) serat batang aren ditambahkan NaOH 19,5% sebagai larutan pemasak. Rasio antara serat dan bahan kimia pemasak adalah 1:20. Pemasakan berlangsung selama 1,5 jam dengan suhu 170°C pada tekanan 8 atm. Hasil penyaringan pertama lindi hitam dipisahkan sebelum pencucian, untuk selanjutnya dilakukan proses isolasi lignin yang dijelaskan pada sub bab **2.4.2**. Pulp kemudian dimasukkan dalam plastik tertutup dan disimpan pada chiller suhu 4 °C.

2.4.2 Preparasi dan Isolasi Sampel Lignin aren

Isolasi dilakukan tanpa pengenceran mengikuti metode yang dilaporkan oleh paten terdaftar Indonesia no. P00202306935 (Fatriasari et al., 2023). Sebanyak 1000 mL lindi hitam dimasukkan kedalam wadah plastik 5 L. Selanjutnya penambahan HCl 1 M hingga mencapai pH 2. Larutan sampel disimpan selama 24 jam di suhu ruang 24 °C agar lignin dapat mengendap dengan sempurna. Setelah itu, sampel didekantasi lalu dicuci dengan *aquades* sebanyak jumlah berat lindi dan jumlah penambahan HCl 1M yang dilakukan sebanyak 3x pengulangan. Endapan beserta sedikit larutan *dicentrifuge*, dan padatan lignin yang didapatkan dikeringkan dalam oven pada suhu 45 °C selama 24 jam. Selanjutnya lignin yang sudah kering dihaluskan dan dilakukan karakterisasi.

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{massa produk}}{\text{massa bahan baku}} \times 100 \quad (1)$$

2.4.3 Karakteristik Lignin Aren

2.4.3.1 Penentuan Kadar Air Lignin (TAPPI Test, 1997)

Penentuan kadar air lignin dilakukan dengan menyiapkan cawan petri dan dimasukkan kedalam oven pada suhu 105 °C selama 4 jam. Setelah itu, cawan petri dimasukkan kedalam desikator selama 15 menit. Lignin yang dihasilkan pada sampel *Arenga pinnata* ditimbang sebanyak 0,1 g dalam cawan petri. Sampel kemudian dimasukkan kedalam oven pada suhu 105 °C selama 24 jam. Setelah itu, dimasukkan kedalam desikator selama 15 menit dan ditimbang beratnya. Kadar air dalam sampel lignin dihitung dengan menggunakan rumus:

$$\text{Kadar air li gnin (\%)} = \frac{B-(C-A)}{B} \times 100 \quad (2)$$

Keterangan:

A = berat kering oven cawan (g);

B = berat sampel awal (g);

C = berat kering oven sampel dan cawan akhir (g).

2.4.3.2 Penentuan Kadar Abu Pada Lignin (TAPPI, 2002)

Cawan porselin dimasukkan kedalam oven 105 °C selama 4 jam dan dimasukkan kedalam desikator selama 15 menit, kemudian ditimbang beratnya. Masing-masing lignin yang dihasilkan pada sampel *Arenga pinnata* ditimbang sebanyak 0,5 g dalam cawan porselin. Sampel dimasukkan dalam tanur pada suhu 525 °C selama 6 jam. Setelah itu dimasukkan kedalam desikator selama 30 menit dan ditimbang. Kadar abu dalam sampel lignin dihitung dengan menggunakan rumus:

$$\text{Kadar abu lignin (\%)} = \frac{(C-A)}{B} \times 100\% \quad (3)$$

Keterangan:

A = berat kering oven cawan porselin kosong (g);

B = berat sampel tanpa kandungan air (g);
C = berat kering cawan porselin dan abu (g).

