

Ekstrak Kayu Jati sebagai Katalis Delignifikasi Pulping Soda (*Teak Extracts as a Delignification Catalyst of Soda Pulping*)

Deded S Nawawi, Suyono, Anjar A Widyorini

Departemen Hasil Hutan, Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor
Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680

Corresponding author: dsnawawi@ipb.ac.id (Deded S Nawawi)

Abstract

Teak wood (*Tectona grandis*) extracts which contain mainly 2-methylantraquinone (natural MAQ) was utilized as an aditif of modified soda pulping. Dissolution of lignin and polysaccharides during initial delignification stage of cooking at 120 °C for 60 min, were analyzed. The additions of extracts were 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20% of MAQ equivalent. Teak extracts play as a catalyst of delignification and polysaccharides stabilization, effectively. By addition of teak extract, the delignification selectivity during initial stage of soda pulping increased significantly, even; it was much more effective than that of commercial anthraquinone. Accordingly, teak extracts which consist of 2-methylantraquinone seems to be promising natural aditif for the alkaline pulping.

Key words: delignification, soda pulping, teak extract, tectoquinone

Pendahuluan

Industri pulp dan kertas masih menghadapi masalah antara lain belum optimalnya rendemen pulp, penggunaan bahan kimia yang masih tinggi, dan pencemaran lingkungan. Modifikasi proses pulping banyak dilakukan untuk meningkatkan performa proses, misalnya penambahan aditif pada proses pulping alkali untuk meningkatkan selektifitas delignifikasi dan rendemen (Alen 2000, Casey 1980).

Antrakuinon (AQ) efektif sebagai katalis pulping alkali bahan berlignoselulosa dan sudah digunakan di industri pulp dan kertas. Dalam pulping soda-AQ laju delignifikasi dan kekuatan fisik pulp yang dihasilkan meningkat seperti yang dihasilkan dari proses pulping kraft, diantaranya meningkatkan rendemen, menurunkan waktu pemasakan, bilangan kappa rendah, kecerahan pulp tinggi, dan konsumsi alkali rendah (Fengel &

Wegener 1984, Khristova & Karar 1998, Kristova *et al.* 1998). Kelebihan lain dari antrakuinon adalah hanya memerlukan penambahan dalam jumlah lebih kecil dibandingkan dengan bahan aditif pulping lainnya (mis. natrium borohidrida). Hal ini karena antrakuinon beraktivitas ganda sebagai penstabil polisakarida dan mempercepat proses delignifikasi (Francis *et al.* 2008, Alen 2000). Akan tetapi, penggunaan antrakuinon dalam pulping alkali akan meningkatkan biaya produksi pulp karena harganya yang mahal dan masih sulit didaur pakai.

Selain antrakuinon, 2-metilantrakuinon (MAQ) yang merupakan antrakuinon tersubstitusi diketahui memiliki sifat katalis yang sama dengan antrakuinon dalam pulping alkali (Bihani & Samuelson 1980). Sementara itu, struktur kimia 2-metilantrakuinon alami dapat dijumpai dalam zat ekstraktif jati (*T. grandis*) yang lebih dikenal sebagai *tectoquinone* (Ohi 2001). Berdasarkan hal tersebut, membuka

kemungkinan penggunaan zat ekstraktif kayu jati dengan kandungan utama 2-metilantrakuinon sebagai substitusi penggunaan antrakuinon komersial untuk aditif pulping alkali. Penelitian ini bertujuan untuk mengukur efektivitas 2-metilantrakuinon dalam ekstrak jati terhadap kelarutan lignin dan polisakarida kayu dalam tahap awal delignifikasi pulping soda.

Bahan dan Metode

Persiapan bahan

Bagian kayu teras jati dari Jawa Timur digunakan sebagai sumber 2-metilantrakuinon. Kayu sengon (*Paraserianthes falcataria*) dan pinus (*Pinus merkusii*) yang berasal dari Jawa Barat digunakan dalam pemasakan pulp. Semua sampel kayu disiapkan dalam bentuk partikel ukuran 40-60 mesh, yang dibuat dengan alat *willey mill* dan fraksinasi partikel kayu dengan *electric screener*. Untuk analisis komponen kimia sampel awal, sebelum analisis komponen kimia dilakukan ekstraksi etanol:benzena 1:2 selama 8 jam.

