



UNIVERSITAS INDONESIA

**PEMANFAATAN LIMBAH LIGNIN DARI PROSES
PEMBUATAN BIOETANOL DARI TKKS
SEBAGAI BAHAN ADITIF PADA MORTAR**

TESIS

**FAIZATUL FALAH
0906578895**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM MAGISTER DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PEMANFAATAN LIMBAH LIGNIN DARI PROSES
PEMBUATAN BIOETANOL DARI TKKS
SEBAGAI BAHAN ADITIF PADA MORTAR**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister

**FAIZATUL FALAH
0906578895**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM MAGISTER DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2012**

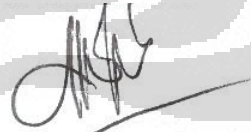
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Faizatul Falah

NPM : 0906578895

Tanda Tangan :



Tanggal : 29 Juni 2012

HALAMAN PENGESAHAN

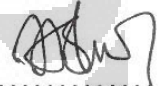
Tesis ini diajukan oleh:

Nama : Faizatul Falah
NPM : 0906578895
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Tesis : Pemanfaatan Limbah Lignin dari Proses Pembuatan Bioetanol dari TKKS Sebagai Bahan Aditif Pada Mortar

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

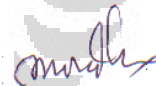
Pembimbing I : Dr. Ir. Heri Hermansyah, M.Eng



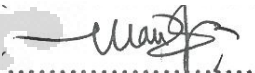
Pembimbing II: Prof. Dr. Bambang Prasetya, M.Sc



Penguji : Prof.Dr.Anondho Wijanarko, .M.Eng



Penguji : Prof.Dr. Sulaeman Yusuf, M.Agr



Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 29 Juni 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan tesis seminar tesis ini. Penulisan tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Teknik Program Studi Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan hingga penyusunan tesis ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan tesis ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Dr. Ir. Heri Hermansyah, M.Eng, selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan tesis ini;
- (2) Prof. Dr. Ir. Bambang Prasetya, M.Sc selaku pembimbing di LPNK yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran dalam mengarahkan saya dalam penyusunan tesis ini;
- (3) Suami tercinta Andy Suryandi yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral tiada henti, dan anak-anak tercinta Dzikru, Fadhli, Izzur serta Aqila;
- (4) Teman-teman di UPT BPP Biomaterial LIPI (Pak Sulaeman Yusuf, Ibu Euis Hermiati, Triastuti, Ismail Budiman, Ika Wahyuni, Dwi Hadi Restuningsih, Ismadi, R. Permana Budi, Yusup Amin dan teman-teman lain) yang tanpa bantuan mereka tidak mungkin saya dapat menyelesaikan tesis ini
- (5) Sahabat-sahabat seperjuangan saya di S2 Teknik Kimia UI angkatan 2009 & 2010 (Mas Bono, Mas Agung, Pak Yuslan, Aida, Mas Wasis, Mas Agus, Mas Setyo, Rini, Darmansyah dan teman-teman lainnya) yang telah banyak membantu saya;
- (6) Sekretariat Program Pasca Sarjana Kementerian Riset dan Teknologi yang telah memberikan dukungan dalam studi saya

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 29 Juni 2012

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Faizatul Falah
NPM : 0906578895
Program Studi : Magister Teknik Nimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Tesis

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Pemanfaatan Limbah Lignin dari Proses Pembuatan Bioetanol dari TKKS Sebagai Bahan Aditif Pada Mortar

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 29 Juni 2012

Yang menyatakan



(Faizatul Falah)

ABSTRAK

Nama : Faizatul Falah
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Pemanfaatan Limbah Lignin dari Proses Pembuatan Bioetanol dari TKKS Sebagai Bahan Aditif Pada Mortar

Pemanfaatan beton dan mortar sebagai bahan untuk konstruksi jalan semakin meningkat. Tetapi dalam pelaksanaannya memerlukan waktu pengerasan yang lama sehingga menyebabkan timbulnya masalah diantaranya kemacetan jalan. Untuk itu perlu adanya aditif (bahan tambahan) yang dapat mempersingkat waktu pengerasan mortar.

Bahan berlignoselulosa diantaranya tandan kosong kelapa sawit (tkks) semakin banyak diupayakan sebagai bahan baku bioetanol generasi kedua. Pretreatment bahan berlignoselulosa untuk memisahkan lignin dari selulosa dan hemiselulosa dapat dilakukan dengan menggunakan basa, asam encer atau steam explosion. Lignin yang terkandung dalam bahan akan dibuang sebagai limbah cair setelah pretreatment. Upaya pemanfaatan lignin menjadi produk bernilai tambah perlu dilakukan untuk meminimalisasi limbah karena lignin sulit terdegradasi dalam kondisi anaerob dan mengurangi biaya produksi. Salah satu cara pemanfaatan lignin adalah sebagai *additive* (zat tambahan) yang berfungsi sebagai *plasticizer* dan *water reducer* pada pembuatan mortar dan beton.

Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan limbah lignin dari pretreatment bioetanol dari tandan kosong kelapa sawit (tkks) sebagai bahan tambahan (*additive*) pada adukan semen (mortar). Aditif dapat diperoleh dengan cara mengisolasi lignin tersebut pada berbagai konsentrasi dan suhu. Isolat lignin yang dihasilkan dari limbah bioetanol digunakan sebagai *admixture* pada mortar sebagai pengurang air (*water reducer*). Adukan semen (mortar) yang dihasilkan diuji berdasarkan SNI 03-1972-1990 dan 03-1974-1990. Lignin dari tkks ternyata dapat digunakan sebagai *water reducer* pada adukan semen dengan peningkatan *workability* sebanyak 24,4% dibanding kontrol. Penambahan lignin dari tkks dapat meningkatkan kuat tekan dari mortar pada usia mortar 7 dan 28 hari dibandingkan mortar dengan lignosulfonat komersial dan kontrol pada berbagai faktor air semen. Waktu pengerasan mortar dengan aditif dari lignin meningkat secara cepat yaitu mencapai hingga 80% pada usia mortar 7 hari sehingga waktu *curing* yang dibutuhkan lebih singkat. Peningkatan kuat tekan tertinggi dengan nilai slump yang baik diperoleh pada penambahan 1% lignin dan faktor air semen 0,45 dengan nilai slump 112mm dan kuat tekan 7 hari 27,88 N/mm² serta 38,81 N/mm² pada umur mortar 28 hari, sehingga memenuhi standar beton mutu tinggi.

Kata kunci : tkks, lignin, water reducer, kuat tekan mortar, waktu pengerasan

ABSTRACT

Name : Faizatul Falah
Study Program : Chemical Engineering
Title : Utilization of Lignin Waste from Bioethanol Production as Mortar Additives

The use of concrete and mortar as a material for road construction is increasing, but its implementation requires a long time of concrete hardening, causing problems such as traffic jams. An additive that can shorten the time of hardening of mortar is needed to reduce such problems.

Utilization of lignocellulose as bioethanol raw materials has been increasing. Empty palm fruit bunch (epfb) are among of them. The lignocellulosic materials should undergo some pretreatment process to separate lignin from cellulose and hemicellulose, this could be done by using alkaline solution, acid solution or steam explosion Efforts to use lignin into value added products needs to be done to minimize waste due to lignin degradation in anaerobic conditions is difficult and to reduce production costs. One way to utilize lignin is as an additive that serves as a plasticizer and water reducer in the manufacture of mortar and concrete.

This study aims to utilize the waste lignin from bioethanol pretreatment from oil palm empty fruit bunches (epfb) as a mortar additive. Additives can be obtained by isolating lignin at various concentrations and temperatures. Isolates produced from waste lignin were then used as an admixture in mortar as a water reducer. The mortars generated were then tested based on SNI 03-1972-1990 and 03-1974-1990. Lignin from epfb can be used as a water reducer in mortar with improved workability as much as 24.4% compared to controls. The addition of lignin from epfb could also increase the compressive strength of mortar at the age of 7 and 28 day mortar compared to commercial lignosulfonate and control on the various water cement ratio. Setting time of mortar with additives of lignin increased rapidly, reaching up to 80% at the age of 7 days so that mortar curing time required is shorter. The highest improvement of compressive strength with suitable workability was reached by 1% lignin addition and 0,45 water cement ratio with 112mm of flow and compressive strength 27,88 N/mm² at 7 days and 38,81 N/mm² at 28 days, suitable for high quality concrete

keyword : lignin, epfb, water reducer, mortar compressive strength

DAFTAR ISI

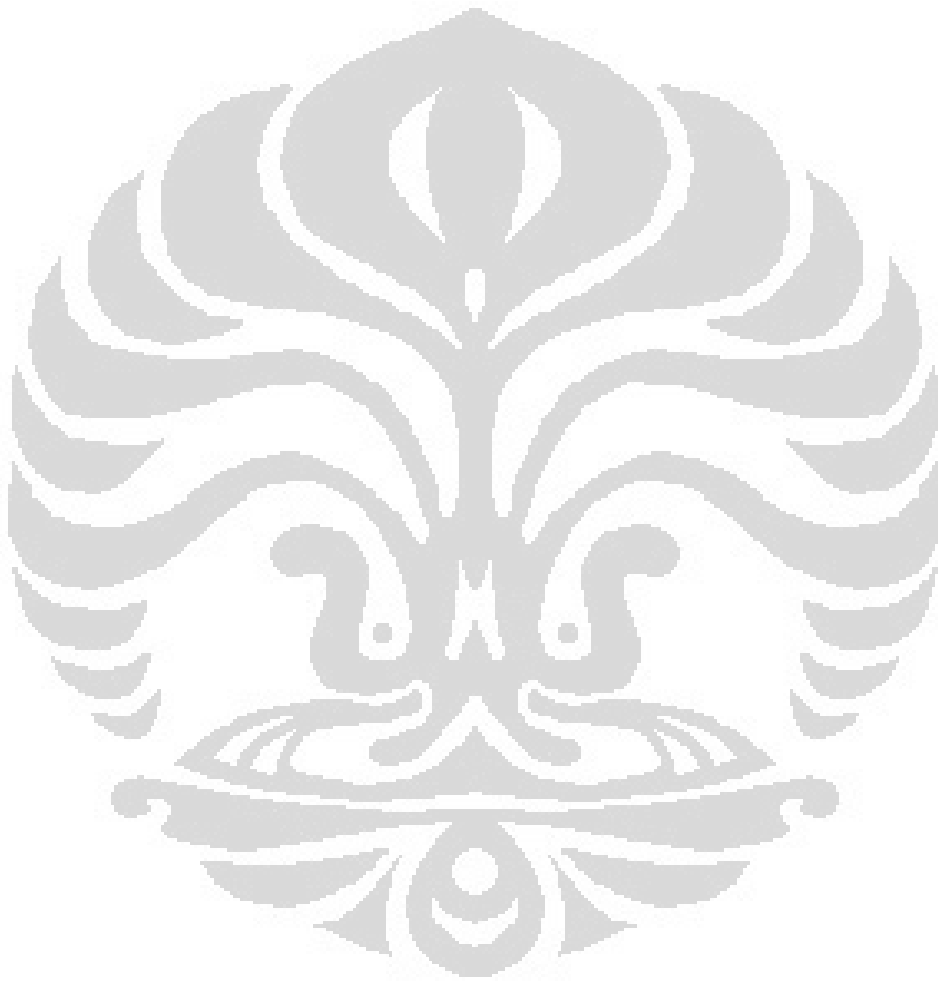
Halaman Pernyataan Orisinalitas		ii
Halaman Pengesahan		iii
Kata Pengantar		iv
Halaman Pernyataan Persetujuan Publikasi	v	
Abstrak		vi
Daftar Isi		viii
Daftar Gambar		x
Daftar Tabel		xii
BAB I	PENDAHULUAN	1
	1.1 Latar Belakang Permasalahan	1
	1.2 Rumusan dan Batasan Masalah	4
	1.3 Tujuan Penelitian	4
	1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB II	TINJAUAN PUSTAKA	5
	2.1. Lignoselulosa	5
	2.1.1. Sumber Bahan Lignoselulosa	7
	2.1.2. Tandan Kosong Kelapa Sawit	8
	2.1.3. Konversi Lignoselulosa menjadi bioetanol	9
	2.2. Lignin	12
	2.3. Lignosulfonat	15
	2.4. Bahan Tambahan Pada Semen (admixture)	19
	2.5. Adukan Semen (Mortar)	21
	2.6. State of the Art	23
BAB III	METODOLOGI	27
	3.1 Rancangan Penelitian	27
	3.1.1. Diagram Alir Penelitian	28
	3.1.2. Penyiapan bahan baku	28
	3.1.3. Pembuatan Isolat lignin dan Uji Kadar Lignin	28
	3.1.4. Penyiapan bahan baku adukan semen (mortar)	29
	3.1.5. Aplikasi pembuatan mortar	29
	3.1.6. Pengujian mortar	29
	3.2. Bahan dan Peralatan	29
	3.2.1. Bahan Baku	29
	3.2.2. Bahan Kimia	30
	3.2.3. Alat Yang Digunakan	30
	3.3. Metode Penelitian	30
	3.3.1. Pretreatment substrat dengan NaOH	30
	3.3.2. Penyiapan Lignin dan Pembuatan Mortar	31

	3.4. Skema Prosedur Penelitian	33
	3.5. Metoda Pengujian Mortar	35
	3.5.1. Metoda Pengujian Workability	35
	3.5.2. Metoda Pengujian Kuat Tekan	36
		37
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	37
	4.1. Lignin dari Pretreatment Kimia TKKS	38
	4.1.1. Hasil Proses Pretreatment TKKS	41
	4.1.2. Analisis FTIR Lignin	46
	4.2. Aplikasi Penambahan Aditif pada Mortar	46
	4.2.1. Pengaruh Water Reducer Terhadap Nilai Slump Mortar	50
	4.2.2. Pengujian Sifat Fisik dan Mekanik Mortar Dengan Additive	50
	4.2.2.1. Sifat Fisik Mekanik Mortar 7 hari	51
	4.2.2.2. Sifat Fisik Mekanik Mortar 28 hari	53
	4.2.2.3. Pengaruh Penambahan Aditif Terhadap Kuat Tekan Mortar	56
	4.2.2.4. Pengaruh Umur Mortar Terhadap Kuat Tekan	61
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN	61
	5.1. Kesimpulan	61
	5.2. Saran	61
Daftar Pustaka		63

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Tahapan lignoselulosa menjadi bioetanol atau biogas	9
Gambar 2.2.	Unit penyusun lignin	12
Gambar 2.3.	Gugus utama lignin dalam struktur alam hipotetis	13
Gambar 2.4.	Pembentukan lignosulfonat pada proses sulfit pulping	17
Gambar 2.5.	Model sederhana struktur Portland Cement terhidrasi	18
Gambar 2.6.	State of the Art	26
Gambar 3.1.	Diagram alir penelitian	28
Gambar 3.2.	Diagram alir proses isolasi lignin	31
Gambar 4.1.	Serat tkks sebelum dipretreatment	37
Gambar 4.2.	Serat tkks 30 mesh	37
Gambar 4.3.	Digester	38
Gambar 4.4.	Residu serat setelah disaring	38
Gambar 4.5.	Endapan lignin sebelum disaring	39
Gambar 4.6.	Rendemen linin pada berbagai kondisi operasi	40
Gambar 4.7.	Endapan lignin dari tkks	41
Gambar 4.8.	Analisa FTIR Sodium lignosulfonat komersial	42
Gambar 4.9.	Analisa FTIR lignin hasil pretreatment pada suhu 160°C dan konsentrasi 10-20%	42
Gambar 4.10.	Analisa FTIR lignin hasil pretreatment tkks pada suhu 170°C dan konsentrasi 10-20%	43
Gambar 4.11.	Analisa FTIR lignin hasil pretreatment tkks pada suhu 150°C konsentrasi NaOH 10-20%	44
Gambar 4.12.	Analisa FTIR overlay Sodium lignosulfonat komersial dengan lignin hasil pretreatment suhu 160°C konsentrasi NaOH 10%	45
Gambar 4.13.	Proses pengadukan semen	46
Gambar 4.14.	Flow Table CN-160	47
Gambar 4.15.	Mortar dengan 2% NaLS fas 0.425 sebelum hentak dan sesudah hentak	48
Gambar 4.16.	Mortar dengan 2% lignin fas 0.5 sebelum hentak dan sesudah hentak	48
Gambar 4.17.	Mortar dengan 2% lignin fas 0.5 sebelum hentak dan sesudah hentak	48
Gambar 4.18.	Grafik pengaruh penambahan water reducer terhadap nilai slump	49
Gambar 4.19.	Universal Testing Machine	50
Gambar 4.20.	Pengaruh Aditif Terhadap Kuat Tekan Mortar 7 hari	53
Gambar 4.21.	Pengaruh Aditif Terhadap Kuat Tekan Mortar 28 hari	55
Gambar 4.22.	Grafik Pengaruh Umur Mortar terhadap Kuat tekan pada fas 0,425	56
Gambar 4.23.	Grafik Pengaruh Umur Mortar terhadap Kuat tekan pada fas 0,45	57
Gambar 4.24.	Grafik Pengaruh Umur Mortar terhadap Kuat tekan pada	58

Gambar 4.25. fas 0,475 fas 0,5
Grafik Pengaruh Umur Mortar terhadap Kuat tekan pada 59
fas 0,5



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1.	Komposisi kimia bahan mentah dan potensi etanol	6
Tabel 2.2.	Potensi sumber biomassa berbasis lignoselulosa di Indonesia	7
Tabel 2.3.	Kandungan TKKS	8
Tabel 2.4.	Komposisi TKS bila dilihat dari unsur penyusunnya	9
Tabel 2.5.	Efek Pretreatment pada Komposisi Kimia dan Struktur Kimia/Fisika Bahan lignoselulosa	11
Tabel 2.6.	Bio admixture dan sintetik admixture yang digunakan dalam <i>concrete</i> di Jerman	16
Tabel 3.1.	Skematika Prosedur Percobaan Pembuatan lignin	33
Tabel 3.2.	Skematika Pembuatan Mortar dengan lignin dari tkks	34
Tabel 3.3.	Skematika Pembuatan Mortar dengan lignosulfonat komersial	35
Tabel 4.1.	Hasil analisa kimia serat tkks	38
Tabel 4.2.	Hasil Pengamatan Proses Pretreatment Kimia Serat TKKS	38
Tabel 4.3.	Rendemen Lignin Hasil Pemasakan/Hidrolisis dengan NaOH	40
Tabel 4.4.	Nilai Slump Mortar dengan Penambahan Aditif	47
Tabel 4.5.	Sifat Fisik Mekanik Mortar dengan penambahan Lignin dari tkks pada 7 hari	51
Tabel 4.6.	Sifat Fisik Mekanik Mortar dengan penambahan Lignosulfonat komersial pada 7 hari	51
Tabel 4.7.	Sifat Fisik Mekanik Mortar dengan penambahan Lignin dari tkks pada 28 hari	52
Tabel 4.8.	Sifat Fisik Mekanik Mortar dengan penambahan Lignosulfonat komersial pada 28 hari	52

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar belakang Permasalahan

Mortar didefinisikan sebagai campuran dari semen, pasir, dan air, yang merupakan perekat utama dalam campuran beton. Selain untuk campuran beton, mortar juga digunakan sebagai plesteran dalam pemasangan batu bata yang berfungsi sebagai perekat untuk merekatkan batu bata menjadi kesatuan yang kuat dan kaku, sebagai pelapis dinding, plafon, dan material perbaikan lainnya. Penggunaan beton pada pekerjaan perbaikan jalan (*road construction*) semakin meningkat dewasa ini menggantikan jalan aspal. Hal ini karena beton memiliki beberapa kelebihan dibandingkan aspal diantaranya dapat menahan beban kendaraan yang berat, tahan terhadap genangan air dan banjir, biaya perawatan lebih murah dibanding jalan aspal, dan dapat digunakan pada struktur tanah lemah tanpa perlu memperbaiki struktur tanahnya lebih dulu. Tetapi beton pun memiliki kelemahan yang seringkali mengakibatkan timbulnya masalah baru berupa kemacetan jalan karena lamanya waktu yang dibutuhkan untuk pengerasan beton tersebut agar dapat menerima beban lalu lintas. Untuk itu diperlukan adanya aditif (bahan tambahan) yang dapat meningkatkan kuat tekan dan mempersingkat waktu pengerasan mortar dan beton yang dihasilkan.

Pretreatment biomassa lignoselulosa harus dilakukan untuk mendapatkan hasil yang tinggi di mana penting untuk pengembangan teknologi biokonversi dalam skala komersial (Mosier *et al.* 2005, Cardona & Sanchez 2007). Pretreatment merupakan tahapan yang banyak memakan biaya dan berpengaruh besar terhadap biaya keseluruhan proses (Balat, 2010). Tujuan dari pretreatment adalah untuk membuka struktur lignoselulosa agar selulosa menjadi lebih mudah diakses oleh enzim yang memecah polymer polisakarida menjadi monomer gula. Pretreatment ini dapat dilakukan dengan asam atau basa atau dengan uap panas (steam explosion). Dari hasil pretreatment (proses delignifikasi) ini dihasilkan limbah buangan yang mengandung lignin. Limbah buangan ini bila tidak dimanfaatkan dapat mencemari lingkungan karena sulit terdegradasi dalam

kondisi anaerob (Ahring, B.K, dan Westermann, P. 2007). Pada umumnya sebagian lignin dibakar untuk menyediakan panas dan kelistrikan pada proses, dan sisanya dijual sebagai produk samping untuk bahan bakar (Galbe, M dan Zacchi, G., 2007) atau sebagai campuran atau pengikat (*binder*) dalam pakan ternak (ruminansia). Salah satu usaha untuk memanfaatkan limbah cair yang mengandung lignin adalah dengan memanfaatkannya sebagai bahan perekat kayu atau mereaksikannya dengan senyawa bisulfit sehingga menjadi lignosulfonat yang secara luas dikenal sebagai bahan tambahan pada semen, pupuk, *paper coating*, dan lain-lain. Dengan demikian proses produksi bioetanol dari bahan berlignoselulosa ini diharapkan menghasilkan limbah seminimal mungkin (*zero waste*) karena umumnya berbahan baku dari limbah pertanian, dan limbahnya juga diolah lebih lanjut sehingga tidak mencemari lingkungan. Selain itu pengolahan lignin menjadi bahan bernilai tambah lebih (*value added materials*) diharapkan dapat menambah nilai ekonomi pada proses produksi bioetanol dari bahan berlignoselulosa yang pada ujungnya dapat menurunkan biaya produksi bioetanol.