2.4.3.3 Analisis Kadar Kemurnian Lignin (Sluiter et al., 2012)

Gelas saring IG3 dimasukkan kedalam oven 105 °C selama 4 jam dan dimasukkan kedalam desikator selama 15 menit dan ditimbang. Lignin sebanyak 0,3 g ditimbang dalam vial kecil mulut lebar ±20 mL dan direaksikan dengan 3 mL H₂SO₄ 72% (b/b) selama 2 jam menggunakan magnetik stirer, setelah itu ditambahkan *aquades* hingga konsentrasi menjadi 4% (m/v). Botol duranyang berisi dipanaskan dalam *autoclave* pada suhu 121 °C selama 1 jam. Endapan *acid insoluble* lignin (AIL) disaring menggunakan gelas saring IG3 yang telah diketahui berat keringnya. Selanjutnya endapan pada gelas saring IG3 dikeringkan pada oven 105 °C selama 24 jam. Sampel dimasukkan dalam desikator selama 30 menit kemudian ditimbang berat keringnya. Residu dalam gelas saring IG3 dipindahkan dalam cawan porselin untuk perhitungan kadar abu lignin dan dilakukan pemanasan pada tanur suhu 525±25 °C selama 6 jam. Kadar lignin *acid insoluble* (ASL) diperoleh dari perhitungan sesuai persamaan sebagai berikut. :

$$\text{AIL (\%)} = \frac{((\text{berat kering oven IG3 dan AIL (g)} - \text{berat kering oven IG3 kosong (g)})}{(\text{berat sampel tanpa kandungan air (g)})} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{ASL (\%)} = \frac{((\text{UV abs}) \times (\text{volume filtrat}) \times (\text{banyaknya pengenceran (g)}))}{((e) \times (\text{berat sampel tanpa kandungan air}) \times (\text{panjang gelombang}))} \times 100\%$$

*AIR = *Acid Insoluble Residue*

2.4.3.4 Berat Ekuivalen (Santoso, 2003)

Berat ekuivalen lignin dihitung untuk memperkirakan berat molekul lignin. 0,1 g lignin dimasukkan ke dalam *erlenmeyer* 250 mL dengan 1 mL etanol. Campuran dibubuhi 0,2 g NaCl, kemudian ditambahkan 20 mL *aquades*. Larutan dititrasi dengan NaOH 0,1 N sampai pH 7,5. Persamaan di bawah ini dapat menghitung setara lignin (EW):

$$W = \frac{1000 \times \text{sampel g}}{\text{ml NaOH} \times N \text{ NaOH}} \quad (5)$$

2.4.3.5 Kadar Metoksil (Santoso et al., 1995)

Sampel lignin sebanyak 0,1 g dimasukkan ke dalam *erlenmeyer* 250 mL dengan 1 mL etanol, kemudian disuspensikan dalam 20 mL *aquades* yang mengandung 0,2 g NaCl. Kemudian dinetralkan dengan NaOH 0,1 N menggunakan indikator fenolftalein dan ditambahkan 5 mL NaOH 0,25 N, dihomogenkan, dan didiamkan selama 30 menit pada suhu ruang dalam keadaan tertutup aluminium foil. Setelah itu, disaring menggunakan kertas saring dan ditambahkan 5 mL HCl 0,25 N, kemudian dititrasi dengan NaOH 0,1 N sampai akhir perubahan warna yang persisten. Rumus berikut menentukan kandungan metoksil.

$$\text{Kadar metoksil (\%)} = \frac{\text{ml NaOH} \times \text{N NaOH} \times 3.1}{\text{Berat sampel (g)}} \quad (6)$$

$$3.1 = \text{Berat molekul metoksil} \times 100 \times (1 \text{ g} / 1000 \text{ mg})$$

2.4.3.6 Analisis Kelarutan lignin (Hermiati et al., 2017)

Analisis kelarutan lignin merujuk pada metode Hermiati et al. setiap sampel lignin ditimbang sebanyak 5 mg dalam tabung reaksi. Setelah itu, ditambahkan 5 mL campuran dioksan-*aquades* (9:1). Dengan perlakuan yang sama, lignin sebanyak 5 mg ditambahkan NaOH pH 12 sebanyak 5 mL. Larutan diencerkan hingga 50 kali dan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis panjang gelombang 200-400 nm.

2.4.3.7 Analisis *Phenolic Hydroxyl Group* (Serrano et al., 2018)

Sampel lignin sebanyak 20 mg dilarutkan dalam 10 mL dioksan dan 10 mL NaOHs, kemudian disaring dengan saringan 0.45 μm . Sebanyak 4 mL hasil larutan diencerkan dengan 50 mL NaOH hingga konsentrasi 0.08 g/L, lalu diukur absorbansinya pada spektrofotometer UV-Vis Shimadzu Uv – 1800 pada panjang gelombang 200-600 nm dengan larutan lignin dan *buffer* pH 6 sebagai blanko.