Isolasi ekstrak kayu jati

Isolasi ekstrak kayu jati dilakukan dengan metoda ekstraksi dengan alat sokhlet menggunakan pelarut campuran etanol dan toluena perbandingan masing-masing 1:1, 1:2, 1:3, dan toluena. Alat vakum evaporator berputar digunakan untuk pemisahan ekstrak dengan pelarut. Kadar ekstrak dihitung sebagai berat ekstrak dalam persen terhadap berat sampel kering. Kadar 2-metilantrakuinon diuji dengan Kromatografi Gas Pirolisis Spektrometer Massa (*Pyr-GC-MS*). Berdasarkan hasil pengujian ini diperoleh jenis pelarut atau campuran pelarut yang paling efektif untuk mengisolasi ekstrak dengan kadar 2-metilantrakuinon tertinggi

yang ditunjukkan dengan besarnya konsentrasi relatif terhadap komponen dalam ekstrak.

Efektivitas ekstrak sebagai aditif pulping soda

Pengujian efektivitas ekstrak kayu jati sebagai katalis delignifikasi pulping soda menggunakan ekstrak dengan kadar 2-methylantraquinon tertinggi hasil pengujian *Pyr-GC-MS*. Pengujian delignifikasi dilakukan pada tahap awal delignifikasi pulping soda pada suhu 120 °C selama 60 menit dalam alat *autoclave*. Serbuk kayu 40-60 mesh (5 g) dimasak dalam 100 ml larutan NaOH dengan alkali aktif 20%. Penambahan aditif ekstrak kayu jati setara kadar 2-metilantrakuinon 0,05; 0,10; 0,15; and 0,20%. Pulping soda tanpa perlakuan dan penambahan aditif antrakuinon komersial 0,10% digunakan sebagai kontrol. Residu pemasakan kemudian diuji kadar lignin klason, holoselulosa, dan α -selulosa tersisa.

Penentuan lignin Klason

Pengujian kelarutan lignin dilakukan sebagai pendekatan untuk mengetahui tingkat delignifikasi. Kelarutan lignin ditentukan sebagai perbedaan kadar lignin sampel kayu sebelum dan sesudah perlakuan. Pengukuran kadar lignin dilakukan dengan metode Klason. Serbuk kayu 500 mg dihidrolisis dengan 5 ml asam sulfat (H_2SO_4) 72% selama 3 jam pada suhu ruangan. Hidrolisis dilanjutkan pada konsentrasi asam sulfat 3% pada suhu 121 °C selama 30 menit dengan menggunakan *autoclave* (Dence 1992). Setelah penyaringan, residu dikeringkan dalam oven pengering pada suhu 103 ± 2 °C selama 12 jam. Lignin klason dinyatakan dalam persen terhadap berat awal serbuk kayu yang dianalisis.

Penentuan kadar holoselulosa

Stabilisasi polisakarida selama perlakuan diukur berdasarkan kelarutan holoselulosa, yang dihitung berdasarkan perbedaan kadar holoselulosa sebelum dan setelah pemasakan. Kadar holoselulosa ditentukan berdasarkan pada metode Browning (1967). Ke dalam 2,5 g serbuk kayu ditambahkan 80 ml air destilata, 1,0 g natrium klorit dan 0,5 ml asam asetat glasial. Sampel dipanaskan dengan *waterbath* pada suhu 70-80 °C. Setiap penambahan waktu reaksi selama 1 jam ditambahkan 1,0 g natrium klorit dan 0,5 ml asam asetat glasial sampai total waktu reaksi 5 jam dan sampel telah berwarna putih. Setelah penyaringan dan pembilasan dengan air destilata panas, sampel kemudian dibilas dengan 25 ml asam asetat 10%, lalu dicuci dengan air panas hingga bebas asam. Sampel dikeringkan pada suhu 103±2 °C selama 24 jam. Holoselulosa dinyatakan dalam persen terhadap bobot kering sampel.

Penentuan kadar α -selulosa

Kadar selulosa dinyatakan sebagai α -selulosa yang ditentukan dari holoselulosa. Holoselulosa (2 g) direaksikan dengan 10 ml NaOH 17,5% pada suhu 20 °C sambil diaduk. Pada setiap interval 5 menit ditambahkan lagi 5 ml NaOH 17,5% sebanyak tiga kali, dan dibiarkan selama 30 menit sehingga total menjadi 45 menit. Setelah itu, ditambahkan 33 ml air destilata dan diaduk, kemudian dibiarkan selama 1 jam. Sampel disaring dan dibilas dengan 100 ml larutan NaOH 8,3%. Sampel dicuci dengan air destilata, kemudian dibilas dengan 15 ml asam asetat 10%, lalu dicuci hingga bebas asam. Sampel dikeringkan dalam oven pada suhu 103±2 °C hingga beratnya konstan dan

ditimbang. Kadar α -selulosa dihitung berdasarkan bobot kering sampel.