Lignin sendiri adalah komponen utama penyusun kayu selain selulosa dan hemiselulosa. Lignin terdiri dari molekul-molekul senyawa polifenol yang berfungsi sebagai pengikat sel-sel kayu satu sama lain, sehingga menjadi keras dan kaku, selain itu mampu meredam kekuatan mekanis yang dikenakan terhadapnya. Oleh sebab itu lignin dapat dimanfaatkan sebagai bahan perekat pada kayu lapis, komposit dan berbagai produk kayu lainnya. Lignin juga dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan lignosulfonat. Lignosulfonat adalah salah satu derivat lignin yang diperoleh dengan cara sulfonasi lignin, merupakan polimer polielektrolit yang larut dalam air. Umumnya lignosulfonat diperoleh dari lindi hitam (*black liquor*) yang berasal dari buangan pabrik pulp, baik yang menggunakan proses Kraft (proses yang secara komersial paling banyak digunakan di dunia) maupun proses lain seperti sulfit dan lainnya. Beberapa usaha untuk membuat lignosulfonat dari bahan baku lain telah diteliti, misalnya dari lignin hasil samping proses pembuatan bioetanol dengan proses elektrodialisa (Batchelder, B. 2005). Lignosulfonat secara komersial banyak digunakan sebagai *additive* (zat tambahan) yang berfungsi sebagai *plasticizer* pada pembuatan semen dan beton. Lignosulfonat juga dapat digunakan sebagai surfaktan, bahan baku

Universitas Indonesia

pembuatan vanillin, sebagai pengikat pada pakan ternak, dispersant untuk pewarna, *conditioner*, *paper coating*, pupuk.

Sebagai plasticizer dalam semen, lignosulfonat dapat mengurangi penggunaan air yang digunakan sebagai binder, dan mempertinggi *workability* serta mempertahankan slump (penurunan dari adukan semen) sehingga campuran beton maupun semen dapat dibentuk lebih baik tanpa menambahkan terlalu banyak air dan mengurangi energi yang dibutuhkan untuk mengeringkan semen tersebut. Hal ini dapat terjadi karena penambahan lignosulfonat dalam semen menyebabkan makin banyaknya celah bagi keluarnya air terhidrasi yang ada di ruang antar lapisan dan memperlebar ruang antar lapisan, memudahkan keluarnya air terhidrasi (Morgan, 1974). Lignosulfonat juga bersifat *low corrosion*. Penggunaan lignosulfonat sebagai admixture telah lama digunakan secara komersial dan menempati posisi tertinggi dalam konsumsi admixture tiap tahunnya (Plank, 2004). Petersen dan Gundersen (2004) dalam penelitiannya menyatakan bahwa *workability* mortar meningkat seiring meningkatnya jumlah fly ash dan lignosulfonat yang ditambahkan.

Lignin dari limbah bioetanol ini diduga dapat meningkatkan sifat fisik dan mekanik adukan semen (mortar) seperti halnya lignosulfonat dari lindi hitam. Penambahan lignosulfonat sebagai plasticizer walaupun mengurangi jumlah air yang diperlukan tetapi mempunyai kelemahan dalam hidrasinya, yaitu lamanya waktu pengikatan yang dibutuhkan. Selain itu untuk memperoleh lignosulfonat diperlukan proses sulfonasi pada lignin sehingga menambah rangkaian proses produksi dan menaikkan biaya produksi. Oleh karena itu diperlukan modifikasi terhadap lignosulfonat yaitu dengan mencampurkan lignin secara langsung yang dapat mempercepat proses pengerasannya. Dalam penelitian ini diusulkan pembuatan aditif lignin dari limbah cair pretreatment TKKS dengan menggunakan NaOH pada proses sintesa bioetanol untuk dimanfaatkan sebagai admixture mortar, yaitu sebagai water reducer dan untuk meningkatkan kuat tekan mortar.

1.2. Rumusan dan Batasan Masalah

1.2.1. Rumusan Masalah

Penggunaan beton pada pembuatan jalan yang semakin meningkat menyebabkan

Universitas Indonesia

dampak kemacetan lalu lintas karena lamanya waktu pengerasan beton. Oleh karena itu diperlukan aditif (bahan tambahan) yang dapat mempercepat waktu pengerasan beton. Limbah lignin yang berasal dari proses pretreatment bahan lignoselulosa dalam pembuatan bioetanol tidak dapat terdegradasi secara anaerob, oleh karena itu harus dimanfaatkan menjadi bahan bernilai tambah. Lignin dapat digunakan sebagai admixture untuk adukan semen atau concrete yaitu untuk mengurangi penggunaan air (water reducer) dan sebagai plasticizer dalam adukan semen.

1.2.2. Batasan Masalah

Penelitian ini hanya memanfaatkan limbah lignin yang dihasilkan dalam tahap pretreatment menggunakan NaOH pada proses pembuatan bioetanol dari bahan tandan kosong kelapa sawit untuk digunakan sebagai admixture pada mortar.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian pemanfaatan lignin dari limbah produksi bioetanol berbasis lignoselulosa ini adalah:

1. Membuat admixture dari limbah lignin proses pembuatan bioetanol untuk bahan aditif pada adukan semen (mortar).
2. Memberikan tambahan aditive lignin dari tandan kosong kelapa sawit pada adukan semen agar dapat mengurangi penggunaan air namun workability dan kuat tekan masih terjaga.

1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini bermanfaat untuk:

- Memanfaatkan limbah cair dari proses produksi bioetanol untuk aditif pada mortar
- Memanfaatkan lignin sebagai aditif pada mortar sehingga kuat tekan meningkat dan waktu pengerasan lebih singkat dengan nilai slump yang lebih baik.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. LIGNOSELULOSA

Dalam proses pembuatan bioetanol, selulosa dan hemiselulosa dapat dikonversikan menjadi gula dan selanjutnya difermentasikan menjadi etanol. Tidak demikian halnya dengan lignin. Lignin tidak dapat diubah menjadi gula terfermentasi. Oleh karenanya, setiap proses produksi bioetanol yang menggunakan lignoselulosa sebagai bahan baku akan menghasilkan lignin sebagai produk samping dalam jumlah yang signifikan pula. Sebagian besar dari lignin yang berada dalam proses konversi biomassa menjadi etanol akan berada pada residu padatan yang tertinggal. Lignin dari limbah bioetanol ini tidak dapat terdegradasi secara anaerob, karenanya akan mencemari lingkungan (Ahring, B.K, dan Westermann, P. 2007). Oleh karenanya perlu upaya pemanfaatan limbah lignin untuk mengurangi pencemaran lingkungan. Selain itu pengolahan lignin menjadi bahan bernilai tambah lebih (*value added materials*) diharapkan dapat menambah nilai ekonomi pada proses produksi bioetanol dari bahan berlignoselulosa yang pada ujungnya dapat menurunkan biaya produksi bioetanol.

Bahan berlignoselulosa adalah salah satu sumber bahan baku yang potensial dalam produksi bahan bakar nabati, karena mengandung selulosa yang dapat diproses lebih lanjut menjadi bioetanol maupun biogas. Lignoselulosa adalah bahan-bahan yang mengandung selulosa, hemiselulosa dan lignin. Kandungan dari ketiga komponen lignoselulosa tersebut bervariasi dalam tiap jenis bahan. Komponen utamanya adalah selulosa, yang berikatan sangat erat dengan lignin dan hemiselulosa. Kandungan lignin berkisar antara 20-40%, tergantung jenis kayu (Anindyawati, 2009). Perez *et al.*. (2002) menyatakan bahwa kandungan hemiselulosa berkisar antara 25-30%.

Struktur dan komposisi kimia dalam bahan berlignoselulosa sangat bervariasi karena genetika, pengaruh lingkungan dan interaksinya. Komposisi kimia umum dalam bahan berlignoselulosa adalah 48% berat C, 6% berat H, dan 45% berat O, dengan material anorganik sebagai komponen minor (Balat, 2010).

Target pemenuhan kebutuhan bioetanol yang semakin meningkat dari tahun ke tahun menyebabkan perlunya penggalian sumber-sumber bioetanol selain pati dan molasses. Potensi bahan berlignoselulosa yang berlimpah di Indonesia sebagai sumber bahan baku bioetanol perlu diperhitungkan. Bahan berlignoselulosa ini dapat diperoleh dari limbah pertanian (jerami/sekam padi, tongkol jagung, klobot jagung/*corn stover*, bonggol pisang, batang singkong dll), perkebunan dan limbah perkebunan (kelapa sawit, tandan kosong kelapa sawit, sabut kelapa sawit, bagas tebu, cangkang kakao, dan lain lain), rumput-rumputan, kayu, dan bambu.

Dalam tabel 2.2 dibawah terlihat potensi beberapa macam bahan berlignoselulosa sebagai bahan baku bioetanol.

Tabel 2.1. Komposisi kimia bahan mentah dan potensi etanol (Chandel *et al.* 2007)

Bahan Baku	Selulosa/ Hexosan (H)	Hemiselulosa / Pentosan (P)	Lignin	Hasil etanol/kg massa kering	Referensi
Bagas molase	33 (H)	30 (P)	29	0.279	Kuhad and Singh, 1993
Jerami gandum	30 (H)	24 (P)	18	0.239	Kuhad and Singh, 1993
Jerami sorgum	33 (H)	18 (P)	15	0.240	Kuhad and Singh, 1993
Jerami padi	32 (H)	24 (P)	13	0.248	Kuhad and Singh, 1993
Jerami oat	41 (H)	16 (P)	11	0.252	Kuhad and Singh, 1993
Bonggol jagung	42 (H)	39 (P)	14	0.358	Kuhad and Singh, 1993
Batang jagung	35 (H)	15 (P)	19	0.221	Kuhad and Singh, 1993
Jerami barley	40 (H)	20 (P)	15	0.265	Kuhad and Singh, 1993
Cangkang kacang giling	38 (H)	36 (P)	16	0.327	Kuhad and Singh, 1993
Batang alfalfa	48.5	6.5	16.6	0.209	Shleser. 1994
Sekam padi	36 (H)	15 (P)	19	0.265	Kuhad and Singh, 1993
<i>Eucalyptus grandis</i>	38	13	37	0.225	Shleser. 1994
<i>Eucalyptus saligna</i>	45	12.0	25.0	0.252	Shleser. 1994
Cemara	44.0	26.0	29.0	0.310	Olsson & Hagerdal, 1996
Poplar	47.6	27.4	19.2	0.332	Olsson & Hagerdal, 1996
Serbuk gergaji	55.0	14.0	21.0	0.305	Olsson & Hagerdal, 1996

Bahan Baku	Selulosa/ Hexosan (H)	Hemiselulosa / Pentosan (P)	Lignin	Hasil etanol/kg massa kering	Referensi
Willow	37.0	23.0	21.0	0.265	Olsson & Hagerdal, 1996
Aspen	51	29.0	16.0	0.354	Olsson & Hagerdal, 1996
Spruce	43.0	26.0	29.0		Olsson & Hagerdal, 1996
Birch	40.0	23.0	21.0	0.305	Olsson & Hagerdal, 1996
<i>Lantana camara</i>	42.50	22.70	22.88	0.288	Chandel (unpublished work)
<i>Prosopis judiflora</i>	45.5	20.38	24.65	0.291	Chandel (unpublished work)
<i>Saccharum spontaneum</i>	45.10	22.70	24.56	0.300	Gupta, 2006
<i>Eicchonia crassipis</i>	18.2	48.7	3.50	0.296	Nigam, 2002
<i>Paja brava</i>	32.2	28.1	24.0	0.267	Sanchez et al., 2004
Kertas Koran	61	16	21	0.341	Olsson & Hagerdal, 1996
Kertas bekas	47	25	12	0.318	Olsson & Hagerdal, 1996
Kertas limbah rumah tangga	43	13	6	0.248	Olsson & Hagerdal, 1996

2.1.1. Sumber Bahan Lignoselulosa di Indonesia

Bahan yang mengandung lignoselulosa terdapat dalam jumlah yang sangat besar di Indonesia. Pemilihan jenis material sebagai bahan baku bioetanol perlu mempertimbangkan ketersediaannya/potensinya. Beberapa limbah biomassa di Indonesia yang memiliki potensi besar sebagai bahan baku bioetanol diantaranya adalah tandan kosong kelapa sawit (TKKS), jerami padi, dan bagas/ampas tebu.

Tabel 2.3. di bawah menyajikan potensi sumber biomasa berbasis lignoselulosa di Indonesia.

Tabel 2.2. Potensi sumber biomassa berbasis lignoselulosa di Indonesia

No	Produk/komoditi	Limbah biomassa	Potensi
1	Padi	Jerami	5.000 kg/ton padi
2	Beras	Sekam padi	280 kg/ton padi
3	Singkong	Batang/tangkai	800 kg/ton singkong
4	Jagung	Bonggol jagung	Tidak diketahui
5	Kelapa	Sabut/serat	280 kg/ton kelapa
6	Kelapa	Batok kelapa	150 kg/ton kelapa
7	Karet	kayu (replanting)	1.500 m ³ /Ha replant
8	Kakao	Cangkang kakao	Tidak diketahui
9	Kelapa sawit	kayu (replanting)	74,5 ton/Ha replant

10	Kelapa sawit	Daun	24,84 ton/Ha
11	Kelapa sawit	Tandan kosong	200 kg/ton tandan segar
12	Kelapa sawit	Serabut dan cangkang	420 kg/ton CPO
13	Pengolahan kayu	Serbuk gergaji	203.041,6 m ³ /tahun
14	Pengolahan kayu	Limbah lain	1. 827. 373,7 m ³ /tahun
15	Tebu	Bagas	280 kg/ton gula

(Sumber : Agustina, 2010)

2.1.2. Tandan Kosong Kelapa Sawit

Indonesia merupakan produsen minyak sawit terbesar kedua dunia pada tahun 2003 dengan total produksi sebesar 10,5 juta ton (Ditjenbun, 2004). Industri kelapa sawit ini menghasilkan limbah padat yang merupakan salah satu sumber lignoselulosa yang berlimpah dan harganya murah. Limbah padat dari perkebunan kelapa sawit terdiri dari tandan kosong kelapa sawit (TKS), serat, cangkang, batang pohon dan pelepah daun. Limbah padat TKKS ini sangat potensial untuk dijadikan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol. TKKS merupakan limbah padat yang dihasilkan dari proses pengolahan tandan buah segar (TBS) dengan jumlah 22-23% TBS (Schuchardt *et al.* 2002). Pada tahun 1994 jumlah TKS yang dihasilkan sebanyak 12,4 juta ton (Republika on-line, 2006) dengan asumsi bahwa 1 Ha kebun menghasilkan 20 ton TBS.

Tabel 2.3. Kandungan TKKS terdiri atas (Darnoko, 1993):

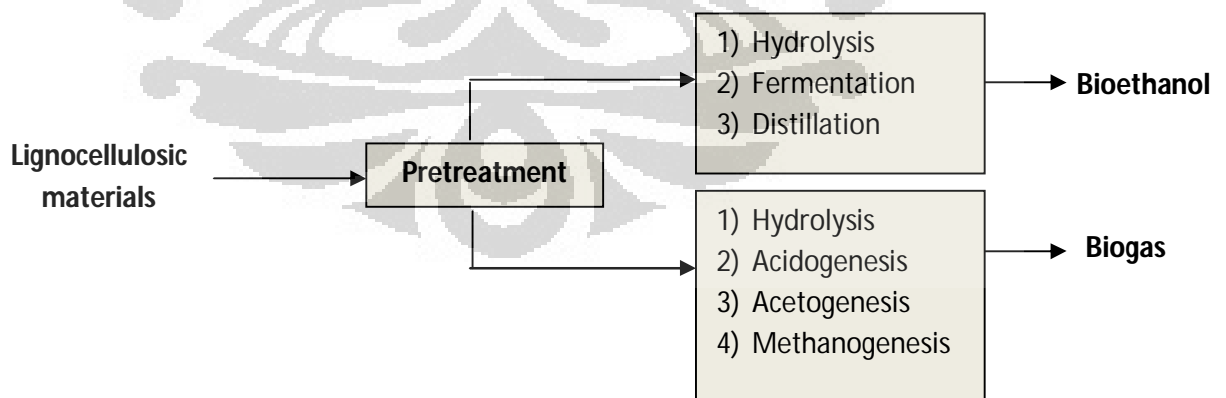
Penyusun	Persentase (%)
Selulosa	45,95
Hemiselulosa	22,84
Lignin	16,49
Abu	1,23
Nitrogen	0,53
Minyak	2,41

Tabel 2.4. Komposisi TKS bila dilihat dari unsur penyusunnya (Singh, 1989).

Penyusun	Komposisi
C	42,8 (%)
K ₂ O	2,9 (%)
N	0,8 (%)
P ₂ O ₅	0,22(%)
MgO	0,3 (%)
B	10 ppm
Cu	23 ppm
Zn	51 ppm

2.1.3. Konversi Lignoselulosa menjadi Bioetanol

Lignoselulosa mengandung tiga komponen penyusun utama, yaitu selulosa (30-50%-berat), hemiselulosa (15-35%-berat), dan lignin (13-30%-berat). Bahan bakar nabati yang dapat dihasilkan dari lignoselulosa adalah bioetanol generasi kedua dan biogas. Proses untuk mendapatkan bahan bakar nabati tersebut dapat ditempuh dengan melalui perlakuan awal untuk mendegradasi lignin dan tahap lanjut untuk mengubah selulosa dan hemiselulosa menjadi BBN.



Gambar 2.1. Tahapan proses lignoselulosa menjadi bioetanol atau biogas (Taherzadeh & Karimi, 2008)

Proses konversi lignoselulosa menjadi bioetanol terjadi melalui empat tahap

dasar, yaitu:

1. Perlakuan awal atau **delignifikasi**, yaitu proses untuk mendegradasi lignin, melarutkan kristal polisakarida sehingga memperlancar proses reaksi hidrolisis dan fermentasi karena selulosa dapat dicapai oleh enzim selulase dan air. Perlakuan awal dapat menggunakan basa, asam atau *steam explosion*
2. **Hidrolisis** yaitu memecah rantai polisakarida menjadi monosakarida,
3. **Fermentasi** untuk mengubah monosakarida menjadi etanol.
4. Proses **pemurnian** etanol umumnya menggunakan teknik distilasi atau teknik separasi lainnya.

Perlakuan Awal (Delignifikasi)

Perlakuan awal (*pretreatment*) pada proses pengolahan bahan berlignoselulosa menjadi bioetanol sangat mempengaruhi keberhasilan proses secara keseluruhan. Ada beberapa macam cara perlakuan awal untuk mengurangi/memisahkan lignin dari bahan, diantaranya :

- Perlakuan dengan Basa

Perlakuan dengan basa bertujuan untuk melarutkan lignin dan sebagian hemiselulosa dengan merendam bahan lignoselulosa dalam larutan basa seperti NaOH dan Ca(OH)₂. Proses ini dapat berlangsung pada temperatur rendah namun pada waktu yang relatif lama dan konsentrasi basa yang tinggi. Perlakuan ini memberikan peningkatan tajam pada hasil hidrolisis enzim. Perlakuan dengan basa lebih efektif digunakan untuk limbah pertanian dibandingkan untuk bahan-bahan kayu. Dibanding perlakuan dengan asam dan agen oksidator, perlakuan dengan basa adalah metode yang paling efektif untuk merusak ikatan ester antara lignin, hemiselulosa, dan selulosa serta mencegah terjadinya fermentasi hemiselulosa

- Perlakuan dengan Asam

Perlakuan dengan asam juga bertujuan untuk melarutkan lignin dan sebagian hemiselulosa dengan merendam bahan lignoselulosa dalam larutan asam seperti H₂SO₄ atau HCl. Proses ini biasanya berlangsung pada temperatur tinggi namun pada waktu yang relatif singkat.

Universitas Indonesia

Konsentrasi asam yang digunakan dapat berupa asam encer atau asam pekat. Perlakuan ini juga memberikan peningkatan tajam pada hasil hidrolisis enzim. Perlakuan dengan asam kurang efektif digunakan untuk limbah pertanian dibandingkan untuk bahan-bahan kayu karena pada umumnya yang hilang adalah hemiselulosanya.

- Perlakuan dengan *Steam Explosion*

Perlakuan awal dengan steam explosion mereaksikan bahan dalam steam bertekanan tinggi yang kemudian diturunkan secara tiba-tiba. Dari proses ini dapat dihasilkan produk samping berupa vanilin.

Pengaruh pretreatment yang dilakukan terhadap komposisi kimia dan struktur bahan disajikan dalam tabel 2.8. di bawah.

Tabel 2.5. Efek Pretreatment pada Komposisi Kimia dan Struktur Kimia/Fisika Bahan lignoselulosa (Sumber : Mosier et al., 2005)

Metode Pretreatment	Peningkatan akses area permukaan	Dekristalisasi Selulosa	Pembuangan Hemiselulosa	Pembuangan Lignin	Alterasi Struktur Lignin
Steam explosion tanpa katalis	•		•		○
<i>Liquid hot water (LHW)</i>	•	ND	•		○
<i>HW pH terkontrol</i>	•	ND	•		ND
Aliran melalui <i>LHW</i>	•	ND	•	○	
Asam encer	•		•		•
Aliran asam	•		•	○	•
Basa	•	ND	○	•	•
<i>Ammonia Free Explosion (AFEX)</i>	•	○	○	•	•
<i>Ammonia Recycled Percolation (ARP)</i>	•	○	○	•	•

Keterangan :

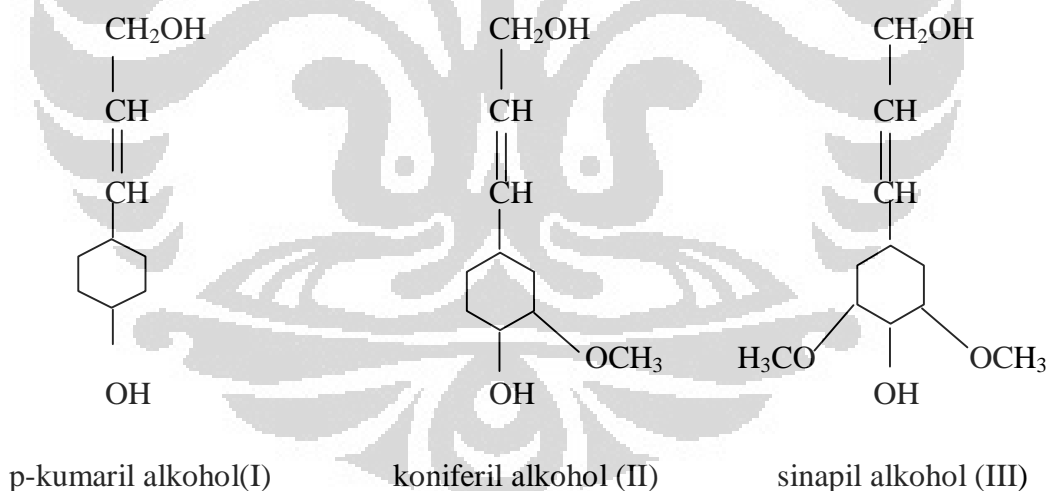
- Efek mayor
- Efek minor

ND : tidak diketahui

2.2. LIGNIN

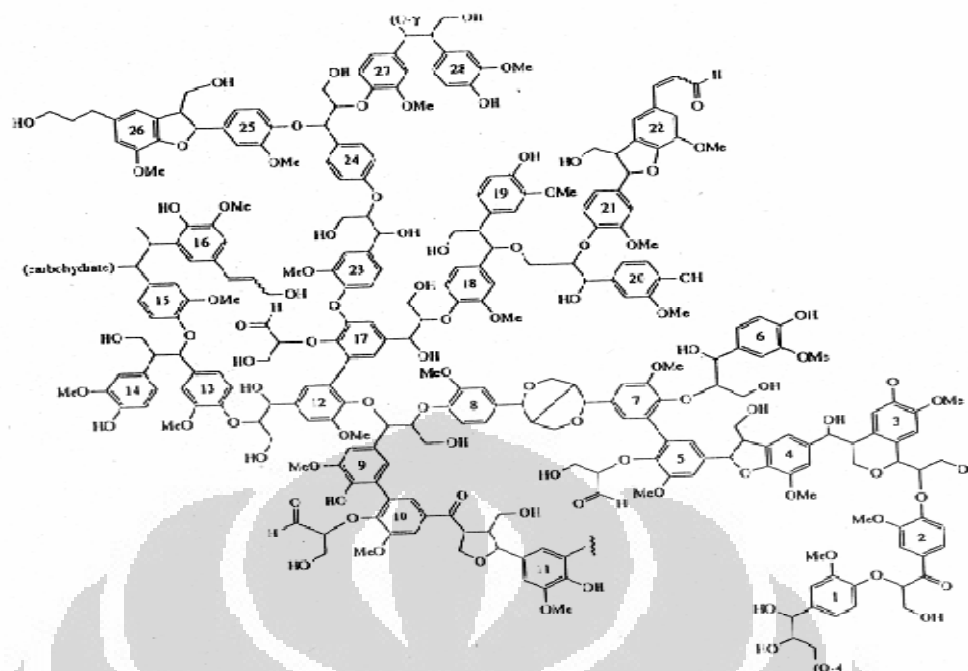
Lignin merupakan bagian utama dari dinding sel tanaman yang merupakan polimer terbanyak setelah selulosa. Lignin merupakan polimer yang mengandung penyilpropana (Sjostrom, 1981). Kandungan lignin dalam kayu berkisar antara 20-25% untuk kayu daun lebar (*hardwood*). Lignin terbagi dalam dua kelompok, yaitu lignin guaiasil dan lignin guaiasil-siringil (Akhmadi, 1990). Kelompok lignin guaiasil (koniferil alkohol) yang terdapat dalam kayu daun jarum (*softwood*) sebesar 26-32%. Kelompok lignin guaiasil-siringil (sinapil alkohol atau koniferil alkohol) terdapat pada kayu daun lebar (*hardwood*) sebanyak 20-28%.