$$\text{Total kadar fenolik hidroksil (mmol/g)} = \{0,425 \times A_{300\text{nm}} (\text{NaOH}) + 0,182 \times A_{350\text{nm}} (\text{NaOH})\} \times a$$

Keterangan :

A = absorbansi

a = *correction term* = $1/(c.1).10/7$

c = lignin *solution concentration* (g/L)

2.4.3.8 Penentuan monomer lignin dengan Py-GCMS (Solihat et al., 2022)

Untuk menentukan kandungan unit *guaiacyl* (G) dan *syringyl* (S) dalam lignin, digunakan pirolisis-kromatografi gas-spektrometri massa (Py-GC/MS). Cawan ramah lingkungan SF PYI-EC50F dengan dinding kaca diisi dengan sampel lignin seberat 500-600 g. Sebuah pirolisis *multishot* (EGA/PY-3030D) digabungkan dengan kolom SH-Rxi-55il MS (ketebalan film 30 m \times 0,25 mm dengan ketebalan film 0,25 μm) dengan elektron 70 eV dengan menggunakan helium sebagai gas pembawa untuk mempirolisis bahan dalam *eco-cup* selama 0,1 menit pada suhu 500 °C. Laju aliran per kolom adalah 0,61 mL/menit pada tekanan 20,0 kPa (15,9 mL/menit). Selama 13 menit, suhu GC dinaikkan dari 50°C hingga 280 °C dengan laju 5 °C per menit, hingga mencapai suhu maksimum 280 °C. Waktu bias dan data spektral massa yang diperoleh dari program NIST Library 2017 digunakan untuk analisis komparatif. Rasio S/G ditentukan dengan menghitung rasio area puncak kromatogram dari produk pirolisis yang terkait dengan unit lignin S dan G.

2.4.3.9 Analisis *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FT-IR)* (Sameni et al., 2016)

Identifikasi gugus fungsi lignin dilakukan menggunakan *Perkin-Elmer Spectrum* FT-IR dengan metode Universal Attenuated Total Reflectance (UATR) dan direkam dengan rata-rata 32 scan pada resolusi 4 cm^{-1} dalam panjang gelombang mulai dari $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

2.4.3.10 Karakterisasi Morfologi dan Analisis Unsur

Analisis morfologi lignin dilakukan dengan FESEM *Thermo Scientific Quattro S completed with EDS Detector*. Analisis menggunakan FE-SEM EDS dilakukan untuk mengamati topografi dan morfologi lignin. Sampel lignin ditempatkan pada tabung karbon, kemudian mikrograf sampel direkam pada perbesaran 2500 kali di bawah vakum tinggi dan jarak kerja 11 mm dengan tegangan percepatan 5,0 kV.

2.4.3.11 Analisis *Differential Scanning Colorimetry (DSC)* (Ghozali et al., 2022)

Analisa DSC sampel lignin dilakukan dengan instrumen *PerkinElmer Differential Scanning Calorimeter (DSC 4000)*. Setiap sampel ($\pm 4\text{ mg}$) ditimbang ke dalam standar aluminium *pan* ($40\text{ }\mu\text{L}$) dan dipanaskan pada atmosfer nitrogen dengan laju alir 20 mL/menit . Sampel dipanaskan pada suhu 0 hingga $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan laju pemanasan $10\text{ }^{\circ}\text{C/menit}$. Nilai Tg_1 dan Tg_2 dihitung secara otomatis menggunakan *software DSC 4000 pyris 1 PerkinElmer*.

2.4.3.12 Analisis *Thermogravimetric (TGA)* (Solihat et al., 2022)

Sampel lignin sebanyak 4 mg ditimbang dalam wadah keramik standar dan ditempatkan dalam *PerkinElmer Thermogravimetric Analyzer (TGA 4000 PerkinElmer, Waltham, MA, USA)* dan dipanaskan pada suhu kamar ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) hingga $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan kecepatan $10\text{ }^{\circ}\text{C/menit}$. Pengujian dilakukan di bawah atmosfer argon dengan laju alir 20 mL/menit . Kurva penurunan berat terhadap suhu, dan residu $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ diperoleh dari hasil analisis menggunakan TGA.

2.5 Analisis Data

Semua eksperimen dilakukan dengan pendekatan kuantitatif dan kualitatif yang hasilnya dinyatakan sebagai rata-rata \pm SD. Spektra FT-IR, DSC, TGA dan kelarutan diolah dengan bantuan perangkat lunak origin.