Hasil dan Pembahasan

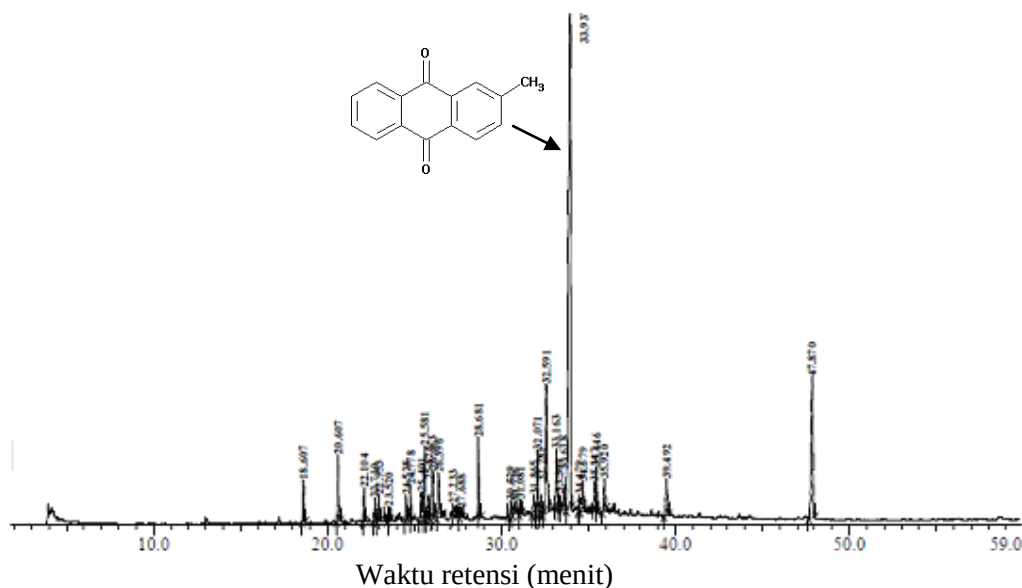
Kadar ekstrak dan 2-metil antrakuinon

Kadar ekstrak kayu jati yang berbeda dihasilkan dari campuran pelarut dengan kepolaran berbeda. Campuran pelarut toluena:etanol (3:1) menghasilkan kadar ekstrak tertinggi, dan lebih tinggi dibandingkan dengan kadar ekstrak menggunakan pelarut yang lebih polar (toluena:etanol, 1:1 dan 1:2) dan lebih non polar (pelarut toluena) (Tabel 1). Hal ini berkaitan dengan komposisi zat ekstraktif dalam kayu jati yang kemungkinan lebih didominasi oleh fraksi ekstraktif bersifat non polar. Kadar ekstrak kayu jati ini lebih tinggi dari yang dilaporkan Leyva *et al.* (1998) yang menggunakan ekstraksi bertingkat menggunakan pelarut toluena dilanjutkan dengan campuran toluena:etanol 1:1 (kadar ekstrak 6,7%), dan Lukmandaru (2009) yang menghasilkan kadar ekstrak 7,5% dengan pelarut etanol:benzena (1:2). Perbedaan ini bisa disebabkan oleh perbedaan tempat tumbuh, umur pohon, lokasi sampel kayu pada pohon (Sjostrom 1991).

Hasil pengujian *Pyr-GC-MS* (Gambar 1), ekstrak jati dengan pelarut toluena:etanol (2:1) mengandung kadar 2-metilantrakuinon alami (MAQ) tertinggi, sedangkan kadar terendah terdapat dalam ekstrak jati dengan pelarut toluena. Hal ini memperkuat hasil sebelumnya bahwa 2-metilantrakuinon dapat diekstraksi dengan pelarut cenderung non polar (Lukmandaru 2009, Ohi 2001).

Tabel 1 Kadar ekstrak dan 2-metilantrakuinon dalam kayu teras jati

Pelarut	Kadar ekstrak (%)	Kadar 2-metilantrakuinon dalam ekstrak (%)
Toluena	10,51	12,71
Toluena:etanol, 3:1	14,50	22,69
Toluena:etanol, 2:1	12,29	28,98
Toluena:etanol, 1:1	12,58	21,97



Gambar 1 Kromatogram *Pyr-GC-MS* ekstrak kayu jati dengan pelarut toluena:etanol 2:1.