Unit dasar penyusun lignin adalah aromatik propenil alkohol (monolignol) yang terdiri atas : koniferil alkohol (4-(3-hidroksi-1-propenil)-2-metoksifenol), *p*-kumaril alkohol (4-[(*E*)-3-hidroxi-1-prop-1-enil]fenol), dan sinapil alkohol (4-hidroksi-3,5-dimetoksisinamil alkohol), 4-(3-hidroksi-1-propenil)-2-metoksifenol, dimana koniferil alkohol menjadi penyusun utamanya.



Gambar 2.2. Unit penyusun lignin (Fengel dan Wagener, 1989)

Struktur model makromolekul lignin tidak dapat dideskripsikan sebagai kombinasi sederhana dari beberapa unit monomernya dengan beberapa tipe, seperti pada selulosa atau polyose. Struktur lignin tergantung pada modelnya (Fengel dan Wegener, 1989).



Gambar 2.3. Gugus utama lignin dalam struktur alam hipotetis (Gandini, A. 2008)

Seluruh biomassa berlignoselulosa mengandung lignin dalam jumlah yang signifikan, yaitu antara 15-0%. Dalam proses pembuatan bioetanol, selulosa dan hemiselulosa dapat dikonversikan menjadi gula dan selanjutnya difermentasikan menjadi etanol. Tidak demikian halnya dengan lignin. Lignin tidak dapat diubah menjadi gula terfermentasi. Oleh karenanya, setiap proses produksi bioetanol yang menggunakan lignoselulosa sebagai bahan baku akan menghasilkan lignin sebagai produk samping dalam jumlah yang signifikan pula.

Sebagian besar dari lignin yang berada dalam proses konversi biomassa menjadi etanol akan berada pada residu padatan yang tertinggal, baik pada proses pretreatment, hidrolisa dengan asam encer sampai pada proses SSF. Lignin dengan berat molekul tinggi (HMW lignin) ini larut dalam larutan berbasis air dan siap direkoveri dari protein, karbohidrat sisa yang tak terkonversi dan material nonlignin lainnya dalam residu, dengan pelarutan (Miller et.al., 2002).

Penggunaan lignin dari limbah proses bioetanol berbasis jagung sebagai antioxidant dalam pengikat aspal (asphalt binder) juga telah dilakukan (McCready dan Williams, 2007). Lignin yang mengandung struktur phenolic dalam jumlah besar sangat berpotensi digunakan sebagai antioksidan dan perekat. Lignin

berfungsi untuk mengurangi waktu oksidasi sehingga aspal tidak mudah menjadi kaku, rapuh dan retak.

Pemanfaatan lignin dari limbah bioetanol berbasis bagas sebagai bahan tambahan perekat pada papan serat (*fibre board*) juga telah dilakukan oleh Prasetya dkk (2010) dengan mereaksikan lignin dari hidrolisat dengan larutan phenolic. Larutan yang dihasilkan ditambahkan pada perekat Phenol formaldehida (PF) dan Urea formaldehida (UF) yang digunakan pada pabrik papan serat.

Upaya pemanfaatan hasil samping lignin dari proses hidrolisa dengan asam sebagai Lignin asam sulfat (*sulfuric acid lignin*) yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku dispersan dan resin penukar ion telah dilakukan dengan menggunakan bahan baku kayu keras dan kayu lunak (Matsushita *et.al.*, 2007).

Metode Isolasi Lignin

Untuk mengisolasi lignin ada beberapa cara yang dapat digunakan, diantaranya : metode Klason, metode Bjorkman (metode lignin kayu yang digiling), metode lignin enzim selulolitik (*Cellulolythic Enzyme Lignin/CEL*), dan metode isolasi lignin teknis (Guerra *et al.* 2006)

1) Metode Klason

Lignin Klason diperoleh dengan menghilangkan polisakarida dari kayu yang diekstraksi dengan hidrolisis menggunakan asam sulfat 72%

2) Metode Bjorkman

Metode isolasi ini dilakukan dengan cara menggiling bubuk kayu dalam penggiling bola (*ball mill*), karena itu disebut juga metode 'lignin kayu yang digiling' (*Milled Wood Lignin/MWL*). Bubuk kayu dapat digiling dalam keadaan kering atau dengan menggunakan pelarut seperti toluene. Ekstraksi dengan menggunakan campuran dioksan-air dapat digunakan untuk memperoleh struktur sel kayu dirusak dari bagian lignin

3) Metode CEL

Isolasi lignin digunakan dengan menggunakan enzim. Polisakarida dapat dihilangkan dengan enzim-enzim dari bubuk kayu yang digiling hingga halus.

4) Metode Isolasi Lignin Teknis

Ini adalah metode yang banyak digunakan untuk mengisolasi lignin dari larutan sisa pemasak pulp. Ada berbagai teknik untuk mengisolasi lignin yang telah dipelajari sejak lama. Pada prinsipnya semuanya diawali dengan proses pengendapan padatan. Kim *et al.* (1987) dan Lachenal (2004) mengembangkan teknik isolasi lignin untuk mendapatkan kemurnian yang tinggi. Tahapan prosesnya sebagai berikut :

- Pengendapan lignin dengan asam sulfat
- Pencucian dengan H_2SO_4
- Pelarutan endapan lignin dengan menggunakan NaOH
- Pengendapan lagi dengan H_2SO_4
- Pencucian dengan air
- Pengeringan padatan lignin

2.3. LIGNOSULFONAT

Lignosulfonat (disebut juga lignin sulfonate) adalah salah satu derivat lignin yang diperoleh dengan cara sulfonasi lignin, merupakan polimer polielektrolit yang larut dalam air. Pereaksi sulfonasi yang digunakan umumnya menggunakan senyawa sulfit atau bisulfit. Umumnya lignosulfonat diperoleh dari lindi hitam (*black liquor*) yang berasal dari buangan pabrik pulp, baik yang menggunakan proses sulfit maupun proses lain seperti Kraft (proses yang secara komersial paling banyak digunakan di dunia). Beberapa usaha untuk membuat lignosulfonat dari bahan baku lain telah diteliti, misalnya dari lignin sisa proses pembuatan bioetanol dengan proses elektrodialisa (Batchelder, B. 2005). Lignosulfonat secara komersial banyak digunakan sebagai *additive* (zat tambahan) yang berfungsi sebagai *plasticizer* pada pembuatan semen dan beton serta sebagai bahan perekat (*adhesive*). Lignosulfonat juga dapat digunakan sebagai surfaktan, bahan baku pembuatan vanillin, sebagai pengikat/*binder* pada keramik dan pakan

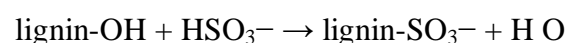
ternak, dispersant untuk pewarna, *conditioner*, *paper coating*, pupuk, aditif pada pembuatan *tissue culture*, dll.

Sebagai plasticizer dalam semen, lignosulfonat dapat mengurangi penggunaan air yang digunakan sebagai binder, sehingga campuran adukan semen (mortar) maupun concrete dapat dibentuk lebih baik tanpa menambahkan terlalu banyak air dan mengurangi energi yang dibutuhkan untuk mengeringkan semen tersebut. Lignosulfonat juga bersifat *low corrosion*. Penambahan 1-2% plasticizer per unit berat semen sudah cukup. Penambahan yang berlebihan justru akan mengakibatkan segregasi berlebih pada beton atau semen sehingga tidak dianjurkan. Lignosulfonat merupakan *plasticizer* yang paling banyak digunakan dalam industri konstruksi, walaupun saat ini sudah banyak juga industri yang menggunakan polikarboksilat sebagai *admixture*. Plank (2004) menyebutkan bahwa konsumsi tahunan lignosulfonat di Jerman mencapai 700.000 metrik ton seperti dapat dilihat dalam tabel 2.9. dibawah.

Tabel 2.6. Bio admixture dan sintetik admixture yang digunakan dalam *concrete* di Jerman (Plank 2004)

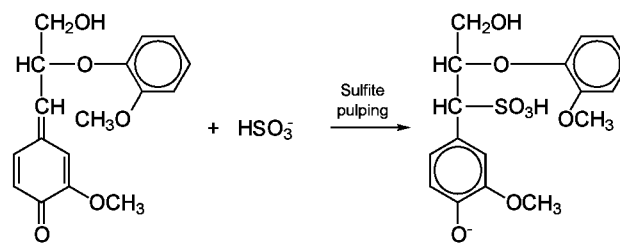
Tipe produk	Kategori admixture	Konsumsi tahunan (metric ton)
Lignosulfonat	Bio	700.000
Resin polikondensat (BNS, PMS)	Sintetik	550.000
Polikarboksilat	Sintetik	150.000
Sodium glukonat	Sintetik	50.000
Hidrolisat protein	Bio	20.000
Getah (gum) Welan	Bio	200

Pembentukan lignosulfonat terjadi melalui reaksi sulfonasi molekul lignin dengan bisulfite.



Universitas Indonesia

Pembentukan lignosulfonat pada proses sulfit pulping adalah sebagai berikut :



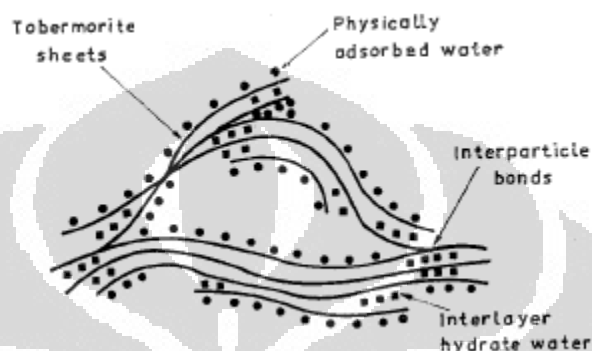
Gambar 2.4. Pembentukan lignosulfonat pada proses sulfit pulping
(Sumber : Kirk-Othmer, 1998)

Mekanisme terbentuknya lignosulfonat ini terjadi melalui dua reaksi, yaitu *hidrolisis* dan *sulfonasi*. Hidrolisis merupakan reaksi pemecahan molekul lignin/lignosulfonat (polimer) menjadi molekul yang lebih kecil. Dengan pemecahan molekul ini maka lignosulfonat dapat larut dalam air. Sulfonasi merupakan reaksi antara ion bisulfite dengan molekul lignin.

Reaksi yang terjadi pada proses sulfonasi lignin ini termasuk reaksi ireversibel dan bersifat endotermis.

Admixture lignosulfonat dapat mengurangi tegangan permukaan air pada semen dan menaikkan *creep* pada pasta semen. Morgan (1974) menyatakan bahwa bahan tambahan lignosulfonat berpengaruh nyata pada perubahan karakteristik panjang-serap terutama pada masa awal pengeringan. Pasta semen adalah tempat terjadinya *creep* dan susut kering pada beton. Model sederhana semen Portland terhidrasi digambarkan sebagai *tobermorite gel*. Gel *tobermorite* terhidrasi atau kristal adalah struktur konfigurasi berlapis tidak teratur atau tanpa pengaturan sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 8. Air merupakan bagian struktural (cross-link atau web) antara lapisan. Air ini adalah air yang secara kimia merupakan air hidrat antar lapisan, berbeda dari air yang terserap secara fisik. Pemindahan air hidrat antar lapisan inilah yang memegang peranan penting dalam susut kering semen dan proses *creep*. Morgan melaporkan bahwa penambahan lignosulfonat dalam semen menyebabkan makin banyaknya celah bagi keluarnya air terhidrasi yang ada di ruang antar lapisan dan memperlebar ruang antar lapisan,

memudahkan keluarnya air terhidrasi. Ini diperkuat dengan penambahan *accelerator* berupa CaCl_2 . Hal ini didukung pernyataan Stupachenko (1967) bahwa walaupun lignosulfonat tidak mengubah porositas total pasta semen, tetapi lignosulfonat mengubah distribusi ukuran pori, meningkatkan volume pori sampai radius 100×10^{-8} cm.



Gambar 2.5. Model sederhana struktur Portland Cement terhidrasi
(Morgan, 1974)

Pemilihan proses sulfonasi tergantung pada banyak faktor, diantaranya karakteristik dan kualitas produk akhir yang diinginkan, kapasitas produksi yang disyaratkan, biaya bahan kimia, biaya peralatan proses, sistem pengamatan yang diperlukan dan biaya pembuangan limbah proses (Syahbirin, 2009). Faktor-faktor yang harus diperhatikan untuk menghasilkan kualitas produk terbaik adalah perbandingan reaktan, suhu reaksi, pH, konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan dan lama pengadukan (Foster 1996, Kamoun dan Chaabouni 2000).

Proses sulfonasi pada lignin mengubah sifat hidrofilitas dari lignin yang kurang polar dengan memasukkan gugus sulfonat yang lebih polar dari gugus hidroksil. Hal ini menyebabkan meningkatnya sifat hidrofilitas dan menjadikan lignosulfonat larut dalam air.

Proses sulfonasi konvensional umumnya dilakukan dengan sulfometilasi lignin, yaitu mereaksikan lignin (25% padatan) dengan formaldehida dan natrium sulfid. Dilling *et al.* (1990) mematenkan proses pembuatan lignosulfonat melalui

metode sulfonasi antara lignin dengan senyawa natrium sulfit dan natrium bisulfit. Pereaksi sulfit yang digunakan 2,5-3,5 mol per 1000 gram lignin, proses dilakukan pada $\text{pH} < 6,6$ dan suhu $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan selama reaksi pH meningkat hingga sekitar 7,5. Produk lignosulfonat yang dihasilkan digunakan sebagai dispersan pewarna.

Sulfonasi lignin dari lindi hitam industri pulp berbahan baku *esparto* (sejenis rumput-rumputan) dilakukan Kamoun *et al.* (2003) dengan mereaksikan lignin (pH 3-4) dengan campuran sulfit dan formaldehida (rasio mol 0,6 : 0,8) pada suhu $10 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan pH 7-9 selama 3-6 jam. Konsentrasi sulfit yang digunakan 20-50% dari berat lignin dan menghasilkan lignosulfonat yang larut dalam air, dalam asam asetat glacial dan asam sulfat.

2.4. BAHAN TAMBAHAN KIMIA PADA SEMEN (ADMIXTURE)

Admixture adalah bahan kimia yang ditambahkan pada semen dan beton. Penambahan dilakukan pada tahap pencampuran (*mixing*) untuk memodifikasi beberapa karakteristik semen atau pada beton yang diinginkan (*Cement & Concrete Institute*, 2009). Tujuan pencampuran ini diantaranya adalah untuk meningkatkan daya kerja beton dan semen tanpa mengubah kandungan air, untuk mengurangi kandungan air tanpa mengubah daya kerja, menyesuaikan waktu pengerjaan, mengurangi pemisahan (*segregation*) ataupun pelelehan (*bleeding*) yang mungkin terjadi, mempercepat laju penguatan semen dan beton pada waktu yang lebih cepat, meningkatkan kekuatan semen dan beton, memperbaiki ketahanan (*durability*) dan mengurangi permeabilitas, serta mengurangi total biaya bahan yang digunakan pada semen dan beton.

Secara umum ada beberapa macam admixture :

a. Plasticizer (*Water reducing admixture*)

Water reducing admixture mempunyai fungsi sebagai berikut :

- Mempertahankan *slump* (penurunan dari adukan semen) dan kemudahan pengerjaan
- Mengurangi penggunaan air dan semen

Beberapa jenis water reducing admixture ini diantaranya adalah asam lignosulfonat dan garamnya, asam hidroksil karboksilat dan garamnya, atau modifikasi dari keduanya.

b. Superplasticizer

Fungsi *superplasticizer* adalah :

- Meningkatkan kemudahan pengerjaan atau mempertinggi workabilitas (*workability*)
- Dengan menambahkan admixture, kuat tekan beton lebih tinggi karena dengan kekentalan adukan tetap sama tetapi nilai factor air semen (f.a.s) lebih rendah hingga 15-25%
- Penambahan admixture ini juga menyebabkan kuat tekan tetap sama walaupun kekentalan adukan beton lebih encer dengan nilai f.a.s tetap sama

Jenis bahan superplasticizer ini antara lain sulfonat melamin formaldehida, sulfonat naftalene formaldehida dan modifikasi lignosulfonat.

c. *Air Entrainer*

Berfungsi mengontrol jumlah gelembung udara dalam beton, sehingga meninggikan sifat kedap udara, meningkatkan resistensi freeze-thwa, menurunkan densitas, dan meninggikan workabilitas.

Jenis *air entrainer* diantaranya : resin kayu, minyak/lemak dan hidrokarbon sulfonat

d. Accelerator

Berfungsi mempercepat proses ikatan dan pengerasan beton serta mempercepat waktu pengerjaan. Ini digunakan jika pengerjaan dilakukan dibawah permukaan air atau untuk penyelesaian segera, misalnya pada balok prategang jembatan.

Contohnya adalah kalsium khlorida, kalsium format, NaOH, KOH, dan beberapa bahan organic.

e. Retarding admixture

Berfungsi memperlambat proses ikatan beton, memperpanjang waktu pengerjaan. Digunakan jika jarak antara tempat pengadukan beton dengan

tempat penuangannya cukup jauh, sehingga ada selisih antara penuangan dan pemadatan lebih dari 1 jam.

Beberapa admixture dapat mempunyai fungsi ganda, misalnya sebagai water reducing dan sekaligus juga menjadi air entrainer.

2.5. ADUKAN SEMEN (MORTAR)

Mortar digunakan untuk pertama kali pada awal tahun 2600 SM di Mesir, saat itu mortar dibuat dengan gypsum yang dibakar dicampur dengan pasir. Selanjutnya pembuatan mortar berkembang dengan mencampurkan beberapa material seperti kapur yang dibakar, abu vulkanik dan pasir di Italia dan Yunani. Sejak abad 20 hingga sekarang, mortar dibuat dengan mencampurkan semen Portland dan pasir (ASTM C 270, 1992). Mortar didefinisikan sebagai campuran dari semen, pasir, dan air, yang merupakan perekat utama dalam campuran beton. Selain untuk campuran beton, mortar juga digunakan sebagai plesteran dalam pemasangan batu bata yang berfungsi sebagai perekat untuk merekatkan batu bata menjadi kesatuan yang kuat dan kaku, sebagai pelapis dinding, plafon, dan material perbaikan lainnya.

Dalam pembuatan mortar, pasir, semen, dan air disiapkan terlebih dahulu dan berat masing-masing komponen tersebut dihitung berdasarkan komposisi *water/cement ratio* 0,6 dengan memperhatikan teknik pencampuran. Pasir yang akan digunakan harus diayak terlebih dahulu untuk mendapatkan ukuran butiran yang diinginkan.

Beberapa properties yang ditinjau pada pembuatan mortar adalah *compressive strength*, *tensile strength*, *water absorption*, dan *density*. Komposisi mortar yang tepat untuk plesteran adalah semen : pasir = 1:3 sampai 1:4, sedangkan untuk trasram 1:5 sampai 1:6. Bila diperlukan beberapa admixture dengan dosis tepat dapat ditambahkan untuk meningkatkan beberapa properties mortar. Pengujian dilakukan sesuai ASTM C91 dan C270 serta SNI 03-1972-1990 dan 03-1974-1990.

Saat ini beton atau mortar banyak digunakan dalam pembuatan jalan menggantikan aspal. Hal ini karena beton memiliki beberapa kelebihan dibandingkan aspal yaitu :

Universitas Indonesia

- Lebih tahan terhadap genangan air sehingga juga lebih tahan terhadap banjir
- Dapat menahan beban kendaraan yang berat
- Perawatan lebih hemat dibanding aspal
- Pengadaan materialnya lebih mudah didapat

Tetapi beton juga memiliki kekurangan yaitu :

- Kualitas beton tergantung pengerjaannya. Pengeringan yang terlalu cepat mengakibatkan keretakan jalan dan kuat tekan menurun. Ini mengakibatkan dampak berupa kemacetan lalu lintas yang berlarut-larut. Hal ini diatasi dengan menambahkan bahan aditif.
- Untuk penggunaan pada jalan raya dengan kapasitas berat kendaraan yang tinggi maka dibutuhkan biaya konstruksi jalan beton yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan aspal, walaupun biaya perawatannya lebih rendah
- Kehalusan dan gelombang jalan sangat ditentukan oleh proses pengecorannya sehingga dibutuhkan pengawasan yang sangat ketat

Berdasarkan Pedoman Pelaksanaan Pekerjaan Beton untuk Jalan dan Jembatan (www.gapensijatim.org) mutu beton yang digunakan dalam pekerjaan jalan dan jembatan adalah sebagai berikut

1. *Beton mutu tinggi,*

kuat tekan antara 35 – 65 Mpa setara K400 – K800.

- Umumnya digunakan untuk beton prategang seperti tiang pancang beton prategang, gelagar beton prategang, pelat beton prategang dan sejenisnya.

2. *Beton mutu sedang,*

kuat tekan antara 25 – <35 Mpa setara K250 -<K400.

- Umumnya digunakan untuk beton bertulang seperti pelat lantai jembatan, gelagar beton bertulang, diafragma, kerb, beton pracetak, [gorong-gorong](#) beton bertulang, bangunan bawah jembatan.