Efektivitas ekstrak jati terhadap performa pulping soda

Aplikasi ekstrak jati sebagai aditif dalam proses pulping soda menggunakan ekstrak pelarut toluena:etanol (1:2) dengan kadar 2-metilantrakuinon tertinggi. Hal ini untuk mengeliminir pengaruh dari substansi lain dalam ekstrak.

Kelarutan lignin (*delignifikasi*)

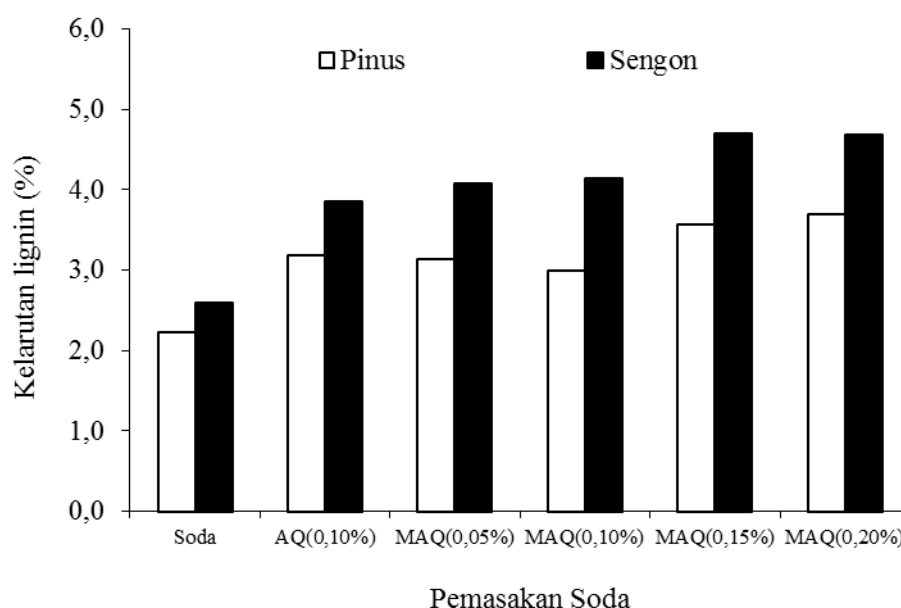
Dalam proses pulping, kadar dan reaktifitas lignin sangat berpengaruh terhadap laju *delignifikasi*. Penambahan bahan aditif, baik ekstrak jati maupun

antrakuinon, sebagai katalis dalam pulping soda mampu meningkatkan kelarutan lignin (Gambar 2). Penambahan ekstrak jati setara MAQ 0,05% terhadap bobot sampel yang dimasak, meningkatkan kelarutan lignin sebanding dengan penambahan aditif AQ 0,10%, khususnya untuk kayu sengon. Selain itu, MAQ alami ini sudah menunjukkan kinerja sebagai katalis yang diharapkan pada tahap awal *delignifikasi* pulping soda. Walaupun pada suhu relatif rendah (tahap awal *delignifikasi* dengan suhu dibawah 140 °C), kelarutan lignin masih didominasi tahap ekstraksi dengan selektifitas yang masih rendah (Sjostrom 1991, Alen 2000).

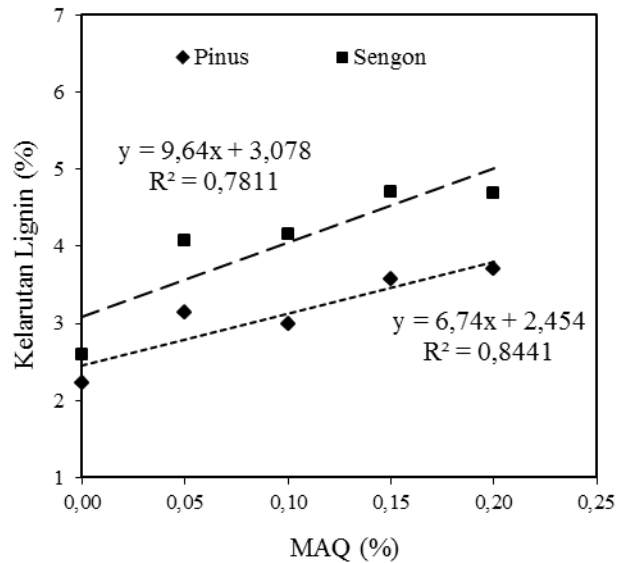
Berdasarkan hal itu, ekstrak jati dengan senyawa utama 2-metilantrakuinon efektif sebagai aditif pulping alkali; misalnya pulping soda. Bahkan pada pulping soda kayu *P. taeda*, ekstrak jati menunjukkan efektivitas katalis delignifikasi lebih tinggi dibandingkan dengan 2-metilantrakuinon komersial (Leyva *et al.* 1998), yang kemungkinan disebabkan terdapatnya substansi selain 2-metilantraquinon dalam ekstrak yang berperan serupa, misalnya antraquinon alami (Ohi 2001).