3. *Beton mutu rendah,*

- Untuk kuat tekan 15 – <20 Mpa setara K175 – <K250 umumnya digunakan untuk struktur beton tanpa tulangan seperti beton siklop, trotoar dan pasangan batu kosong yang diisi adukan, pasangan batu.

Universitas Indonesia

- Untuk kuat tekan 10 – <15 Mpa setara K125 – <K175 umumnya digunakan sebagai lantai kerja, penimbunan kembali dengan beton.

2.6. STATE OF THE ART

Proses produksi bioetanol yang berbeda-beda baik dari sudut pretreatment (perlakuan awal), hidrolisis maupun fermentasi, serta beragamnya bahan baku yang digunakan berpotensi besar menghasilkan limbah lignin yang dapat dimanfaatkan lebih lanjut sebagai bahan bernilai lebih, sehingga tidak hanya dibuang atau dibakar begitu saja. Penelitian untuk memanfaatkan lignin dari limbah buangan produksi bioetanol telah mulai dilakukan karena potensi lignin dalam buangan yang sangat besar. McCready dan Williams (2007) menggunakan lignin dari limbah proses bioetanol berbasis jagung sebagai antioxidant dalam pengikat aspal (asphalt binder). Pemanfaatan lignin dari limbah bioetanol berbasis bagas sebagai bahan tambahan perekat pada papan serat (*fibre board*) juga telah dilakukan oleh Prasetya dkk (2010) dengan mereaksikan lignin dari hidrolisat dengan larutan phenolic. Larutan yang dihasilkan ditambahkan pada perekat Phenol formaldehida (PF) dan Urea formaldehida (UF) yang digunakan pada pabrik papan serat. Betchelder (2005) telah mematenkan proses pembuatan lignosulfonat dari limbah Kraft dan sisa proses pembuatan bioetanol dengan proses elektrodialisa.

Pemanfaatan lignosulfonat sebagai admixture pada FRC telah dilakukan oleh Wang (1990) dimana lignosulfonat dimanfaatkan sebagai salah satu komponen dalam pembuatan mortar (campuran semen). Wang menggunakan serat sintesis seperti Kevlar, Herculon dan Nylon dalam FRC. Syahbirin (2009) memanfaatkan lignin dari lindi hitam untuk pembuatan Sodium lignosulfonat dan Sulfonat hidroksimetil fenol lignin asam sulfat (SHF-LAS) sebagai bahan pendispersi dalam pasta gypsum. Dilling (1998) telah mematenkan pula salah satu cara memproduksi lignin tersulfonasi beraktivitas tinggi (*high activity sulfonated lignin*) sebagai *dye dispersant* dengan menggunakan bahan baku limbah pabrik pulp.

Morgan (1974) menyatakan bahwa penggunaan lignosulphonate sebagai admixtures dapat memperbaiki *drying shrinkage* dan *creep* dari mortar, terlebih bila ditambahkan CaCl_2 atau triethanolamine sebagai *accelerator*, karena dapat menambah celah keluar bagi air terhidrasi dan ruang antar lapisan air terhidrasi. Sebagai plasticizer dalam semen, lignosulfonat dapat mengurangi penggunaan air yang digunakan sebagai binder, sehingga campuran adukan semen (mortar) maupun concrete dapat dibentuk lebih baik tanpa menambahkan terlalu banyak air dan mengurangi energi yang dibutuhkan untuk mengeringkan semen tersebut. Lignosulfonat juga bersifat *low corrosion*. Modifikasi lignosulfonat untuk *admixture* mortar dan *concrete* (*thermally modified lignosulfonat*) telah dilakukan dengan memodifikasi lignosulfonat yang diperoleh dari industri (limbah sulfit setelah fermentasi) dengan cara *spray drying* (Gennady, Michael dan Andrei, 2002). Penggunaan lignosulfonat sebagai admixture telah lama digunakan secara komersial dan menempati posisi tertinggi dalam konsumsi admixture tiap tahunnya (Plank, 2004). Petersen dan Gundersen (2004) dalam penelitiannya menyatakan bahwa *workability* mortar meningkat seiring meningkatnya jumlah fly ash dan lignosulfonat yang ditambahkan. Semen campuran (*blended cement*) membutuhkan lebih sedikit plasticizer dibanding semen yang hanya berupa *clinker*.

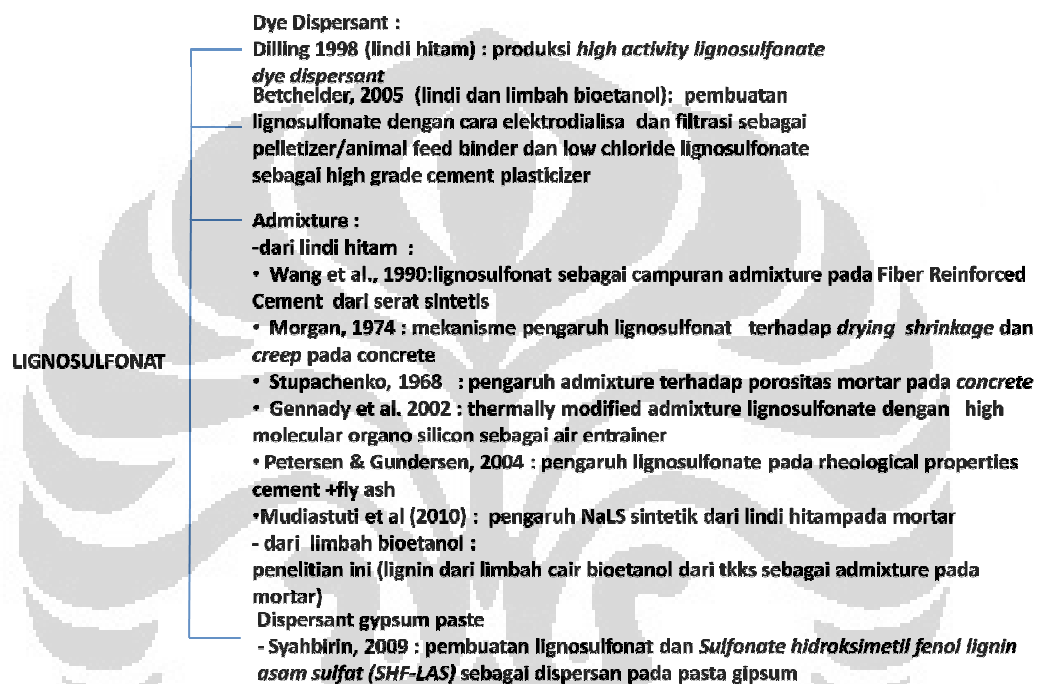
Keseluruhan lignosulfonat yang digunakan dalam penelitian di atas umumnya menggunakan bahan baku lignosulfonat komersial dari lindi hitam (limbah buangan pabrik pulp). Walaupun superplasticizer berupa polikarboksilat makin banyak digunakan sebagai *admixture*, alasan harga yang jauh lebih kompetitif serta semakin meningkatnya harga minyak mentah dunia sebagai bahan baku polikarboksilat dan plasticizer lainnya membuat lignosulfonat tetap menarik untuk digunakan. Saat ini, beberapa pabrik sulfit pulp telah ditutup karena alasan kelestarian lingkungan hidup. Karena itu sumber suplai tradisional lignosulfonat semakin berkurang (Stern & Schwarzbauer, 2008). Produksi bioetanol yang semakin mengarah kepada penggunaan lignoselulosa sebagai bahan baku menyisakan lignin sebagai limbah dari proses produksinya, baik dari pretreatment maupun hidrolisis, yang dapat disulfonasi menjadi lignosulfonat. Penelitian yang memanfaatkan lignosulfonat dari limbah lignin proses pretreatment bioetanol dari

Universitas Indonesia

TKKS, jerami padi dan bagas sebagai bahan aditif mortar belum pernah dilaksanakan. Lignin yang diperoleh dari limbah cair pretreatment bioetanol diduga juga dapat digunakan sebagai bahan aditif pada mortar sebagai *water reducer*.

Penambahan lignosulfonat sebagai plasticizer walaupun mengurangi jumlah air yang diperlukan tetapi mempunyai kelemahan dalam hidrasinya, yaitu lamanya waktu hidrasi yang dibutuhkan karena penguapan air hanya terjadi di awal masa pengeringan. Oleh karena itu diperlukan modifikasi terhadap lignosulfonat atau dengan penambahan bahan lain yang dapat mempercepat proses hidrasinya. Nadif (2002) dalam penelitiannya menyatakan bahwa lignin dari *flax* dan *hemp* dapat digunakan sebagai water reducer dengan kinerja yang lebih baik dibanding lignosulfonat. Yelle (2009) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa selama waktu *curing* poly isocyanate dengan kayu akan membentuk senyawa amida bila ada penambahan nucleophilic dengan gugus aromatic lignin. Frihart (2005) menyatakan bahwa poly isocyanate banyak digunakan sebagai perekat kayu walaupun harganya cukup mahal karena laju reaksinya yang cepat, penggunaannya yang efisien, dan kemampuannya merekat pada permukaan yang sulit berikatan. API membentuk homopolimer, tetapi membutuhkan air untuk aktivasinya. Walaupun selama ini API lebih dikenal sebagai binder untuk produk berbahan kayu akan tetapi karena bila direaksikan dengan air dapat menarik gugus OH dari air, melepaskan gugus CO₂ dan dapat berikatan dengan baik dengan lignin, diduga dapat mempercepat waktu hidrasi mortar yang mendapatkan aditif lignin.

Dalam penelitian ini diusulkan pembuatan admixture dari limbah lignin sisa hasil pretreatment TKKS dengan basa pada proses sintesa bioetanol. Lignin hasil dimanfaatkan sebagai *admixture* mortar dengan ditambahkan perekat API. Penambahan API pada aplikasi lignin sebagai *admixture* pada mortar diduga dapat meningkatkan kuat lentur mortar.



Gambar 2.6. State of the Art

BAB III

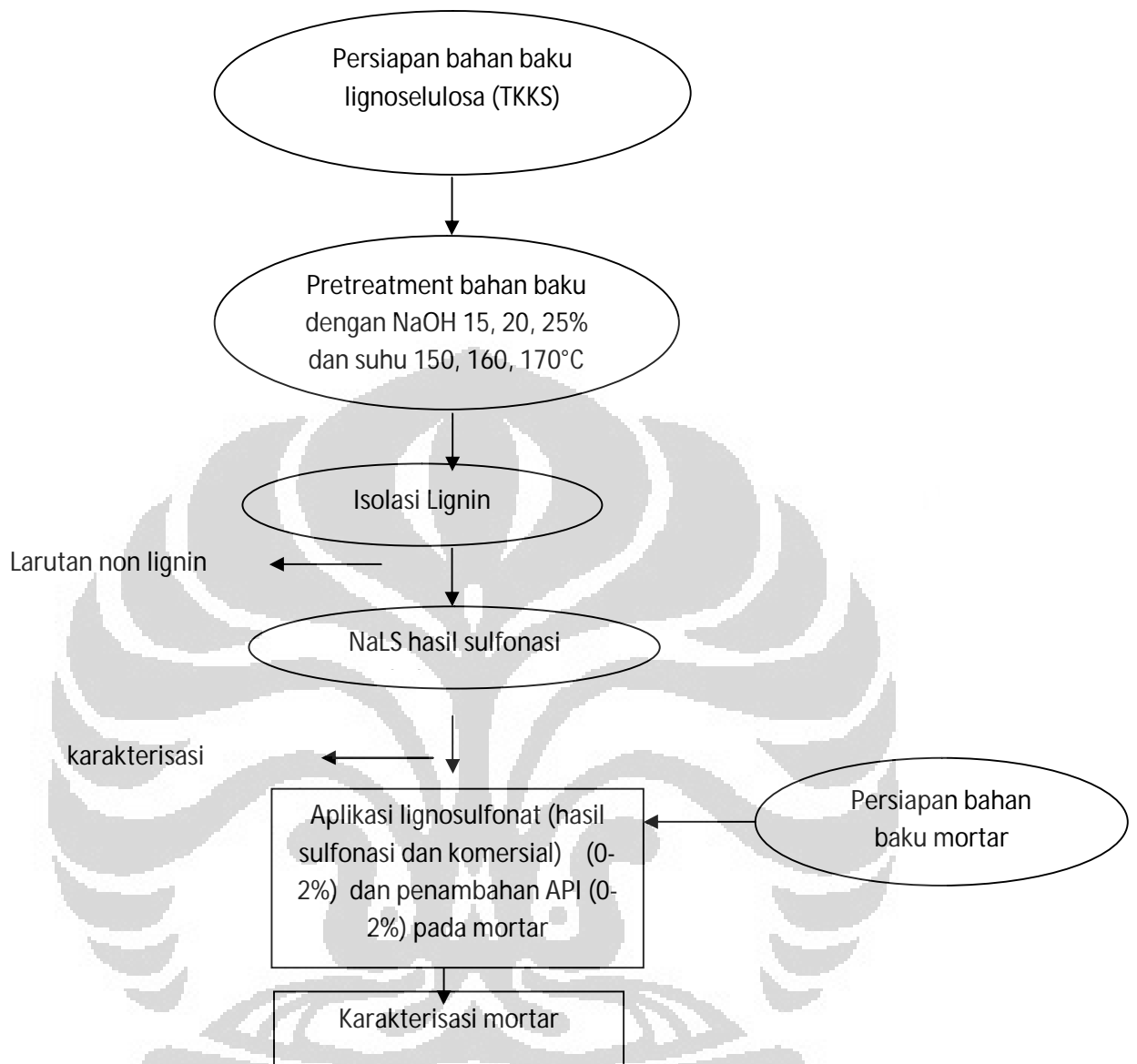
METODOLOGI

Bab ini menjelaskan tentang rancangan penelitian, peralatan dan bahan yang digunakan dalam penelitian, diagram alir penelitian, serta prosedur yang harus dilakukan untuk mencapai tujuan dari penelitian ini.

3.1. RANCANGAN PENELITIAN

3.1.1. Diagram Alir Penelitian

Penelitian dilakukan sesuai alur dalam gambar 3.1.dibawah. Gambar tersebut menjelaskan aliran proses penelitian sampai diperoleh kondisi optimum proses pembuatan dan aplikasi lignosulfonat pada mortar. Setelah persiapan dan karakterisasi bahan baku, dilakukan isolasi lignin dari bahan baku yang telah diberikan perlakuan awal dengan NaOH. Selanjutnya dilakukan isolasi lignin dengan menambahkan H_2SO_4 hingga terbentuk Na Lignosulfonat. Karakteristik lignosulfonat yang dihasilkan dianalisa dengan FTIR spectro. Selanjutnya aplikasi pada mortar dilakukan dengan menambahkan lignosulfonat dan API, baru kemudian dilakukan pengujian karakteristik sampel. Karakteristik yang akan diuji adalah studi sifat fisik dan mekanik seperti uji densitas, kuat tekan, serta kemudahan pengerjaan dari mortar. Perbandingan karakteristik dilakukan dengan membandingkan sifat fisik mekanik adukan semen dengan lignosulfonat hasil sulfonasi tersebut dengan adukan semen yang menggunakan lignosulfonat komersial.



Gambar 3.1 Diagram alir alur penelitian

3.1.2. Penyiapan Bahan Baku

Bahan baku berupa TKKS dipersiapkan hingga menjadi serbuk berukuran ± 30 mesh. Analisa kadar lignin (TAPPI T222), ekstraktif, selulosa, dan hemiselulosa (TAPPI T203) dilakukan.

3.1.3. Pembuatan Lignosulfonat dan Uji kadar Lignosulfonat

Pretreatment dengan berbagai konsentrasi NaOH sebagai pelarut dan berbagai suhu pemasakan dilakukan sehingga diperoleh endapan lignin dan

karakterisasi isolate lignin dilakukan. Kadar lignosulfonat dianalisa dengan menggunakan Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR).

3.1.4. Penyiapan Bahan Baku Adukan Semen (mortar)

Bahan baku berupa semen, pasir dan air disiapkan. Pasir yang digunakan harus lolos ayakan 150 mesh dan tertahan 4 mesh. Pasir disaring kemudian dikeringkan dengan pemanasan dengan sinar matahari.

3.1.5. Aplikasi pembuatan Mortar

Pasir dan semen dicampur dengan perbandingan 2:1. Ke dalam campuran ditambahkan lignosulfonat dari hasil sulfonasi dan lignosulfonat komersial sebanyak 0; 1; dan 2%. Air ditambahkan dengan faktor air semen (f.a.s) 0,425; 0,45; 0,475 dan 0,5. Pasir dan semen dicampur dalam mixer selama 3 menit. Kemudian masukkan campuran lignosulfonat (0-2%) dan CaCl_2 (5%), aduk kembali selama 1 menit, Sebagian adukan mortar diuji workabilitynya untuk mengetahui kinerja water reducer. Setelah itu mortar segar dicetak ke dalam cetakan berbentuk silinder diameter 25mm dengan tinggi 50mm dalam 3 lapisan, setiap lapisan dipadatkan. Cetakan dilepas 1 hari setelah pencetakan. Kemudian benda uji disimpan dalam suhu ruang sampai hari pengujian (7-28 hari). Sebelum pengujian dilakukan, mortar terlebih dahulu ditimbang dan diukur diameter dan tingginya.

3.1.6. Pengujian Mortar

Uji Flowability/Workability dilakukan pada adukan mortar dengan menggunakan Flow Table tipe CN-160. Pengujian kuat tekan benda uji dilakukan dengan Universal Testing Machine dengan kapasitas maksimum pembebanan 50kN. Metode pengujian kuat tekan sesuai dengan SNI 03-1974-1990. Pelaksanaan pengujian dilakukan pada umur benda uji 7 dan 28 hari.

3.2. BAHAN DAN PERALATAN

3.2.1. Bahan baku

- tandan kosong kelapa sawit (TKKS) yang diambil dari PTPN VIII Malingping Banten,
- Portland cement
- pasir

- air

3.2.2. Bahan kimia

- H₂SO₄ (merck),
- NaOH teknis,
- CaCl₂
- API dari KoyoBond
- Sodium lignosulfonat komersial dari PT Ligno Specialty Chemicals

3.2.3. Alat yang digunakan

Peralatan yang digunakan :

- Hammer mill
- *Screen Sieve*
- Labu ekstraksi
- digester
- Oven
- Erlenmeyer
- Beaker glass
- Cawan petri
- Waterbath
- Universal Testing Machine merk Shimadzu dan asesoris pengujinya
- Fourier Transfer Infra Red Spectro
- Coldpress machine
- Cetakan mortar semen bentuk silinder diameter 25mm tingi 50mm
- Jangka sorong (*calipher*)
- Flow Table CPN-150 dan asesorisnya
- Mixer Pengaduk Semen
- Sendok semen dan kape

3.3. METODE PENELITIAN

3.3.1. Pretreatment substrat dengan NaOH

Substrat TKKS dicuci, dijemur hingga kering, digiling, dan disaring dengan ukuran partikel ± 30 mesh, dimasukkan ke dalam digester kemudian direndam

Universitas Indonesia

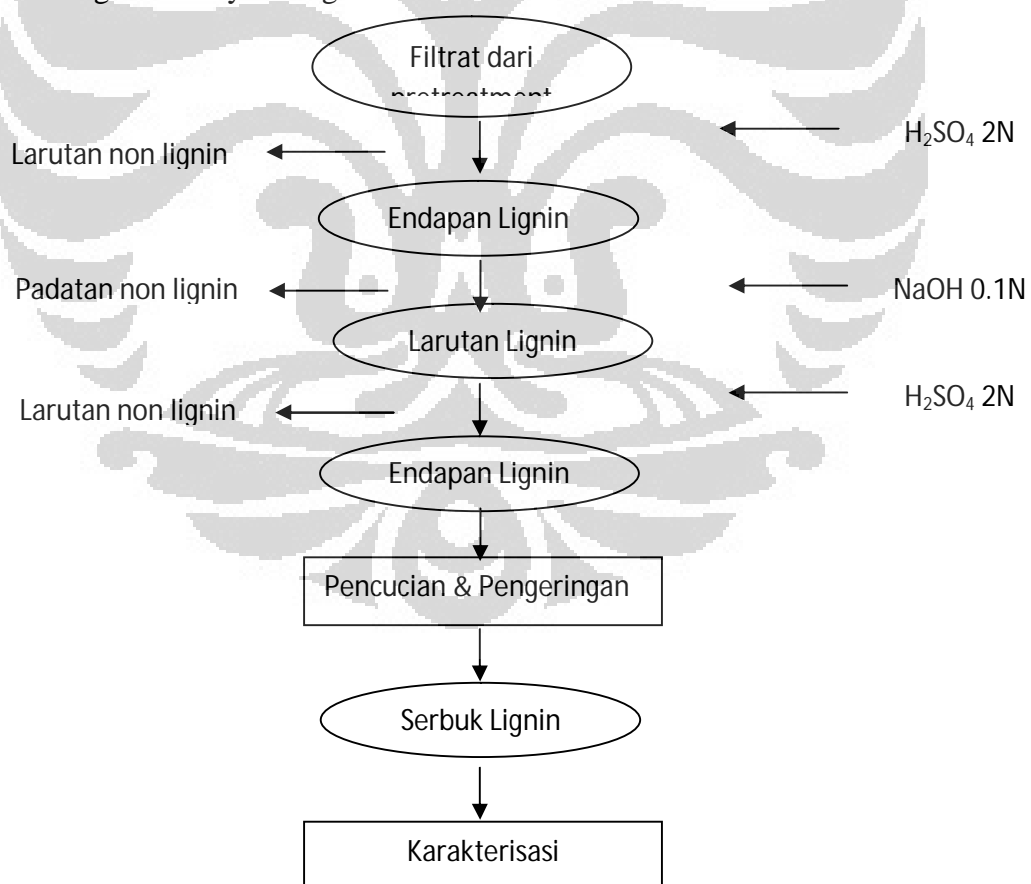
larutan NaOH 15, 20 dan 25% pada suhu 150, 160 dan 170°C dengan waktu reaksi 4 jam. Ini mengacu pada prosedur Hermawan, Y. dan Sudiyani, Y. (2009)

3.3.2. Penyiapan lignin dan Pembuatan Mortar

Isolasi Lignin

Filtrat cair dimasukkan dalam Erlenmeyer dan ligninnya diendapkan dengan menambahkan H_2SO_4 2N setetes demi setetes sambil diaduk dengan magnetic stirrer sampai mencapai pH 2, diukur dengan pHmeter. Kemudian disaring dan dikeringkan. Endapan dilarutkan dalam NaOH kemudian diendapkan lagi dengan H_2SO_4 2N tetes demi tetes. Endapan lignin disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu $(50 \pm 2^\circ C)$ sampai beratnya tetap. Lignin yang dihasilkan ditentukan rendemen ligninnya (%). Kandungan LS ditentukan dengan IR spektrofotometer

Diagram alirnya sebagai berikut :



Gambar 3.2. Diagram alir proses isolasi lignin

Pembuatan Mortar

Pasir dan semen dicampur dengan perbandingan 2:1. Ke dalam campuran ditambahkan lignosulfonat dari hasil sulfonasi dan lignosulfonat komersial sebanyak 0; 1; dan 2%. Air ditambahkan dengan faktor air semen (f.a.s.) 0,425; 0,45; 0,475 dan 0,5. Pasir dan semen dicampur dalam mixer selama 3 menit. Kemudian masukkan campuran lignosulfonat (0-2%) dan CaCl₂ (5%), aduk kembali selama 1 menit. Adukan mortar diuji workabilitynya dengan menggunakan Flow Table. Setelah itu mortar segar dicetak ke dalam cetakan berbentuk silinder diameter 25mm dan tinggi 50mm dalam 3 lapisan, setiap lapisan dipadatkan. Keseluruhan waktu pencetakan tidak lebih dari 2 menit. Cetakan dilepas 1 hari setelah pencetakan. Kemudian benda uji disimpan dalam suhu ruang sampai hari pengujian (7 dan 28 hari). Sebelum pengujian dilakukan, mortar terlebih dahulu ditimbang dan diukur diameter dan tingginya. Sebagai perbandingan dilakukan pula penambahan perekat API sebagai aditif tambahan (0-2%). Pembuatan mortar dilakukan setelah diketahui kondisi proses pembuatan lignosulfonat yang paling optimal.