Tingginya kinerja MAQ dalam ekstrak jati dalam delignifikasi ditunjukkan oleh tingginya keterkaitan antara keduanya. Semakin tinggi penambahan aditif ekstrak jati, menghasilkan kelarutan lignin yang semakin tinggi secara linier (Gambar 3). Akan tetapi, efektivitas sebenarnya dari katalis pulping dapat diukur dari tingkat selektivitas delignifikasi.

Terlepas dari efektivitas kinerja dari ekstrak jati sebagai katalis, terdapat perbedaan tingkat delignifikasi kayu pinus dan kayu sengon. Perbedaan komposisi monomer penyusun lignin kayu daun jarum dan kayu daun lebar kemungkinan besar sebagai penyebab perbedaan reaktivitas diantara keduanya. Lignin kayu daun jarum terutama disusun oleh unit guaiasil, sedangkan lignin kayu daun lebar terdiri dari unit siringil dan guaiasil. Dalam suasana alkali, lignin siringil lebih reaktif dibandingkan dengan lignin guaiasil (Tsutsumi *et al.* 1995), sehingga dalam kondisi yang sama sangat mungkin kelarutan lignin kayu sengon lebih tinggi dibandingkan dengan lignin kayu pinus. Pada kayu daun lebar, perbandingan antara unit siringil dan guaiasil (nisbah S/G) yang tinggi berkorelasi dengan laju delignifikasi yang tinggi dan konsumsi bahan kimia pemasak yang lebih sedikit (Tomoda *et al.* 2009, Gonzales *et al.* 1999).



Gambar 2 Kelarutan lignin pada tahap awal delignifikasi pulping soda modifikasi.



Gambar 3 Korelasi antara penambahan aditif MAQ alami dengan kelarutan lignin pada tahap delignifikasi awal pulping soda.

Kelarutan polisakarida kayu

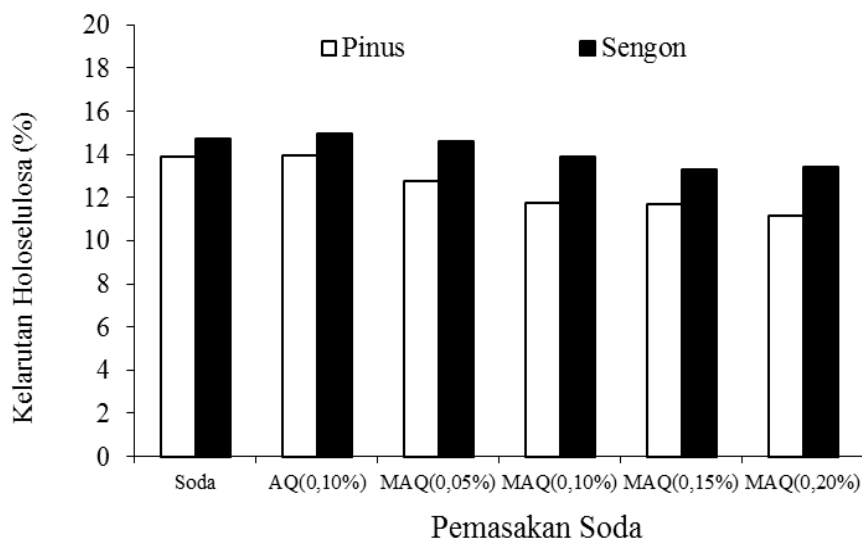
Delignifikasi merupakan reaksi utama yang diharapkan selama proses pulping dengan tetap mempertahankan komponen polisakarida (selulosa dan hemiselulosa) sebagai produk. Namun faktanya selama reaksi delignifikasi sangat sulit menghindari terjadinya degradasi terhadap polisakarida. Aditif yang ditambahkan pada proses pulping selain bertujuan meningkatkan delignifikasi, diharapkan berperan pula sebagai penstabil polisakarida kayu dari degradasi kimia selama pulping. Seperti yang diharapkan, MAQ alami dalam ekstrak jati selain berfungsi sebagai katalis reaksi delignifikasi, juga berkontribusi terhadap stabilisasi polisakarida selama pulping soda. Penambahan ekstrak jati dengan substansi utama MAQ mampu meningkatkan stabilisasi polisakarida kayu terhadap degradasi alkali (Gambar 4), yang ditunjukkan dengan kelarutan holoselulosa yang semakin kecil pada penambahan ekstrak jati yang semakin tinggi. Kinerja ekstrak jati dalam