Pengujian mortar

Pengujian kuat tekan benda uji dilakukan dengan Universal Testing Machine dengan kapasitas maksimum pembebanan 50kN. Metode pengujian kuat tekan sesuai dengan SNI 03-1974-1990. Pelaksanaan pengujian dilakukan pada umur benda uji 7 dan 28 hari. Density, elastisitas dan workability juga diukur.

$$\text{Kuat tekan mortar} = \frac{\text{beban maksimum (N)}}{\text{Luas permukaan benda uji (mm}^2\text{)}}$$

3.4. SKEMA PROSEDUR PENELITIAN

Prosedur percobaan dalam pembuatan lignosulfonat secara skematik dapat dilihat pada Tabel 3.1. Dari pengaluran 3 suhu pemasakan (150, 160 dan 170 °C) dengan 3 konsentrasi NaOH (10, 15, 20 %) maka akan diperoleh skema prosedur percobaan sebagai berikut:

Tabel 3.1. Skematika Prosedur Percobaan Pembuatan *Lignin*

PERCOBAAN	KOLOM 1		
	α	B	γ
A	A α	A β	A γ
B	B α	B β	B γ
C	C α	C β	C γ

Keterangan :

A : suhu 150°C B : suhu 160°C C : suhu 170°C
 α : NaOH 10% β : NaOH 15% γ : NaOH 20%

Karakterisasi terhadap lignosulfonat yang dihasilkan dilakukan dengan menganalisa kadar LS dengan FTIR Spectroscopy dan rendemen lignosulfonat. Dari prosedur percobaan pada Tabel 3.1 di atas, setelah diperoleh kondisi optimum proses pembuatan lignosulfonat (misal A β), maka selanjutnya lignosulfonat dengan formula tersebut diaplikasikan pada mortar dengan prosentase 0, 1 dan 2% dan faktor air semen 0,425; 0,45; 0,475; dan 0,5.

Tabel 3.2. Skematika Pembuatan Mortar dengan lignin dari tkks

PERCOBAAN	a1	a2	a3
A	Aa ₁	Aa ₂	Aa ₃
B	Ba ₁	Ba ₂	Ba ₃
C	Ca ₁	Ca ₂	Ca ₃
D	Da ₁	Da ₂	Da ₃

Keterangan :a₁ : lignin 0%a₂ : lignin 1%a₃ : lignin 2%

A : faktor air semen 0,425

B : faktor air semen 0,45

C : faktor air semen 0,475

D : faktor air semen 0,5

selanjutnya dilakukan uji fisik dan mekanik seperti density, uji kuat tekan, dan kemudahan pengerjaan (*flowability/workability*), kemudian diamati dan dibandingkan satu mortar dengan mortar yang lain, lalu disimpulkan komposisi mortar apa yang paling baik dalam penelitian ini.

Hasil diatas dibandingkan dengan aplikasi mortar menggunakan lignosulfonat komersial sebagai berikut.

Tabel 3.3. Skematika Pembuatan Mortar dengan lignosulfonat komersial

PERCOBAAN	b1	b2	b3
A	Ab ₁	Ab ₂	Ab ₃
B	Bb ₁	Bb ₂	Bb ₃
C	Cb ₁	Cb ₂	Cb ₃
D	Db ₁	Db ₂	Db ₃

Keterangan :b₁ : lignosulfonat komersial 0%b₂ : lignosulfonat komersial 1%b₃ : lignosulfonat komersial 2%

A : faktor air semen 0,425

B : faktor air semen 0,45

C : faktor air semen 0,475

D: faktor air semen 0,5

3.5. Metoda Pengujian Mortar**3.5.1. Metoda Pengujian Workability**

Pengujian kemudahan pengerjaan (*workability*) mortar dilakukan dengan menganalisa nilai slump (kelecekan) mortar segar dengan menggunakan alat Flow Table CN-160. Mortar segar dimasukkan kedalam *mould* sampai kira-kira setengah tinggi mould kemudian ditekan-tekan dengan menggunakan alat pemampat sebanyak 20 tekanan. Kemudian mortar segar ditambahkan lagi hingga mould penuh dan ditekan lagi sebanyak 20 tekanan. Bila diperlukan dapat ditambahkan mortar segar hingga mortar memenuhi seluruh mould. Setelah itu mortar segar didiamkan selama 90 detik, kemudian mould diangkat dan meja Flow Table dihentakkan sebanyak 25 hentakan dengan memutar gagang penghentak. Diameter rata-rata mortar yang dihasilkan oleh hentakan diukur dengan mengukur diameter mortar pada 4 sisinya. Nilai slump yang sesuai diperoleh bila diameter rata-rata adalah 110 mm dengan toleransi 10% (110-121mm).

Universitas Indonesia

3.5.2. Metoda Pengujian Kuat Tekan

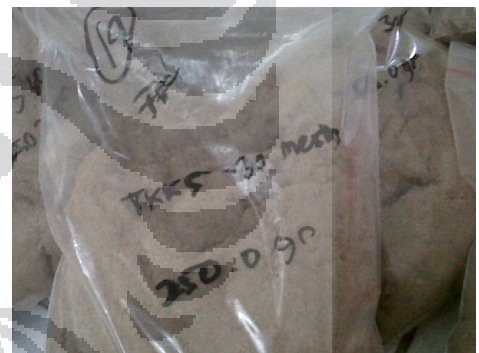
Mortar segar dicetak ke dalam cetakan mortar bentuk silinder dengan diameter 25mm dan tinggi 50mm dengan 3 kali pemadatan, kemudian mortar didiamkan dalam cetakan selama 24 jam. Setelah 24 jam sample mortar dikeluarkan dari cetakan dan direndam dalam air selama waktu curing yaitu 7 dan 28 hari. Sehari sebelum mortar diuji, mortar harus dikeluarkan dari rendaman dan diangin-anginkan pada suhu ruang. Mortar kemudian diuji dengan menggunakan alat Universal Testing Machine merk Shimadzu untuk mengukur kuat tekannya. Sebelum diuji dimensi (diameter dan tinggi mortar) diukur dan beratnya ditimbang untuk mengetahui densitinya.



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. LIGNIN DARI PRETREATMENT TKKS

Proses untuk mendapatkan lignin dari limbah pretreatment kimia TKKS dalam pembuatan bioetanol dimulai dari proses untuk mendapatkan serat tkks dengan ukuran ± 30 mesh. Serat kotor dari tandan kosong kelapa sawit dicuci dan dibersihkan untuk menghilangkan kotoran dan minyak yang tertinggal. Pencucian dilakukan berulang-ulang hingga diperoleh serat kasar yang bersih. Setelah itu serat dipotong dengan menggunakan hammer mill dan kemudian dijemur hingga kering. Serat yang kering kemudian digiling dan disaring hingga diperoleh serat tkks dengan ukuran ± 30 mesh. Seluruh proses penyiapan serat dilakukan di Unit Pelaksana Teknis Balai Penelitian dan Pengembangan Biomaterial LIPI pada bulan Januari – Februari 2012.



Gambar 4.1. Serat tkks sebelum dipretreatment Gambar. 4.2 Serat tkks 30 mesh

Serat yang sudah disaring dengan ukuran ± 30 mesh kemudian dianalisa kandungan kimianya. Analisa dilakukan di Laboratorium Konversi Biomassa UPT BPP Biomaterial LIPI.

Ringkasan hasil analisa kimia serat tkks sebagai bahan baku dapat dilihat pada tabel berikut :

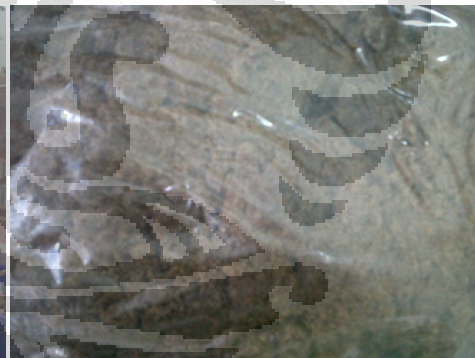
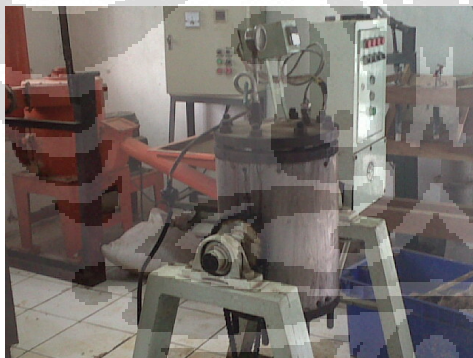
Tabel 4.1. Hasil analisa kimia serat tkks

NO	Keterangan	Kadar (%)	Standar Deviasi
1	kadar ekstraktif	3,21	0,02
2	kadar lignin	26,82	1,22
3	kadar holoselulosa	69,90	0,65
4	kadar alpha selulosa	29,86	0,53
5	kadar hemiselulosa	24,58	0,11

Setelah itu proses pemasakan serat tkks dilakukan dengan variasi suhu (150-170°C) dan variasi konsentrasi larutan pemasak (10%-20% NaOH). Seluruh proses pretreatment dilakukan dengan menggunakan digester di Unit Pelaksana Teknis Balai Penelitian dan Pengembangan Biomaterial LIPI pada bulan Februari-Maret 2012.

4.1.1 Hasil Proses Pretreatment TKKS

Proses pretreatment tkks dilakukan dengan menggunakan digester pada UPT BPP Biomaterial LIPI.



Gambar. 4.3. Digester

Gambar. 4.4. Residu serat setelah disaring

Tabel 4.2. Hasil Pengamatan Proses Pretreatment Kimia Serat TKKS

No	Kode Sample	berat serat tkks	berat umpan kering	volume larutan	Residu serat	Filtrat/ lindi	keterangan
1	P1V1	250,03	248,11	2.481	660,52	1.467	hitam kecoklatan
2	P1V2	250,01	250,01	2.500	662,09	1.567	hitam kecoklatan
3	P1V3	250,03	250,03	2.500	644,65	1.633	hitam kecoklatan

No	Kode Sample	berat serat tkks	berat umpan kering	volume larutan	Residu serat	Filtrat/ lindi	keterangan
4	P2V1	250,06	250,06	2.501	712,14	1.600	hitam kecoklatan
5	P2V2	250,02	250,02	2.500	809,14	1.483	hitam kecoklatan
6	P2V3	250,03	250,03	2.500	790,63	1.533	hitam kecoklatan
7	P3V1	250,02	250,02	2.500	726,88	1.467	hitam kecoklatan
8	P3V2	250,01	250,01	2.500	796,48	1.567	hitam kecoklatan
9	P3V3	250,03	250,03	2.500	767,07	1.500	hitam kecoklatan

Keterangan :

P1 : Suhu pemasakan 160°C V1 : konsentrasi NaOH 20%
 P2 : Suhu pemasakan 170°C V2 : konsentrasi NaOH 15%
 P3 : Suhu pemasakan 150°C V3 : konsentrasi NaOH 10%

Lindi dari hasil pemasakan kemudian diendapkan dengan menggunakan asam sulfat 2N tetes demi tetes sampai pH kurang lebih 2,4-2,6. Endapan yang diperoleh disaring dan kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven bersuhu 60 °C sampai berat tetap. Endapan dicuci dengan aquadest dan dilarutkan dalam NaOH kemudian diendapkan lagi dengan menggunakan asam sulfat 2N. Endapan yang diperoleh disaring dan kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven bersuhu 60 °C sampai berat tetap.



Gambar. 4.5. Endapan Lignin sebelum disaring

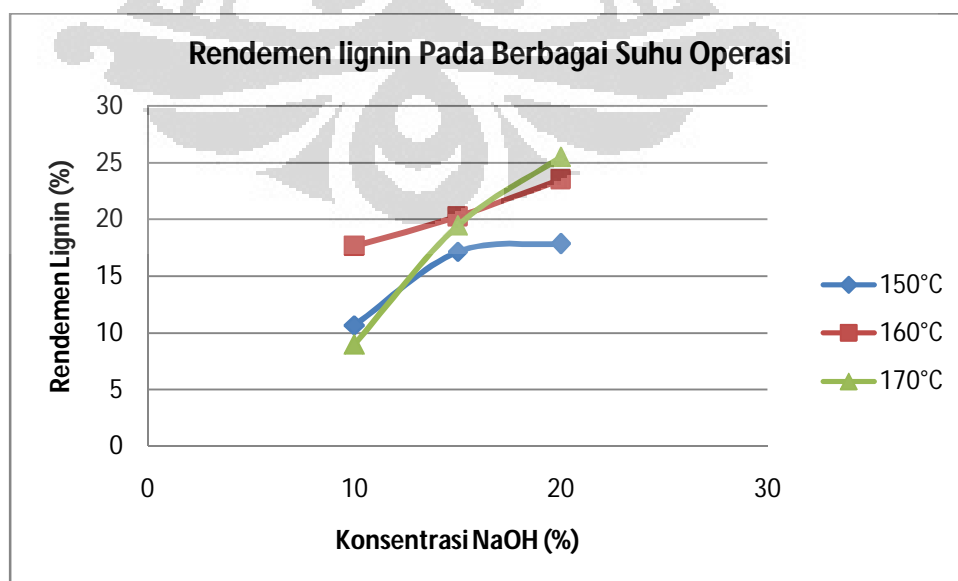
Hasil pengendapan dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 4.3. Rendemen Lignin Hasil Pemasakan/Hidrolisis dengan NaOH

No	Kode Sample	H ₂ SO ₄ ditambahkan (ml)	pH akhir	lignin (gr)	Rendemen (%)	keterangan
1	P1V1	360	2,53	50,67	17,66	padatan lengket
2	P1V2	210	2,49	44,15	20,27	padatan lengket
3	P1V3	257	2,37	63,74	23,53	padatan lengket
4	P2V1	293	2,44	58,83	8,98	padatan kering
5	P2V2	197	2,43	48,66	19,46	padatan kering
6	P2V3	165	2,46	22,44	25,49	padatan kering
7	P3V1	307	2,43	44,65	10,68	pasta lengket
8	P3V2	223	2,46	42,87	17,15	pasta lengket
9	P3V3	153	2,45	26,70	17,86	pasta lengket

Keterangan :

P1 : Suhu pemasakan 160°C V1 : konsentrasi NaOH 20%
P2 : Suhu pemasakan 170°C V2 : konsentrasi NaOH 15%
P3 : Suhu pemasakan 150°C V3 : konsentrasi NaOH 10%



Universitas Indonesia

Gambar 4.6. Rendemen lignin pada Berbagai Kondisi Operasi

Berdasarkan rendemennya terlihat bahwa rendemen lignin yang terbanyak diperoleh pada suhu pemasakan 160°C dan konsentrasi NaOH 20%. Hal ini diduga karena pada kondisi operasi tersebut proses delignifikasi yang paling baik terjadi dimana NaOH merusak ikatan ester antara lignin, hemiselulosa, dan selulosa dan menyebabkan lignin terlarut dalam NaOH dalam jumlah yang paling besar. Pada suhu 170°C terjadi peningkatan rendemen lignin dalam jumlah besar seiring dengan peningkatan konsentrasi NaOH, tetapi rendemennya pada konsentrasi 10% jauh lebih kecil bila dibandingkan pada suhu 160 °C dan konsentrasi yang sama. Rendemen lignin pada suhu 170 °C konsentrasi 15 dan 20% tidak berbeda banyak dengan rendemen lignin pada suhu 160°C dengan konsentrasi yang sama. Peningkatan suhu operasi memerlukan tenaga atau daya yang lebih besar pula sehingga proses pada suhu 160°C lebih baik karena dengan daya yang lebih sedikit rendemen lignin yang dihasilkan relatif sama dengan rendemen pada suhu 170°C.



Gambar 4.7. Endapan lignin dari tkks

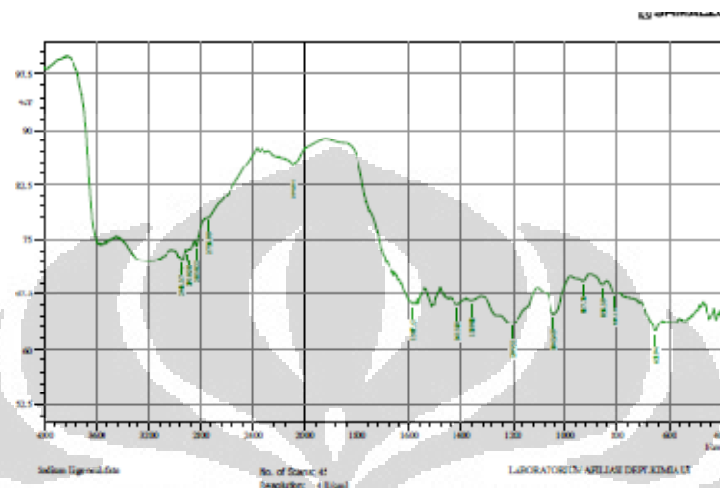
Lignin yang diperoleh dari endapan kemudian dianalisa dengan menggunakan Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Analisa FTIR dilakukan di Laboratorium Afiliasi departemen Kimia Fakultas MIPA UI.

4.1.2. Analisa FTIR Lignin

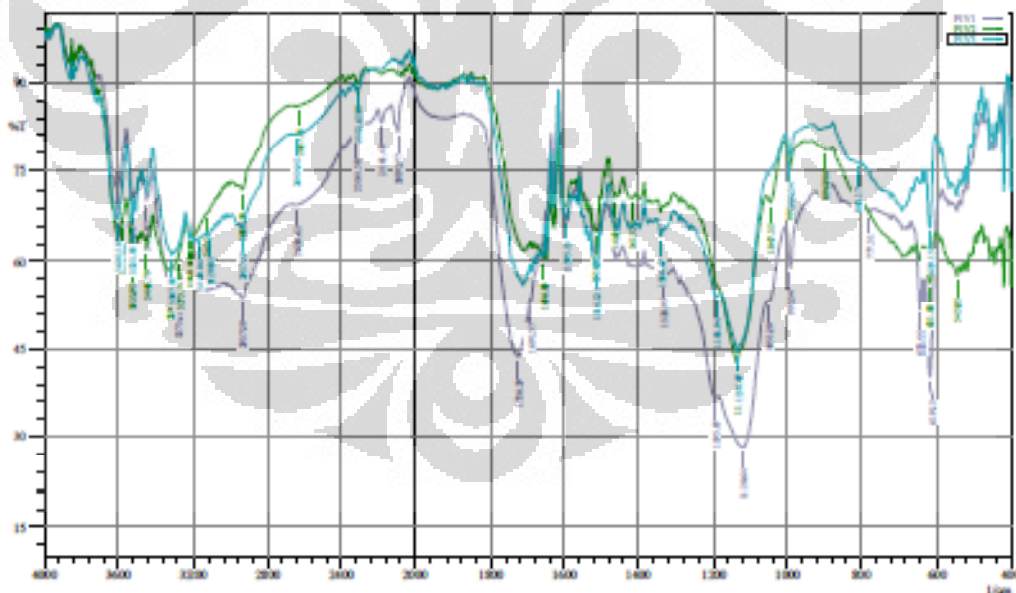
Selain berdasarkan rendemennya, untuk menentukan kondisi proses mana yang dipilih untuk menghasilkan lignin yang optimum, lignin yang diperoleh dari

Universitas Indonesia

endapan kemudian dianalisa dengan menggunakan Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR). Analisa FTIR dilakukan di Laboratorium Afiliasi Departemen Kimia Fakultas MIPA UI. Sebagai perbandingan, analisa FTIR juga dilakukan pada Lignosulfonat komersial Borresperse Na yang diperoleh dari PT. Ligno Specialty Chemicals.



Gambar 4.8. Analisa FTIR Sodium lignosulfonat komersial

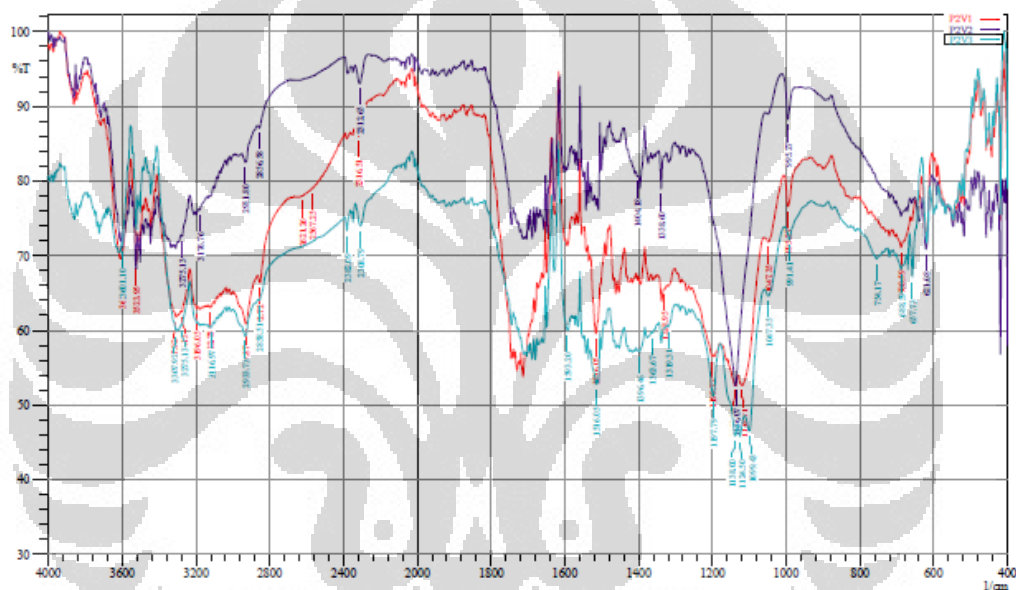


Gambar 4.9. Analisa FTIR lignin hasil pretreatment suhu 160°C dan konsentrasi 10-20%

Dari hasil analisa dengan FTIR secara umum terlihat bahwa jenis gugus lignin yang dihasilkan lebih dipengaruhi oleh suhu operasi pemasakan dibandingkan

konsentrasi. Konsentrasi NaOH yang digunakan dalam pemasakan lebih mempengaruhi konsentrasi gugus dalam lignin.

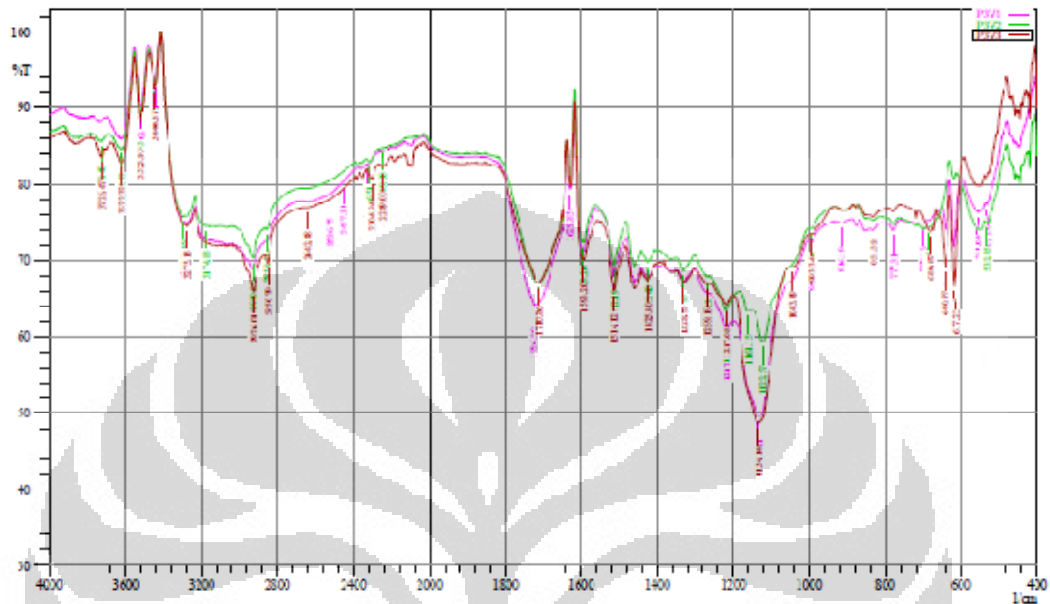
Pada gambar 4.9 diatas terlihat bahwa pada suhu pemasakan 160 °C konsentrasi NaOH yang dihasilkan mempengaruhi konsentrasi lignin yang dihasilkan dalam endapan. Makin besar konsentrasi NaOH yang digunakan, maka tingkat absorbansinya juga makin meningkat yang menandakan makin besarnya konsentrasi gugus-gugus karbon yang ada dalam endapan lignin tersebut. Akan tetapi secara umum tidak ada perbedaan antara gugus-gugus karbon yang ada dalam lignin tersebut, hanya konsentrasinya saja yang berbeda.



Gambar 4.10. Analisa FTIR lignin hasil pretreatment tkks pada suhu 170°C dan konsentrasi 10-20%

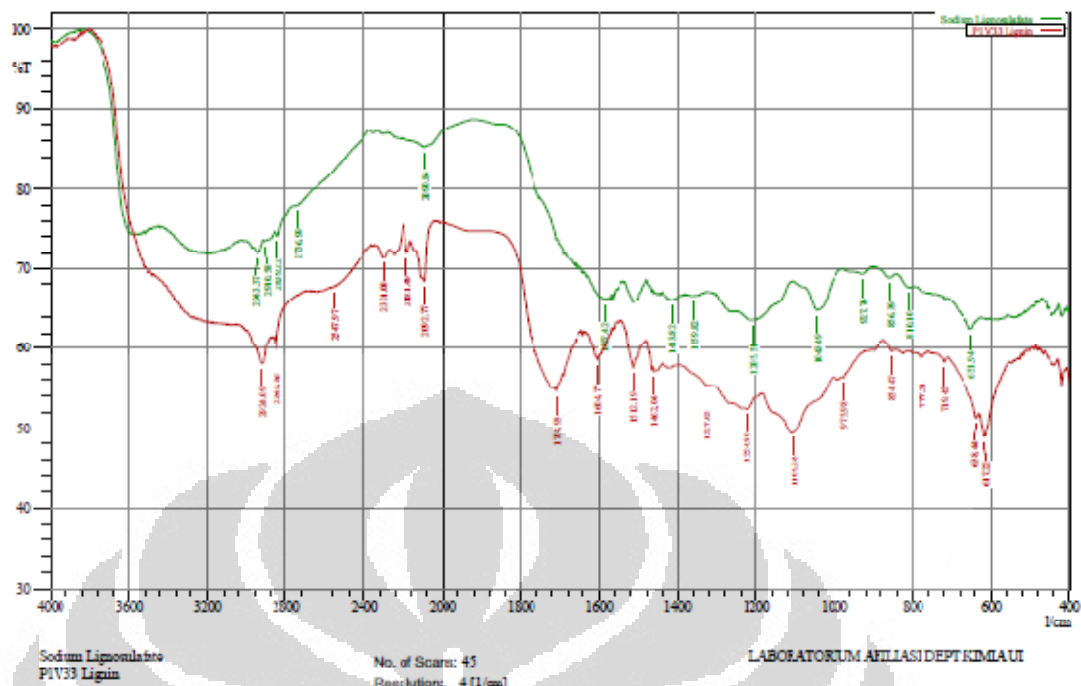
Pada gambar 4.10 diatas terlihat bahwa pada suhu pemasakan 170 °C konsentrasi NaOH yang dihasilkan mempengaruhi konsentrasi dan gugus karbon yang dihasilkan dalam endapan lignin. Makin besar konsentrasi NaOH yang digunakan, maka tingkat absorbansinya juga makin meningkat yang menandakan makin besarnya konsentrasi gugus-gugus karbon yang ada dalam endapan lignin tersebut. Peningkatan suhu operasi pada 170 °C memberikan perbedaan hasil yang terbesar pada berbagai variasi konsentrasi tetapi dengan struktur lignin yang berbeda pada hasil. Hal ini diduga karena pada suhu 170 °C kerusakan atau perubahan struktur

atom karbon pada lignin yang terjadi berbeda pada tiap konsentrasi NaOH yang digunakan.



Gambar 4.11. Analisa FTIR lignin hasil pretreatment tkks pada suhu 150°C konsentrasi NaOH 10-20%

Pada gambar 4.11 diatas terlihat bahwa pada suhu pemasakan 150 °C konsentrasi NaOH yang dihasilkan tidak mempengaruhi konsentrasi dan gugus karbon yang dihasilkan dalam endapan lignin. Kenaikan konsentrasi NaOH yang digunakan tidak menyebabkan meningkatnya konsentrasi gugus karbon dalam lignin yang dihasilkan. Hal ini disebabkan karena pada suhu 150 °C proses degradasi struktur dinding sel oleh NaOH belum berjalan maksimal sehingga jumlah lignin yang terlarut pun tidak bertambah secara signifikan walaupun konsentrasi NaOH diperbesar sehingga selain massa lignin yang terlarut dalam NaOH hanya sedikit konsentrasi lignin dalam endapannya juga masih kecil.



Gambar 4.12. Analisa FTIR overlay Sodium lignosulfonat komersial dengan lignin hasil pretreatment suhu 160°C konsentrasi NaOH 10%

. Overlay data FTIR memberikan hasil gugus lignin yang paling mirip dengan Na lignosulfonat komersial adalah pada lignin hasil pemasakan dengan suhu 160 °C, terutama pada konsentrasi 20%. Dari overlay FTIR terlihat adanya kemiripan antara lignin dengan lignosulfonat komersial. Perbedaan antara lignin yang dihasilkan dipengaruhi oleh sumber ligninnya, dimana lignosulfonat komersial umumnya dihasilkan dari lindi hitam proses kraft atau proses sulfit pulping yang berbahan baku kayu spruce. Pada *overlay image* Na lignosulfonat komersial dengan Na lignin dari limbah tkks diatas terlihat bahwa perbedaan ketajaman absorbansi Na lignin dari tkks yang lebih besar dibanding yang komersial. Hal ini kemungkinan disebabkan karena konsentrasi gugus organik yang ada dalam lignin komersial tidak sebesar lignin hasil pemasakan.

Dari rendemen dan analisa FTIR, maka dipilih kondisi operasi optimum untuk menghasilkan lignin terbaik adalah pada suhu 160°C dan konsentrasi NaOH 20%.

4.2. APLIKASI PENAMBAHAN ADDITIVE PADA MORTAR

Pada tahap ini dilakukan perbandingan lignin hasil sintesa yang optimum dan lignosulfonat komersial sebagai *water reducer*. Lignin yang digunakan adalah lignin dari hasil pretreatment dengan kondisi operasi pada suhu 160 °C dan konsentrasi NaOH 20%. Uji *workability* (kemudahan pengerjaan) dilakukan untuk mengetahui kinerja lignin hasil sintesa sebagai water reducer. Pengujian dilakukan dengan menggunakan alat Flow Table CN-160 di Laboratorium Struktur UPT BPP Biomaterial LIPI. Mortar dibuat dengan mencampurkan semen dan pasir dengan perbandingan 1:2. Air dan bahan aditif ditambahkan, dan diaduk menggunakan mixer pengaduk semen. Variasi perbandingan faktor air semen (fas) juga dilakukan untuk mengetahui berapa faktor air semen yang optimum untuk masing-masing water reducer, dengan faktor air semen 0,425; 0,45; 0,475; 0,5. Water Reducer (baik lignin teknis maupun NaLS komersial) ditambahkan sebanyak 0, 1 dan 2% dari berat semen.



Gambar 4.13. Proses pengadukan semen

4.2.1. Pengaruh Water Reducer Terhadap Nilai Slump Mortar

Pada tahap pertama dilakukan pengujian *workability* untuk melihat pengaruh penambahan additive terhadap nilai slump mortar dan kemudahan pengerjaan adukan. Pengujian flow table/*workability* dilakukan dengan cara menuangkan mortar ke dalam mold flow table dengan 2 kali pemadatan, mendiampkannya selama 90 detik, kemudian mengangkat mold dan menghentakkan flow table dengan cara memutarnya sebanyak 25 kali hentakan/putaran selama 15 detik.

Nilai slump dihitung dengan cara mengukur diameter rata-rata mortar pada 4 posisi.



Gambar 4.14. Flow Table CN-160

Tabel 4.4. Nilai Slump Mortar dengan Penambahan Aditif

NO	Water Reducer	Nilai slump (mm)							
		fas 0.425	% kenaikan	fas 0.45	% kenaikan	fas 0.475	% kenaikan	fas 0.5	% kenaikan
I. NALS	NALS 0%	102,0	-	105,3	-	113,3	-	135,0	-
	NALS 1%	102,3	0,3	124,5	18,3	155,5	37,3	175,8	30,2
	NALS2%	129,5	27,0	132,3	25,7	166,5	47,0	182,8	35,4
II.LIGNIN	LIGNIN 0%	102,8	0,7	105,3	-	113,3	-	135,0	-
	LIGNIN 1%	105,5	3,4	111,8	6,2	133,0	17,4	146,3	8,3
	LIGNIN 2%	106,5	4,4	114,3	8,6	139,5	23,2	168,0	24,4



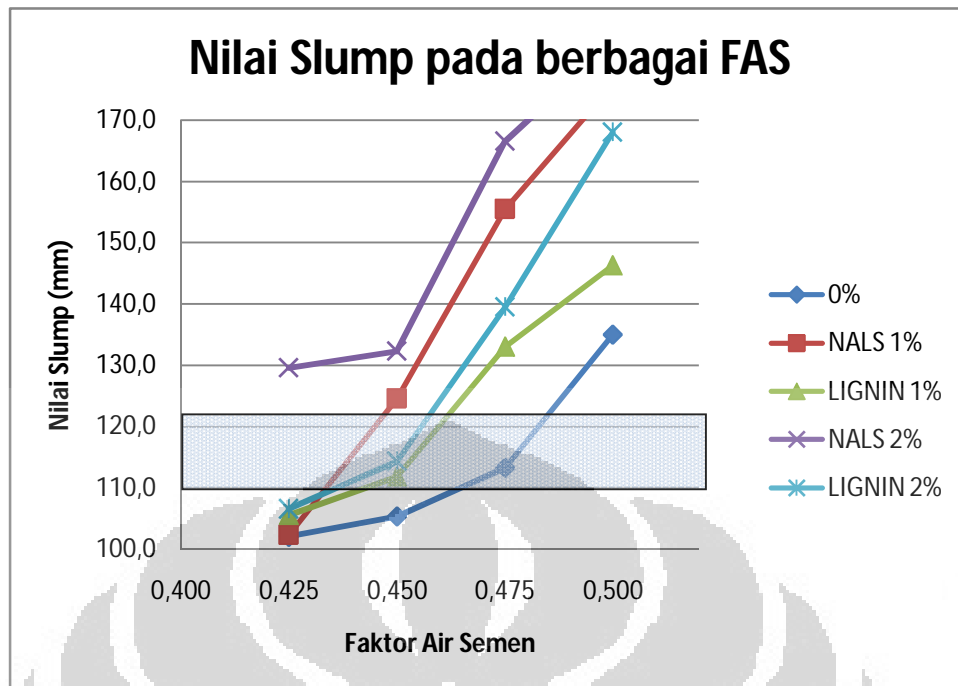
Gambar 4.15. Mortar dengan 2% NaLS fas 0.425 sebelum hentak dan sesudah hentak



Gambar 4.16. Mortar dengan 2% NaLS fas 0.475 sebelum hentak dan sesudah hentak



Gambar 4.17. Mortar dengan 2% lignin fas 0.5 sebelum hentak dan sesudah hentak



Gambar 4.18. Grafik pengaruh penambahan water reducer terhadap nilai slump

Dari gambar 4.18. diatas terlihat bahwa lignin hasil sintesa juga dapat berfungsi sebagai water reducer dimana workabilitynya meningkat hingga 24,4% (pada fas 0,5) bila dibandingkan tanpa penambahan water reducer. Nilai slump mortar yang dihasilkan memenuhi persyaratan yang diminta pada penggunaan alat Flow Table type CN-160 yaitu pada minimal 110 dengan toleransi 10%, terutama pada faktor air semen 0,45 atau lebih. Dari gambar diatas juga terlihat bahwa penggunaan water reducer baik lignin maupun NaLS dapat mengurangi kebutuhan air yang digunakan. Hal ini terlihat dari faktor air semen yang diperlukan agar dapat memenuhi persyaratan slump yang baik yaitu 0,45 dengan penambahan aditif, dibandingkan pada mortar tanpa aditif yang memerlukan faktor air semen 0,475. Peningkatan nilai slump mortar dengan aditif lignin dari limbah tkks lebih rendah dibandingkan dengan lignosulfonat komersial dimana nilai slumpnya dapat mencapai peningkatan sebesar 47,0% dibanding kontrol pada fas 0,475. Hal ini kemungkinan karena adanya perbedaan gugus-gugus hidrofilik pada lignin dan lignosulfonat komersial sehingga mempengaruhi kemampuannya untuk memperbesar distribusi pori dan mendispersikan semen dan cairan. Kemampuan water reducer dalam memperbaiki nilai slump mortar dipengaruhi oleh

kemampuannya menaikkan adsorpsi permukaan dan dispersi partikel. Pada saat suatu surfaktan ditambahkan ke dalam mortar, terjadi adsorpsi partikel surfaktan di permukaan partikel semen dan menyebabkan terjadinya tolakan antara partikel semen yang menghasilkan deflokulasi yang kuat. Ini mengakibatkan distribusi partikel semen homogen di dalam campuran (Mudiastuti *et al*, 2010). Dalam hal ini lignosulfonat memiliki hidrofilitas yang lebih besar dibanding lignin dari tkks sehingga kemampuannya mendispersikan cairan dan semen juga lebih besar.

4.2.2. Pengujian Sifat Fisik dan Mekanik Mortar Dengan Additive

Mortar yang dihasilkan dari penambahan aditif kemudian dicetak dengan cetakan berbentuk silinder diameter 25mm dan tinggi 50mm. Setelah itu mortar didiamkan dalam cetakan selama 24 jam agar terbentuk ikatan awal antara semen, pasir, air dan aditifnya. Setelah 24 jam mortar dikeluarkan dari cetakan dan direndam dalam air selama waktu curing (7 hari dan 28 hari) untuk mengurangi panas hidrasi yang terjadi agar sample tidak mengalami retak (*microcracks* dan *creep*). Hal ini mengikuti tahapan curing pada beton normal. Setelah waktu curing selesai dilakukan pengujian kekuatan mekanik terhadap mortar yang dihasilkan dengan penambahan additive lignosulfonat dari limbah tkks. Pengujian dilakukan pada waktu 7 hari dan 28 hari setelah pembuatan sample. Dengan menggunakan alat Universal Testing Machine merk Shimadzu yang memiliki kekuatan 50kN di UPT BPP Biomaterial LIPI.



Gambar 4.19. Universal Testing Machine

4.2.2.1. Sifat Fisik Mekanik Mortar 7 hari

Dari Tabel 4.5. dan 4.6. dibawah ini terlihat kuat tekan dan kuat tekan spesifik dari mortar yang dihasilkan setelah ditambahkan lignosulfonat dari limbah tkks dan perekat pada waktu 7 hari.

Tabel 4.5. Sifat Fisik Mekanik Mortar dengan penambahan Lignin pada 7 hari

Water Reducer	FAS	Density (mg/mm ³)	Compression strength (N/mm ²)
0% lignin	0.425	2,09	17,36
	0.45	1,63	13,66
	0.475	2,12	17,76
	0.5	2,11	22,92
1%lignin	0.425	2,10	25,46
	0.45	2,09	27,88
	0.475	2,07	22,32
	0.5	2,03	21,66
2%lignin	0.425	2,11	32,45
	0.45	2,12	23,20
	0.475	2,05	21,62
	0.5	1,99	21,03

Tabel 4.6. Sifat Fisik Mekanik Mortar 7 hari dengan lignosulfonat komersial

Water Reducer	FAS	Density (mg/mm ³)	Compression strength (N/mm ²)
1%NaLS	0.425	1,95	17,14
	0.45	2,05	15,37
	0.475	2,00	18,15
	0.5	1,96	20,00
2%NaLS	0.425	2,04	14,90
	0.45	1,97	15,57
	0.475	1,89	15,85
	0.5	1,86	15,87

4.2.2.2. Sifat Fisik Mekanik Mortar 28 hari

Dari Tabel dibawah ini terlihat sifat fisik dan mekanik dari mortar yang dihasilkan setelah ditambahkan lignin dari limbah tkks dan lignosulfonat komersial serta perekat pada waktu 28 hari.

Tabel 4.7. Sifat Fisik Mekanik Mortar 28 hari dengan lignin dari tkks

Water Reducer	FAS	Density (mg/mm ³)	Compression strength (N/mm ²)
0% lignin	0.425	2,09	17,36
	0.45	1,98	19,79
	0.475	2,17	26,48
	0.5	2,14	25,07
1%lignin	0.425	2,18	31,05
	0.45	2,15	38,81
	0.475	2,13	27,33
	0.5	2,08	31,57
2%lignin	0.425	2,15	39,28
	0.45	2,16	26,35
	0.475	2,12	20,31
	0.5	2,04	26,12

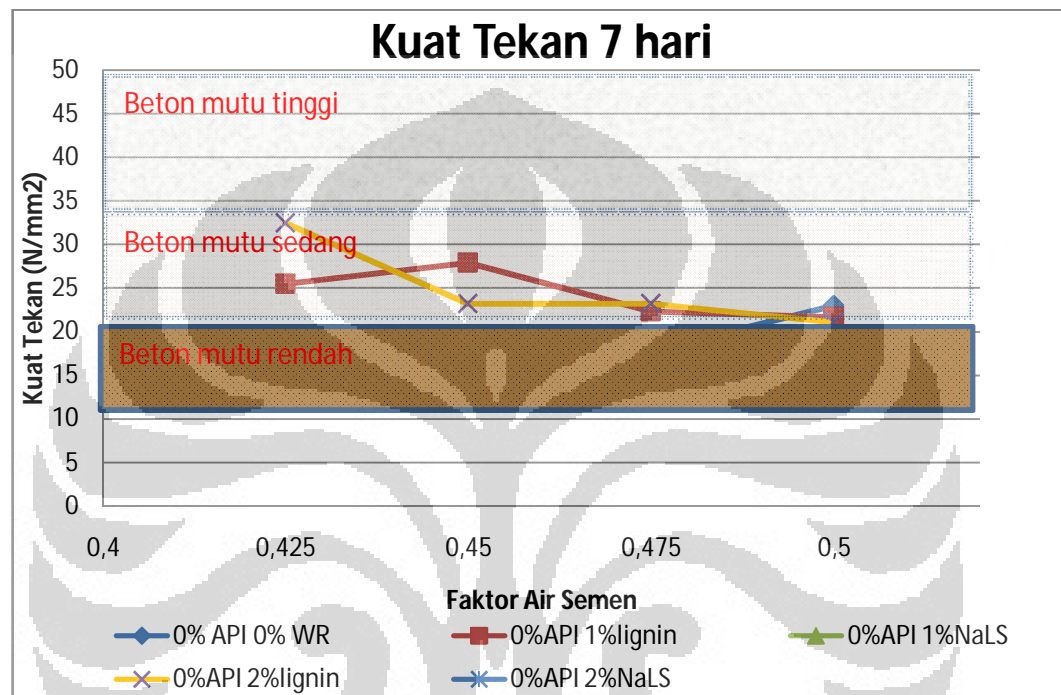
Tabel 4.8. Sifat Fisik Mekanik Mortar 28 hari dengan lignosulfonat komersial

Water Reducer	FAS	Density (mg/mm ³)	Compression strength (N/mm ²)
0% NaLS	0.425	2,09	17,36
	0.45	1,98	19,79
	0.475	2,17	26,48
	0.5	2,14	25,07
1%NaLS	0.425	2,06	20,74
	0.45	2,11	20,42
	0.475	2,06	23,26
	0.5	1,97	23,19
2%NaLS	0.425	2,08	19,32
	0.45	1,98	21,52
	0.475	1,95	23,90
	0.5	1,95	22,06

Penambahan admixture pada mortar usia 7 dan 28 hari ternyata tidak menyebabkan perbedaan yang signifikan pada density mortar. Density mortar tetap berkisar pada 2 mg/mm^3 pada berbagai faktor air semen dan variasi penambahan admixture.