memproteksi polisakarida serupa dengan bahan aditif natrium borohidrida, sulfur, dan antrakuinon (Alen 2000).

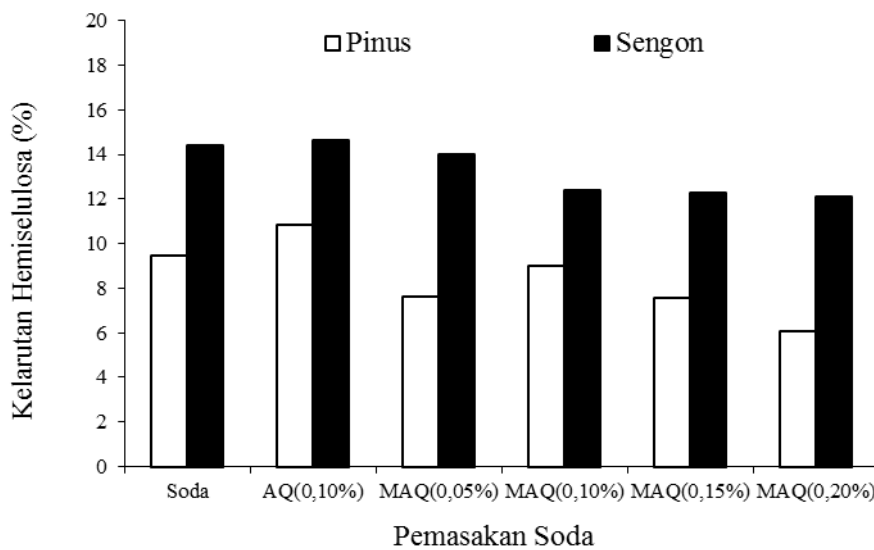
Dalam pulping alkali, degradasi polisakarida kayu sudah terjadi pada tahap awal pemasakan. Pada tahap awal delignifikasi, kemungkinan yang terjadi adalah ekstraksi dan pelarutan fraksi polisakarida berbobot molekul rendah, serta terjadinya reaksi pemutusan polimer melalui reaksi pengupasan ujung reaktif aldehida (Sjostrom 1991, Alen 2000). Fraksi polisakarida terlarut pada tahap awal pulping alkali terutama berasal dari hemiselulosa, sehingga stabilisasi hemiselulosa pada tahap awal delignifikasi diharapkan dapat berkontribusi terhadap peningkatan rendemen produk. Gambar 5 menunjukkan efektivitas ekstrak jati terhadap stabilisasi hemiselulosa. Pada tahap ini, penambahan ekstrak jati berperan penting pada penurunan kelarutan hemiselulosa, sedangkan selulosa cenderung stabil. Kelarutan selulosa yang relatif kecil berkaitan dengan sifat kimianya yang berupa

polimer linier dengan derajat kristalin tinggi, sehingga relatif tahan terhadap pelarut alkali. Sementara itu, hemiselulosa merupakan polimer pendek dengan

percabangan memiliki sifat yang lebih mudah terdegradasi dan terlarut (Sjostrom 1991, Alen 2000, Lowendal & Samuelson 2008).



Gambar 4 Kelarutan holoselulosa pada tahap awal delignifikasi pulping soda modifikasi.



Gambar 5 Kelarutan hemiselulosa pada tahap awal delignifikasi pulping soda modifikasi.