4.2.2.3. Pengaruh Aditif terhadap Kuat Tekan Mortar

a. Pengaruh Penambahan Aditif Pada Kuat Tekan Mortar 7 hari



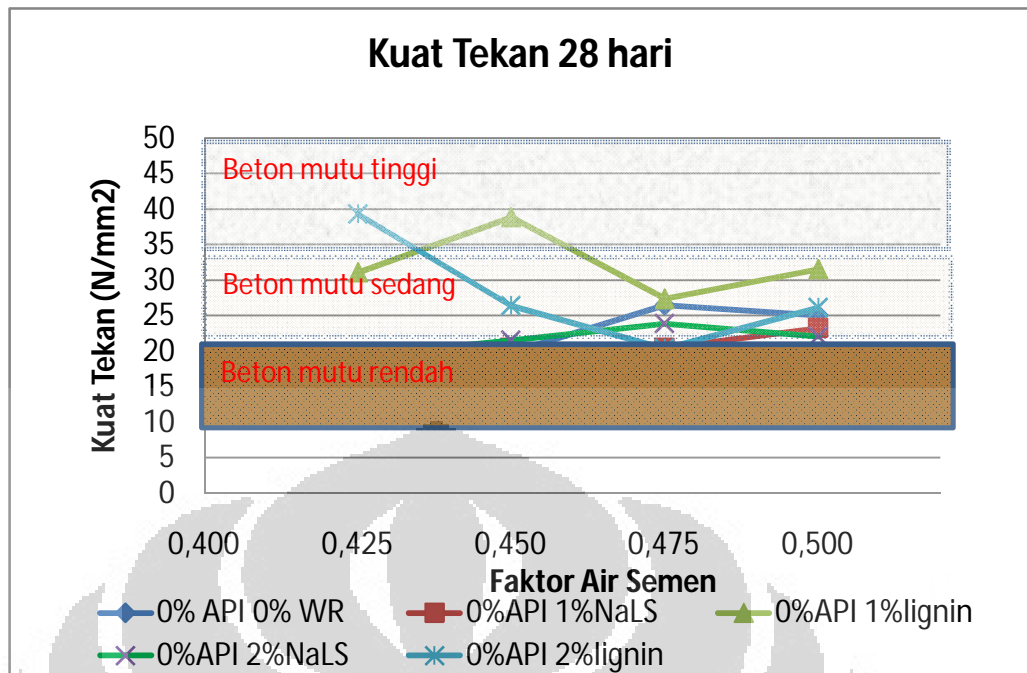
Gambar 4.20. Pengaruh Aditif Terhadap Kuat Tekan Mortar 7 hari

Dari Gambar 4.20 dapat kita lihat bahwa pada saat fas 0.425 terlihat bahwa kuat tekan mortar yang menggunakan lignin tkks lebih besar dari pada kontrol maupun NaLS komersial, baik pada penambahan 1% maupun 2%. Penggunaan lignin tkks dalam adukan beton ternyata menghasilkan kuat tekan terbaik dalam berbagai nilai faktor air semen jika dibandingkan dengan kontrol dan NaLS dengan nilai kuat tekan tertinggi pada fas 0,425 dengan penambahan 2% lignin yaitu kuat tekan sebesar $32,45 \text{ N/mm}^2$ dan kuat tekan spesifik $15,41 \text{ N.mm/mg}$. Nilai kuat tekan mortar tersebut tergolong dalam mutu beton yang sedang sesuai Pedoman Pelaksanaan Pekerjaan Beton Untuk Jalan dan Jembatan sehingga memenuhi syarat untuk digunakan sebagai mortar untuk campuran beton bertulang seperti

pelat lantai jembatan, gelagar beton bertulang, diafragma, kerb, beton pracetak, gorong-gorong beton bertulang, dan bangunan bawah jembatan. Nilai kuat tekan tersebut juga lebih baik dibandingkan kuat tekan mortar dengan penggunaan NaLS sintetik yang dilakukan Mudiastuti *et al* (2010) yang pada usia 7 hari rata-rata mencapai nilai 26 N/mm^2 . Pada fas 0.5 hanya yang menggunakan 1% lignin yang lebih baik daripada kontrol, walaupun penggunaan lignin dari tkks sebagai admixture mortar dalam berbagai nilai faktor air semen tetap menghasilkan kuat tekan yang lebih tinggi dibanding penggunaan NaLS komersial. Pada penambahan NaLS komersial, kuat tekan yang terbaik terjadi pada penambahan NaLS 1%. Penambahan NaLS yang lebih banyak justru menurunkan kuat tekan pada berbagai faktor air semen. Hal ini disebabkan karena semakin banyak NaLS yang ditambahkan, sifat hidrofilitas gugus sulfonat yang ada semakin besar sehingga memperbesar rongga antar partikel semen dan menyebabkan terjadinya void/ruang kosong sehingga jarak antar partikel menjadi lebih besar dan ikatannya menjadi lemah sehingga menyebabkan kuat tekannya menjadi lebih rendah. Hal ini tidak terjadi pada penambahan lignin dari tkks sebagai aditif yang ternyata justru meningkatkan kuat tekannya. Penambahan lignin dari tkks ternyata mempercepat waktu ikat (*setting time*) mortar sehingga kuat tekan yang dihasilkan pun meningkat dengan lebih cepat.

Mortar umumnya memiliki *void* (ruang kosong) dan *microcracks* (rekahan mikro) pada zona transisi diantara agregat dan pasta semen. Pada tahap awal pengadukan, Portland Cement memiliki fasa Ca-Silikat-Hidrat (C-S-H) yang kompak tetapi ada kapilaritas atau ruang kosong yang terjadi karena ruang yang seharusnya terisi air tidak terisi sepenuhnya oleh produk hidrasi semen tersebut (Chan *et al*, 1999). Hal ini diatasi dengan proses *curing* dengan perendaman mortar dalam air sehingga mortar yang dihasilkan tetap padat dan meminimalkan rekahan mikro.

b. Pengaruh Penambahan Aditif Pada Kuat Tekan Mortar 28 hari



Gambar 4.21 . Pengaruh Aditif Terhadap Kuat Tekan Mortar 28 hari

Kenaikan nilai fas umumnya berdampak pada penurunan kuat tekan pada mortar control. Namun berbeda dengan perilaku mortar yang ditambah dengan NaLS dan Lignin.

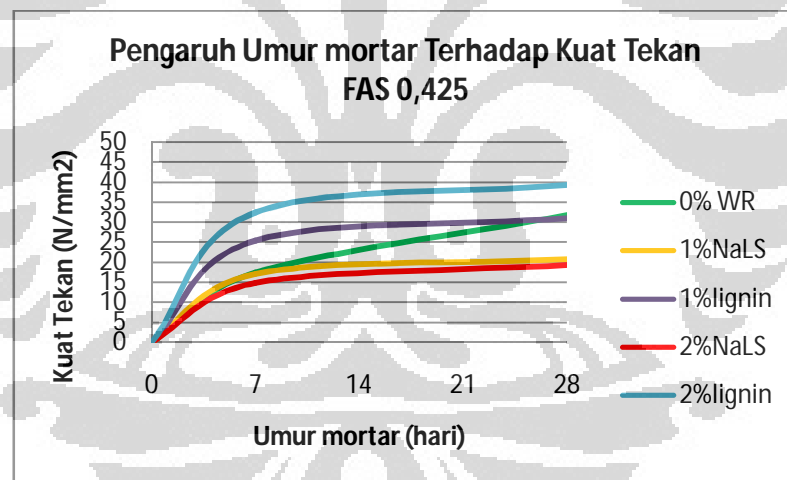
Kuat tekan yang dihasilkan dengan penambahan lignin pada usia mortar 28 hari tetap lebih besar dibanding pada penambahan NaLS. Kenaikan konsentrasi lignin dan NaLS pada adukan mortar mengakibatkan kuat tekannya menurun seiring makin tingginya faktor air semen. Namun pada fas 0.5, kuat tekan NaLS 1% sedikit lebih tinggi dari pada kuat tekan NaLS 2%. Penambahan Lignin 1% pada kontrol, menghasilkan kuat tekan terbesar pada fas 0.45. Gambar 4.26 menunjukkan bahwa penggunaan fas lebih dari 0.45 dapat menghasilkan kuat tekan yang lebih kecil dibandingkan kuat tekan yang dihasilkan oleh fas 0.45. Penggunaan lignin tkks dalam adukan beton ternyata tetap menghasilkan kuat tekan terbaik pada usia mortar 28 hari dalam berbagai nilai faktor air semen jika dibandingkan dengan kontrol dan NaLS dengan nilai kuat tekan tertinggi pada fas 0,425 dengan penambahan 2% lignin yaitu sebesar 39,28 N/mm² dan pada fas 0,45 dengan 1% lignin yaitu sebesar 38,81 N/mm². Nilai kuat tekan mortar tersebut tergolong dalam mutu beton yang tinggi sesuai Pedoman Pelaksanaan

Universitas Indonesia

Pekerjaan Beton Untuk Jalan dan Jembatan sehingga memenuhi syarat untuk digunakan sebagai mortar untuk campuran beton prategang seperti tiang pancang beton prategang, gelagar beton prategang, pelat beton prategang dan sejenisnya. Nilai kuat tekan tersebut juga lebih baik dibandingkan kuat tekan mortar dengan penggunaan NaLS sintetik yang dilakukan Mudiastuti *et al* (2010) yang pada usia 28 hari mencapai nilai kuat tekan dibawah 30 N/mm^2 . Penambahan lignin dalam adukan mortar diduga dapat menyebabkan ikatan yang terjadi antar partikel semen menjadi lebih kuat sehingga kuat tekannya pun meningkat. Tetapi penambahan lignin yang lebih besar yaitu 2% hanya memberikan kuat tekan yang besar pada faktor air semen 0,425. Peningkatan faktor air semen justru menyebabkan menurunnya kuat tekan mortar.

4.2.2.4. Pengaruh umur mortar terhadap kuat tekan

a. Pada Faktor Air Semen 0,425

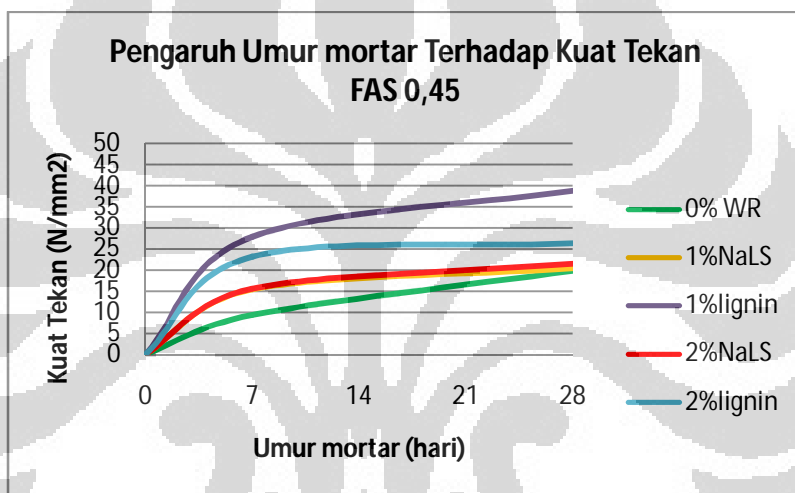


Gambar 4.22. Grafik Pengaruh Umur Mortar terhadap Kuat Tekan pada fas 0,425

Dari gambar 4.22 diatas terlihat bahwa pada fas 0,425 pada umur mortar 7 (tujuh) hari, penggunaan bahan tambahan Lignin maupun NaLS menghasilkan mortar yang kekuatannya sudah mencapai lebih dari 70%, bahkan ada yang sudah mencapai 80% (mortar dengan 1% dan 2% lignin) dibandingkan kuat tekannya pada umur 28 hari. Hal ini menunjukkan bahwa waktu yang dibutuhkan untuk mengeras pada mortar dengan penambahan NaLS maupun Lignin, lebih

cepat dibandingkan kontrol dimana pada umur 7 hari kekuatannya masih dibawah 60% daripada kuat tekan pada umur 28 hari. Hal tersebut terjadi karena pada umur 7 hari diperkirakan sudah tidak terjadi proses hidrasi didalam adukan mortar. Dari gambar diatas terlihat bahwa sesudah usia 14 hari mortar dengan penambahan NaLS maupun lignin hampir tidak menunjukkan kenaikan kuat tekan yang signifikan dimana kenaikan kuat tekannya tidak lebih dari 10%. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada umur 14 hari mortar diperkirakan sudah mencapai kuat tekan yang sebenarnya.

b. Pada Faktor Air Semen 0,45



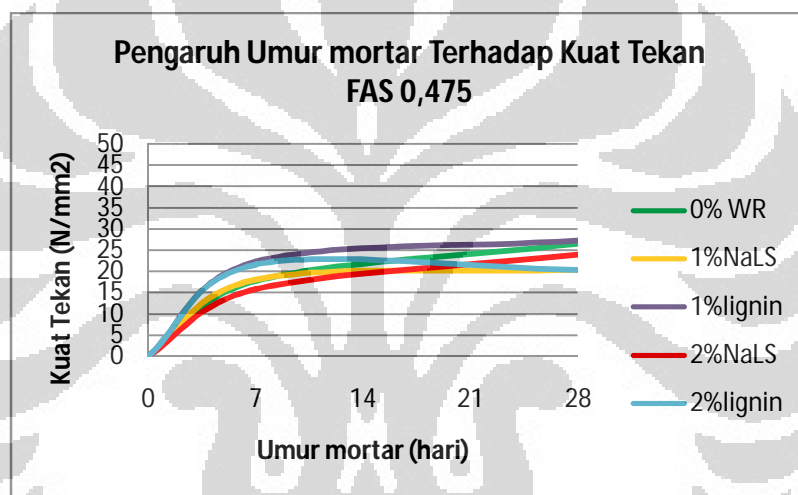
Gambar 4.23. Grafik Pengaruh Umur Mortar terhadap Kuat tekan pada fas 0,45

Dari gambar 4.23 diatas terlihat bahwa pada fas 0,45 pada umur mortar 7 (tujuh) hari, mortar dengan aditif menghasilkan kuat tekan yang lebih tinggi dibanding kontrol. Kuat tekan mortar dengan aditif pada usia 7 hari mencapai lebih dari 70% dibanding kekuatannya pada 28 hari, bahkan pada mortar dengan 2% lignin kuat tekannya mencapai 88%. Hal ini menunjukkan bahwa waktu yang dibutuhkan untuk mengeras pada mortar dengan penambahan NaLS maupun Lignin, lebih cepat dibandingkan kontrol dimana pada umur 7 hari kekuatannya masih dibawah 50% daripada kuat tekan pada umur 28 hari. Hal tersebut terjadi karena pada umur 7 hari diperkirakan sudah tidak terjadi proses hidrasi didalam adukan mortar. Meskipun demikian pada fas 0,45 terlihat bahwa penambahan 1%

lignin menghasilkan kuat tekan yang lebih tinggi dibanding mortar dengan 2% lignin. Ini menunjukkan bahwa pada fas 0,45 kenaikan konsentrasi lignin dalam mortar menyebabkan kuat tekannya menurun.

Dari gambar diatas terlihat bahwa sesudah usia 14 hari mortar dengan penambahan NaLS maupun lignin hampir tidak menunjukkan kenaikan kuat tekan yang signifikan dimana kenaikan kuat tekannya tidak lebih dari 10%. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada umur 14 hari mortar diperkirakan sudah mencapai kuat tekan yang sebenarnya.

c. Pada Faktor Air Semen 0,475

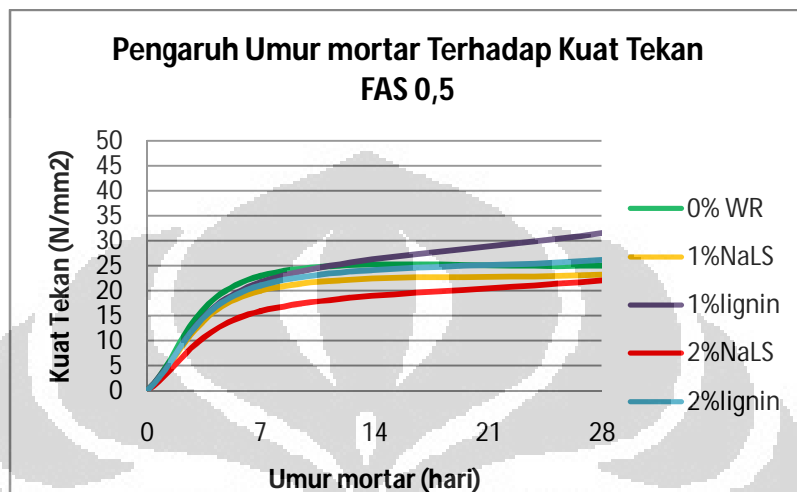


Gambar 4.24. Grafik Pengaruh Umur Mortar terhadap Kuat tekan pada fas 0,475

Gambar 4.24 diatas memperlihatkan pada fas 0,475 baik mortar kontrol maupun mortar dengan aditif memperlihatkan peningkatan kuat tekan yang tinggi pada usia 7 hari. Mortar kontrol dan mortar dengan 2% NaLS memperlihatkan kenaikan kuat tekan yang telah mencapai 66-68% dibanding kuat tekannya pada 28 hari, sementara mortar dengan 1% lignin dan 1% NaLS menunjukkan kenaikan kuat tekan yang telah mencapai 88% dibanding kuat tekannya pada 28 hari. Mortar dengan 2% lignin bahkan memperlihatkan kuat tekan yang maksimal pada usia 7 hari. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan lignin sebanyak 2% pada mortar dapat mempercepat waktu pengerasan semen sehingga pada usia mortar 7

hari pengerasannya telah sempurna. Meskipun demikian pada fas 0,475 hanya mortar dengan 1% lignin yang pada usia 28 hari kuat tekannya lebih baik dibanding kontrol.

d. Pada Faktor Air Semen 0,5



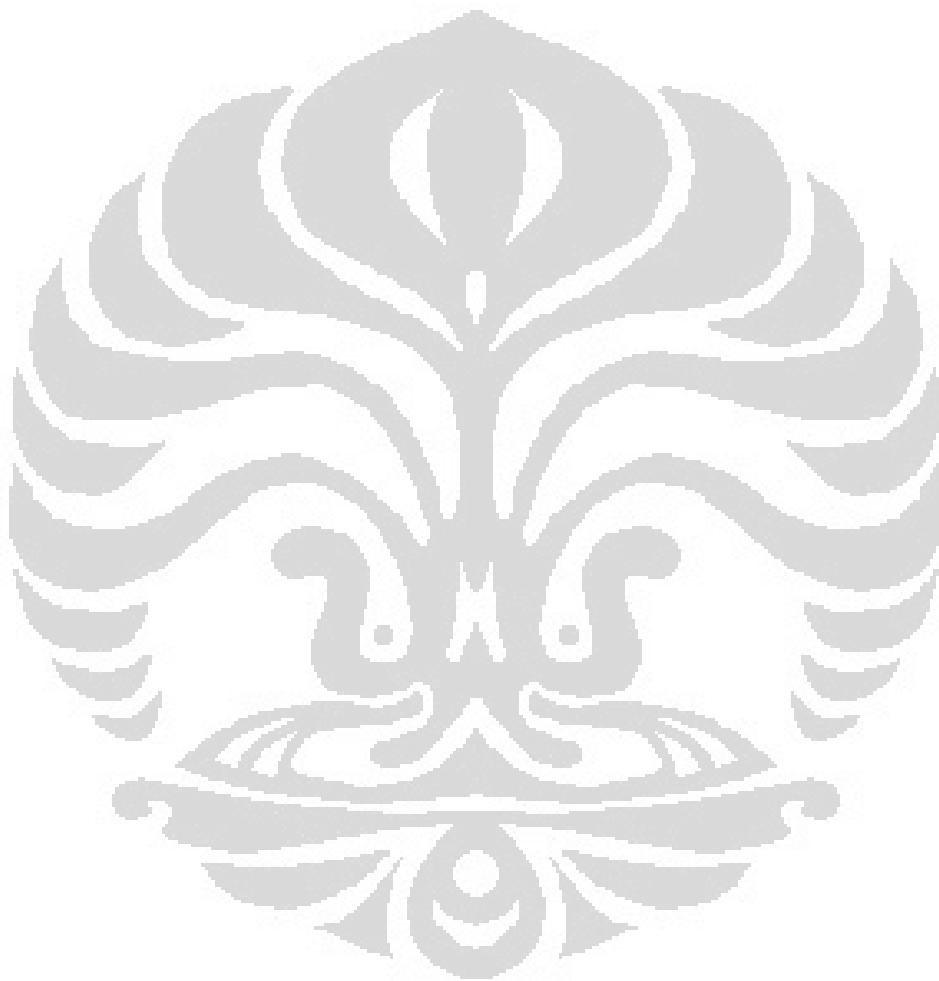
Gambar 4.25. Grafik Pengaruh Umur Mortar terhadap Kuat tekan pada fas 0,5

Gambar 4.25 diatas menunjukkan bahwa pada faktor air semen 0,5 kuat tekan mortar kontrol sedikit lebih baik dibandingkan mortar dengan aditif dengan kekuatan yang telah mencapai 90% dari usia 28 hari, dibandingkan mortar dengan aditif yang kekuatannya baru mencapai kurang dari 90% dibanding kuat tekannya pada 28 hari. Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan faktor air semen ternyata memperlambat waktu pengerasan mortar yang mendapat bahan tambahan.

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa mortar dengan aditif sebaiknya diproduksi dengan faktor air semen kurang dari 0,5 bila menginginkan mortar dengan waktu pengerasan yang lebih singkat. Kuat tekan terbaik dengan waktu pengerasan yang pendek didapat dengan tambahan 2% lignin pada fas 0,425 yaitu dengan kuat tekan 32,45 N/mm² pada usia 7 hari dan 39,28 N/mm² pada usia mortar 28 hari. Akan tetapi bila diinginkan mortar dengan nilai slump memenuhi syarat dan kuat tekan cukup tinggi maka diperlukan penambahan 1% lignin dalam mortar pada fas 0,45 yang menghasilkan mortar dengan nilai slump

Universitas Indonesia

112 mm dengan kuat tekan 7 hari mencapai 27,88 N/mm² dan 38,81 N/mm² pada umur mortar 28 hari.