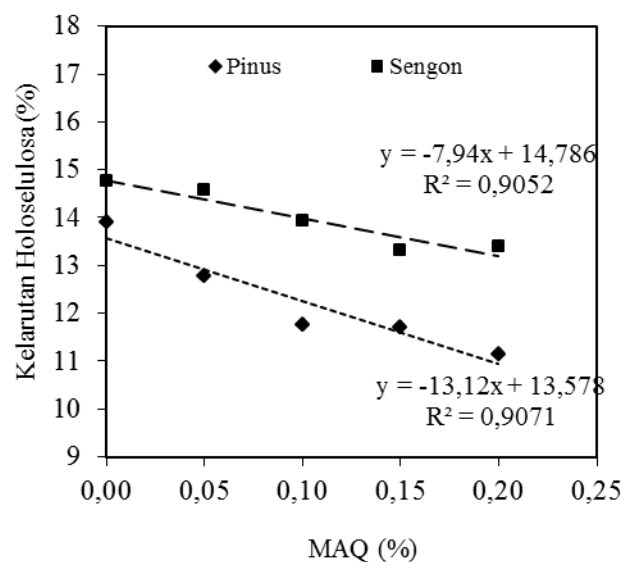
Seperti halnya kelarutan lignin, ekstrak jati berperan terhadap penurunan kelarutan polisakarida kayu dengan korelasi yang tinggi (Gambar 6). Ekstrak jati berperan dalam mengurangi degradasi polisakarida kayu selama tahap awal delignifikasi. Oleh karena kinerja gandanya terhadap peningkatan delignifikasi dan stabilisasi polisakarida kayu, MAQ alami dalam ekstrak jati berfungsi serupa dengan katalis antrakuinon.

Selektifitas delignifikasi

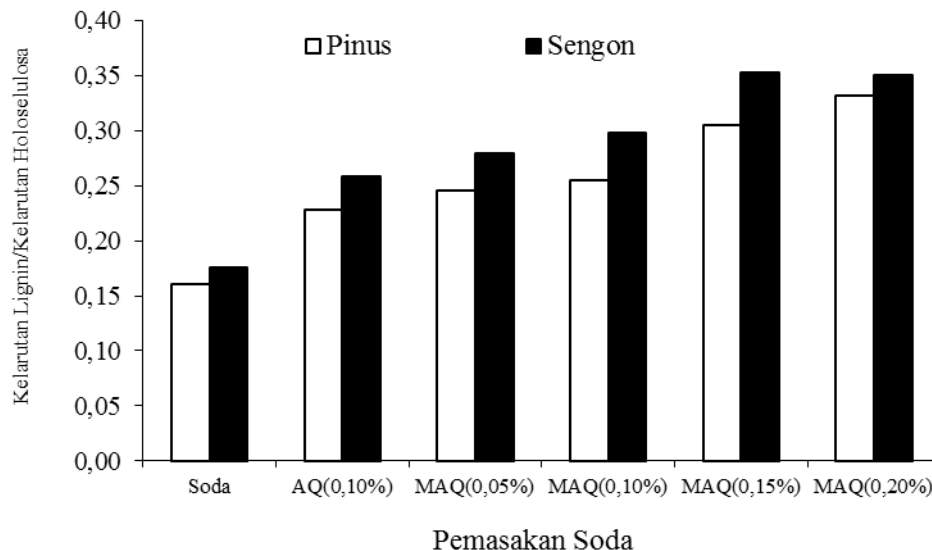
Parameter efektivitas aditif dalam pulping alkali dapat diukur dengan tingkat selektifitas delignifikasi, yang dinyatakan dalam nisbah kelarutan lignin terhadap kelarutan polisakarida. Antrakuinon komersial sebagai aditif pulping alkali memiliki selektifitas delignifikasi yang tinggi karena peran gandanya sebagai katalis reaksi delignifikasi dan penstabil polisakarida kayu. Hal yang sama ditunjukkan oleh peran MAQ alami dalam ekstrak jati. Selektifitas delignifikasi pada tahap awal pulping soda meningkat akibat penambahan ekstrak jati. Penambahan ekstrak jati setara MAQ 0,05%

meningkatkan selektifitas delignifikasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan penambahan katalis antrakuinon komersial 0,10% atau penambahan aditif dalam jumlah yang sama, sehingga MAQ ekstrak jati memiliki efektivitas terhadap peningkatan selektifitas delignifikasi hampir dua kali dibandingkan dengan antrakuinon komersial (Gambar 7).

Berdasarkan indikasi perilakunya, MAQ dalam ekstrak jati diduga memiliki karakter katalis yang sama dengan antrakuinon. Oleh karena aktifitas gandanya, maka penambahan aditif antraquinone hanya memerlukan jumlah sedikit. Dalam hal antraquinon (AQ), mekanisme reduksi-oksidasi secara simultan antara antrakuinon dengan karbohidrat dan lignin, selain meningkatkan delignifikasi juga efektif untuk stabilisasi polisakarida dalam pulping alkali (Quinde 1996). Selain peningkatan rendemen, penambahan aditif juga dikaitkan dengan waktu pemasakan yang dibutuhkan akan lebih pendek (Lindenfors *et al.* 1980, Fengel & Wegener 1989, Alen 2000).



Gambar 6 Pengaruh penambahan aditif MAQ alami terhadap kelarutan holoselulosa.



Gambar 7 Selektifitas delignifikasi tahap awal pulping soda dengan penambahan aditif.

Kesimpulan

Pelarut toluena:etanol (2:1) dapat mengisolasi ekstraktif jati dengan kandungan 2-metilantrakuinon tinggi. Ekstrak kayu jati efektif untuk meningkatkan selektifitas delignifikasi pulping soda, yang ditunjukkan dengan peningkatan kelarutan lignin dan penurunan kelarutan polisakarida kayu. Ekstrak kayu jati dengan kandungan utama 2-metilantrakuinon berpotensi sebagai substitusi aditif antrakuinon untuk meningkatkan performa pulping alkali.

Daftar Pustaka

- Alen R. 2000. Basic Chemistry of Wood Delignification. In: *Forest Products Chemistry*, Stenius P (Ed). Finland: Fapet Oy.
- Bihani B, Samuelson O. 1980. Carbohydrate stabilization and delignification during pretreatment of wood with alkali and quinones. *Svensk Papperstidn.* 6:161-164.
- Browning BL. 1967. *Methods of Wood Chemistry*. New York: Wiley Interscience Publ.
- Casey JP. 1980. *Pulping Chemistry and Chemical Technology*. Vol. I. Pulping and Paper Making. New York: Interscience Publ. Inc.
- Fengel D, Wegener G. 1984. *Wood; Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Francis RC, Bolton TS, Abdoulmoumine, Laurykeva N, Bose SK. 2008. Positive and negative aspect of soda-antraquinone pulping of hardwood. *Bioresources Technol.* 99:8453-8457.
- Gonzales VFJ, Almendros G, Del Rio JC, Martin F, Gutierrez A, Romero J. 1999. Ease of delignification assessment of wood from different eucalyptus species by pyrolysis (TMAH). GC/MS and CP/MAS ^{13}C -NMR spectrometry. *J Anal. Apply. Pyr.* 49:295-305.
- Khristova P, Karar I. 1998. Soda-anthraquinone pulp from three *Acacia*

- nilotica* subspecies. *Biorisources Technol.* 68:209-213.
- Khristova P, Gabir S, Bentcheva S, Dafalla S. 1998. Soda-anthraquinone pulping of sunflower stalks. *Industrial Crops Prod.* 9:9-17
- Leyva A, Dimmel RD, Pullman SG. 1998. Teak extract as catalys for the pulping of loblolly pine. *TAPPI* 81(5):237-240
- Lindenfours S. 1980. Additive in alkaline pulping. What reduce what?. *Svenks Papperstid.* 6:165-173.
- Lowendahl I, Samuelson O. 1978. Carbohydrate stabilization during soda pulping with addition of antraquinone. *TAPPI* 61(2):19-21.
- Lukmandaru G. 2009. Sifat kimia dan warna kayu teras jati pada tiga umur berbeda. *J Ilmu dan Teknologi Kayu Tropis* 7(1): 1-7.
- Ohi H. 2001. Rapid analysis of 2-methylantraquinone in tropical hardwood and its effects on polysulfite-AQ pulping. *11th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry.* Nice-France, June 11-14, 2001.
- Quinde A. 1996. *Pulping Additive In Kraft Pulping: Past, Present, and Future.* http://www.quindeconsulting.ca/documents/pulping_additive. [27 Agustus 2010]
- Sjostrom E. 1991. *Wood Chemistry, Fundamental and Applications.* New York: Academic Press.
- Tomoda I, Uchida Y, Nawawi DS, Yokoyama T, Matsumoto Y. 2009. Quantitative relationships between pulp ability and lignin structure established for genus of Eucalyptus and Acacia. *The 15th International Symposium in Wood, Fiber and Pulping Chemistry,* June 15-18, 2009. Oslo, Norway.
- Tsutsumi Y, Kondo R, Sakai K, Imamura H. 1995. The difference of reactivity between syringil lignin and guaiacyl lignin in alkaline system. *Holzforschung* 49:423-428.

Riwayat naskah (*article history*)

Naskah masuk (*received*): 7 Desember 2010

Diterima (*accepted*): 19 April 2011