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

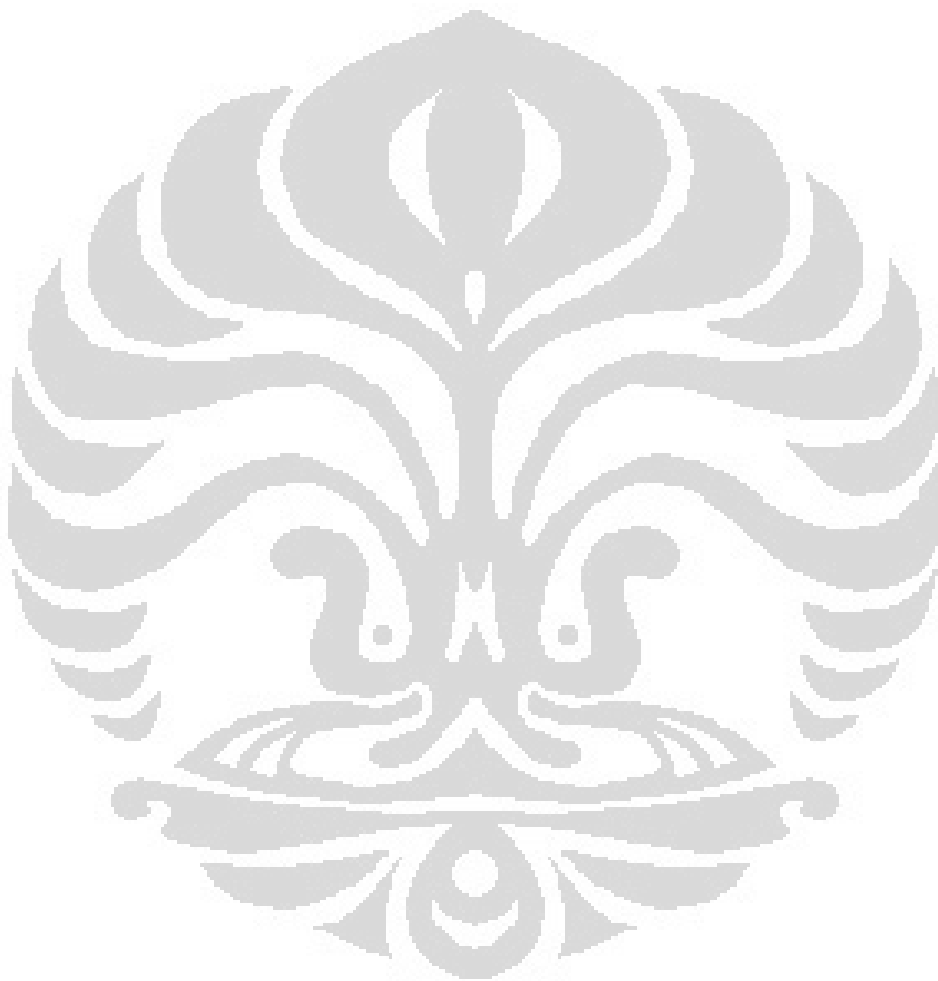
5.1 KESIMPULAN

1. Lignin berbasis limbah tandan kosong kelapa sawit dapat digunakan sebagai water reducer pada mortar. Workability mortar dengan lignin sintetik dari tkks meningkat hingga 24,4% (pada fas 0,5) bila dibandingkan kontrol, lebih rendah dibandingkan dengan lignosulfonat komersial dimana nilai workabilitynya dapat mencapai peningkatan sebesar 47,0% dibanding kontrol (pada fas 0,475).
2. Penambahan lignin dari tkks dapat meningkatkan kuat tekan dari mortar pada usia mortar 7 dan 28 hari dibandingkan mortar dengan lignosulfonat komersial pada berbagai faktor air semen dengan kuat tekan tertinggi 39,28 N/mm² dicapai pada penambahan lignin 2% dan faktor air semen 0,425 .
3. Waktu pengerasan mortar dengan aditif dari lignin meningkat secara cepat sehingga waktu *curing* yang dibutuhkan lebih singkat. Pada usia mortar 7 hari kuat tekannya telah mencapai hingga 80% dari kuat tekan 28 hari.
4. Peningkatan kuat tekan tertinggi dengan nilai slump yang baik diperoleh pada penambahan 1% lignin dan faktor air semen 0,45 dengan nilai slump 112mm dan kuat tekan 7 hari 27,88 N/mm² serta 38,81 N/mm² pada umur mortar 28 hari.

5.2 SARAN

1. Pengolahan limbah lignin dari berbagai bahan berlignoselulosa dan berbagai macam proses pretreatment lain perlu dilakukan sebagai usaha pemanfaatan limbah agar mempunyai nilai ekonomis yang lebih baik.
2. Perlu dilakukan perbaikan proses pemurnian lignin agar menghasilkan admixture dengan kinerja yang lebih baik sebagai water reducer.

3. Peningkatan kuat lentur mortar perlu dilakukan dengan mencoba beberapa jenis perekat sebagai kombinasi dengan lignin misalnya Lateks Karet Alam-Stirena dan perekat isocyanate seperti pMDI dan EPI agar menghasilkan mortar dengan kuat tekan dan kuat lentur tinggi.



Daftar Pustaka

- Agustina, Sri Endah. 2010. *Biomass and other Renerwable Energi in Indonesia*. Dipresentasikan pada Engineering Fair 2010 – BEM Fakultas Teknik Universitas Indonesia, 2 November 2010
- Ahring, B.K, dan Westermann, P. 2007. *Coproduction of Bioethanol with Other Biofuels*. *Advance Biochemical Engineering/Biotechnology* 108 : pp 289-302
- Akhmadi, SS. 1990. *Kimia Kayu*. Pusat Antar Universitas. Bogor : Institut Pertanian Bogor
- Anindayawati, T. 2009. Prospek Enzim dan Limbah Lignoselulosa untuk Produksi Bioetanol. *Berita Selulosa* Vol. 44, No. 1, Juni 2009 : 49- 56
- Anonymous. Market Intelligence Report on Perkembangan Biofuels di Indonesia. Januari 2008. <http://www.datacon.co.id/Biofuel2008Ind.html>. diakses pada 21 Oktober 2010
- Badger, PC., 2002. Ethanol from Cellulose: A General Review. In *Trend in New Crops and New Uses.*, J. Jannick and A. Whipkey (eds). ASHS Press, Alexandria, VA
- Balat, M. 2010. Production of Bioethanol from Lignocellulosic Materials via Biochemical Pathway: A Review. *Energy Conversion and Management* (2010), doi: 10.1016/j.enconman.2010.08.013
- Batchelder, B. 2005. Penemu. Lignosulfonat Production Process and Product. World Intellectual Property Organization. WO 2005/062800 A2
- Bizzari, S., Janshekar, H., Yokose, K. 2009. Lignosulfonates. *Chemical Industries Newsletter*, January 2009
- Cardona, C.A., Sanches, O.J. 2007. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology* 98 (2007) 2415–2457
- Cement & Concrete Institute. 2009. *Admixtures for Concrete*. [www.cnci.org.za/uploads/Admixtures for Concrete.pdf](http://www.cnci.org.za/uploads/Admixtures_for_Concrete.pdf)
- Chan, R.W.M, Ho, P.N.L, Chan, E.P.W. 1999. Report on Concrete Admixtures for Waterproofing Construction. Structural Engineering Branch.
- Chandel, A.K., Chan, E.S., Rudravaram, R., Narasu, M.L., Rao, L.V., Ravindra, P. 2007. *Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal*. *Biotechnology and Molecular Biology Review* Vol. 2 (1), pp. 014-032, February 2007
- Darnoko, Poeloengan, Z. dan Anas, I. 1993. Pembuatan Pupuk Organik dari Tandan Kosong Kelapa Sawit. *Buletin Pusat Penelitian Kelapa Sawit* ISSN 0854-4751 1993 v. 1(1) p. 89-99
- Dilling, P., Huguenin, S.B. Penemu. Westvaco Corporation. 26 May 1998. Method of preparing high activity sulfonated lignin dye dispersants. US Patent 5775830.
- Falah, F., D.H.Y. Yanto dan E. Hermiati. 2007. Aqueous Polymer Isocyanate Fortification into Natural Rubber Lateks-Styrene as Plywood Adhesive.

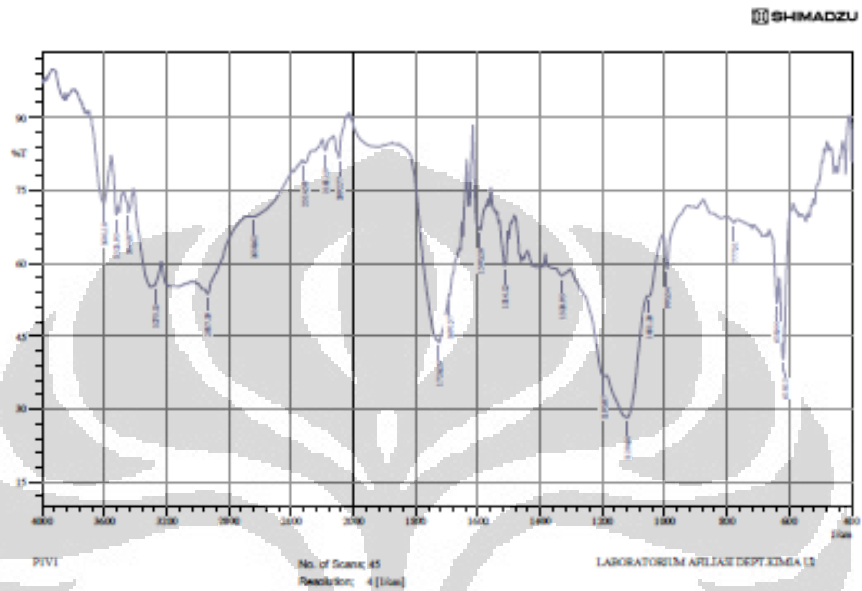
- Prosiding Seminar Nasional X Masyarakat Peneliti Kayu Indonesia (MAPEKI). Pontianak. 9 – 10 August 2007, hal. 509-515
- Fengel, D. dan Wegener, G. 1989. Wood : Chemistry, Ultrastructure, Reactions. De Gruyter, Berlin, 1989. pp. 132-174
- Frihart, C.R. 2005. Wood Adhesion and Adhesive. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Roger M. Rowell (editor). CRC Press, Florida USA. pp. 215-277
- Gandini, A. 2008. Polymers from Renewable Resources: a Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules*, 2008, 41 (24), pp 9491–9504
- Galbe, M. dan Zacchi, G. 2007. *Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production*. *Advance Biochemical Engineering/Biotechnology* 108: pp. 41-65
- Gennady, T., Michael, Z., Andrei, D. 2002. Penemu. Lignosulfonat-based plasticizer admixtures. 14 November 2002. World Intellectual Property Organization WO 02/090286 AI
- Hamelinck, Carlo N., Geertje van Hooijdonk, and Andre PC Faaij. 2005. “Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Techno-economic Performance in Short-, Middle-, and Long-Term.” *Biomass & Bioenergy* 28:384-410.
- Hermawan, Y. dan Sudiyani, Y. 2009. Sakarifikasi fermentasi secara serentak tandan kosong kelapa sawit untuk produksi etanol. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia 2009 : *Biomass Utilization for Alternative Energy and Chemicals*, pp. 99-104.
- Kamoun, A., Jelidi, A. dan Chaabouni, M. 2003. Evaluation of the performance of sulfonated esparto grass lignin as a plasticizer-water reducer for cement. *Cement and Concrete Research* 33: 995-1003
- Kementerian Riset dan Teknologi. 2006. Indonesia 2005-2025. Buku Putih. Penelitian, Pengembangan dan Penerapan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Bidang Sumber Energi Baru dan Terbarukan untuk Mendukung Keamanan Ketersediaan Energi Tahun 2025. Jakarta, Agustus 2006
- Kurniatun Hairiah, Pratiknyo Purnomosidhi, Ni'matul Khasanah, Nazarudin Nasution, Betha Lusiana) dan Meine van Noordwijk. Pemanfaatan Bagas dan Daduk Tebu untuk Perbaikan Status bahan Organik Tanah dan Produksi tebu di Lampung Utara. <http://www.worldagroforestry.org/downloads/publications/PDFs/ja03098.pdf> diakses pada 4 Desember 2010
- Kirk-Othmer. 1998. *Encyclopaedia of Chemical Technology*. 4th ed. Watcher (Ed.). John Wiley and Sons Inc. 1998
- Kusdiana, D. 2008. Kondisi Riil Kebutuhan Energi di Indonesia dan Sumber-sumber Energi Alternatif yang Terbarukan. Presentasi pada Seminar HKI: Strategi Penelitian Berbasis Paten untuk Sumber Daya Energi Terbarukan. Auditorium IPB, 3 Desember 2008.
- Lin, Yan, and S. Tanaka. 2006. *Ethanol fermentation from biomass resources :current state and prospects*. *Appl.Microbiol. Biotechnol.* 69: 627-642.

- Laas, H.J., Brahm, M., Mazanek, J., Kober, H. Schonfelder, M., Knofel, D., Bottger, K.G, Reinschmidt, A. 1999. Use of Nonionic, Water Dispersible Polyisocyanates as Concrete Additives. US Patent No. 6007619.
- Matsushita, Y. , Sano, H., Imai, M., Imai, T., Fukushima, K. 2007. Phenolization of hardwood sulfuric acid lignin and comparison of the behavior of the syringyl and guaiacyl units in lignin. *Journal of Wood Science* (2007) 53: 67-70
- Maya Sarah, Erni Misran, Siti Syamsiah, dan Ria Millati. 2008. Estimasi Teoretis Perolehan Bioetanol dari Hidrolisis Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKS) Menggunakan Asam Encer. *Jurnal Penelitian Rekayasa*. Volume 1, Nomor 2 Desember 2008
- Miller, T.R dan Rosthauser, J.W. 2002. Aqueous Mixed PMDI/Phenolic Resin for the Production of Wood Composite Products. US Paten 6416696, July 9, 2002
- Miller, J.E., Evans, L.R., Mudd, J.E., dan Brown, K.A. 2002. Batch microreactor Studies of Lignin Depolymerization by Bases.2. Aqueous Solvents. Published by Sandia National Laboratories, Sand-2002-1318, May 2002.
- Morgan, D.R. 1974. Possible mechanisms of influence of admixtures on drying shrinkage and creep in cement paste and concrete. *Materiaux et Construction* Vol.7 No. 40. pp 283-288
- Mosier, N. Wyman, C. Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96(6), pp. 673-686
- Mudiastuti, S., Suryokusumo, S., Syahbirin, G., Yumairoh, Y. 2010. Adukan eko mortar bangunan menggunakan aditif *dispersan* natrium lignosulfonat dari limbah industri pulp kertas atau lindi hitam. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian* Vol. 20 (3), 184-192
- Nadif, A., Hunkeler, D., Kauper, P. 2002. Sulfur-free lignins from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives. *Bioresource Technology* 84(1) : 49-55
- Nurdyastuti, I. 2006. Prospek Pengembangan Bio-fuel sebagai Substitusi Bahan Bakar Minyak . *Teknologi Proses Produksi Bioetanol*. Jakarta
- Otero, J.M, Panagiotou, G. Olsson, L. 2007. *Fueling Industrial Biotechnology Growth with Bioethanol*. *Advance Biochemical Engineering/Biotechnology* 108: pp. 1-40.
- Petersen, B.G. and Gundersen, N.L. 2004. Effect of lignosulphonate plasticizer on rheological properties of ordinary Portland Cement with fly ash. *Annual transactions of the Nordic Rheology Society*, Vol. 12. 2004 pp. 39-46
- Plank, J. 2004. Application of biopolymers and other biotechnological products in bulding materials. *Application of Microbiology Biotechnology* (2004) 66: 1-9
- Rout, J., M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, A. K. Mohanty. 2001. *Composites Science and Technology*, 61, 1303
- Schuchardt, F., Darnoko, D., Guritno, P. 2002. Composting of Empty Oil Palm Fruit Bunch (EFB) With Simultaneous Evaporation of Oil Mill Waste Water (POME). *Proceeding of Oil Palm International Conference*, Bali Indonesia, July 8-12, 2002. CTE-15.

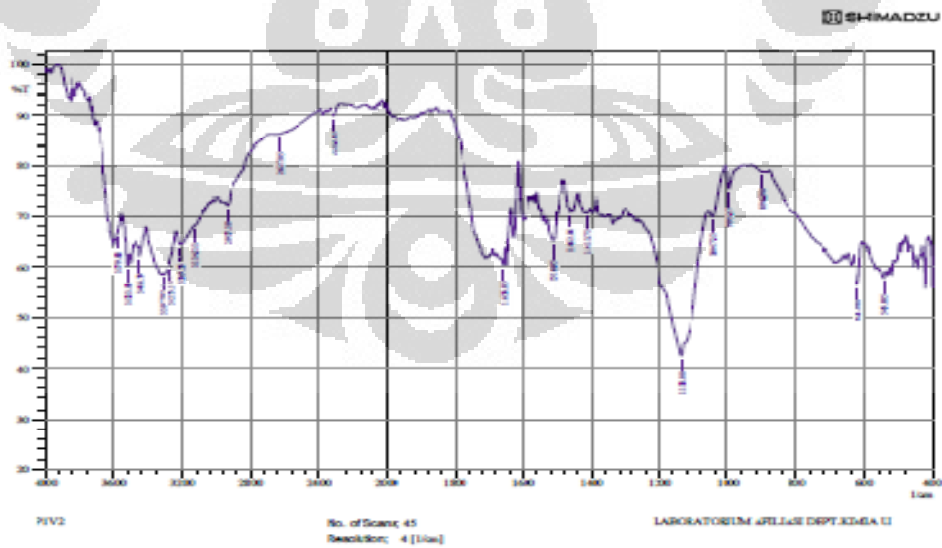
- Smith MT, Sommer P, Ahring BK. 2003. Purification of Bioetanol Effluent in an UASB Reactor System With Simultaneous Biogas Formation. *Journal of Biotechnology and Bioengineering* 84 (1): 8-12.
- Stern, T. dan Schwarzbauer, P. 2008. Wood-bases lignosulfonat versus synthetic polycarboxilate in concrete admixture systems: the perspective of traditional pulping. *Forest Products Journal*, Jan-Feb 2008. www.entrepeneur.com/tradejournals/article/176049425.html diakses pada 11 Desember 2010
- Stupachenko, P.P. 1967. The influence of admixtures SSB, GKZh, and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ on structural porosity of mortar portion of concrete. RILEM, International Symposium on Admixtures for mortar and Concrete. Topic IV/8, Brussels, 1967, pp. 95-107.
- Syahbirin, Gustini. 2009. Pemanfaatan Lignin Kraft dari Lindi Hitam Pabrik Pulp untuk Pembuatan Natrium Lignosulfonat dan Sulfonat Hidroksimetil Fenol Lignin Asam Sulfat Sebagai Bahan Pendispersi. Institut Pertanian Bogor. Disertasi.2009
- Taherzadeh, M.J and K. Karimi. 2007. Acid Base Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials. *Bioresources* 2(3): 472-499
- Taherzadeh, M.J and Karimi, K. 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* 2008, 9, 1621-1651
- Taki, K., Yoshida, H., Yamagishi Y., Inoue, T. 1994. *Mechanical Properties and Bond Strength of Water- Based Polymer Isocyanate Adhesives. Proceeding from the Adhesives and Bonded Wood Symposium* : 307 - 316
- Trisyulianti, E. 1996. Sifat Fisis dan Mekanis Papan Partikel Tandan Kosong Kelapa Sawit. Skripsi. Fakultas Pertanian, Institut Pertanian Bogor. Tidak diterbitkan.
- Widayati, E. dan Y. Widalestari. 1996. *Limbah Untuk Pakan Ternak*. PT. Trubus Agrisarana. Surabaya
- Wirawan, S.S. 2006. *Current and Future Usage of Biofuels I Indonesia*. Disampaikan pada Australia-Indonesia Joint Symposium in Science and Technology. Jakarta, 13-14 September 2006
- Wirawan, S.S. 2008. Biofuel Development in Indonesia. APEC 5th Biofuel Task Force Meeting, Denver Colorado, October 7-9, 2008
- Yelle, D.J. 2009. A Solution-State NMR Approach to Elucidating PMDI-Wood Bonding Mechanism in Loblolly Pine. University of Wisconsin, Madison. Dissertation.
- <http://grca.concrete.org.uk/downloads/technotes/technote3.pdf> diakses pada 6 Desember 2010
- www.ligno.co.id diakses pada 12 Januari 2012
- Pelaksanaan Pekerjaan Beton untuk Jalan dan Jembatan. nd. Pd. T-07-2005-B <http://www.gapensijatim.org/mobile/files/Pelaksanaan%20Pekerjaan%20Beton%20Untuk%20Jalan%20dan%20Jembatan.pdf> diakses pada 30 Juni 2012



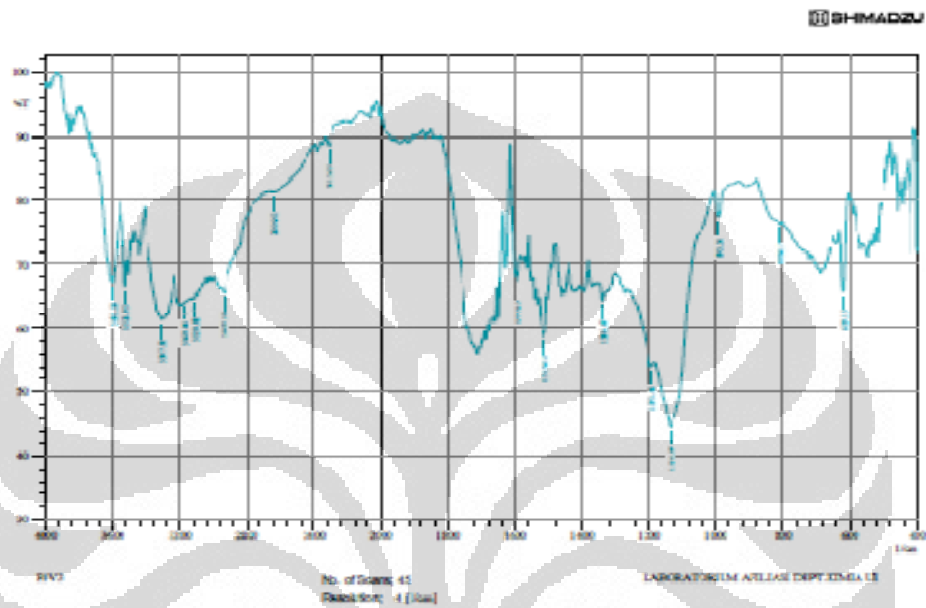
Universitas Indonesia



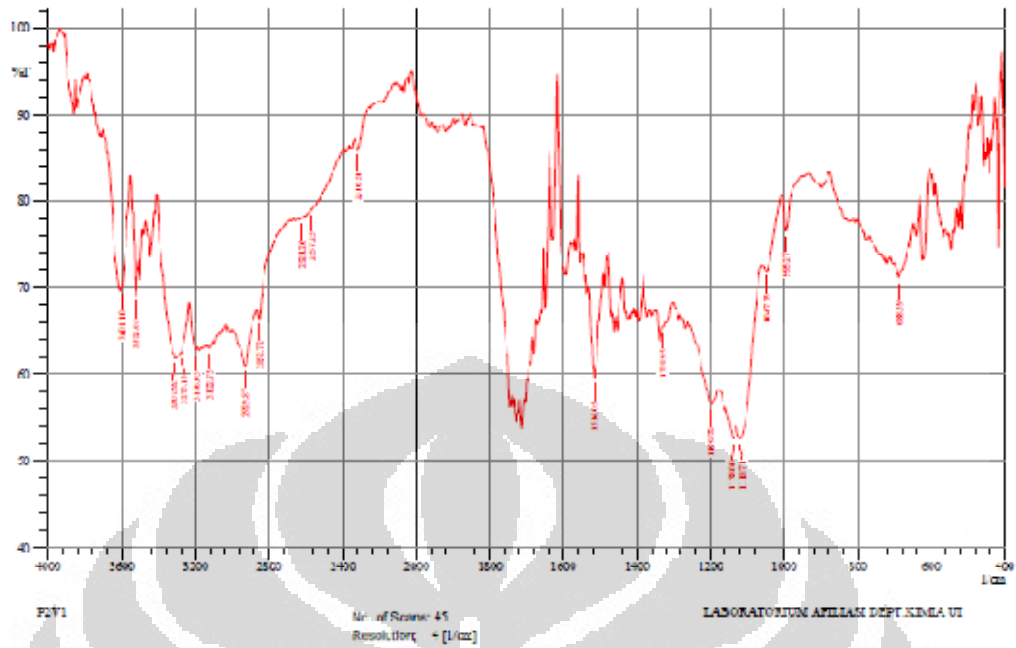
Gambar analisa FTIR dari lignin hasil pretreatment dengan NaOH 10% dan suhu 160°C



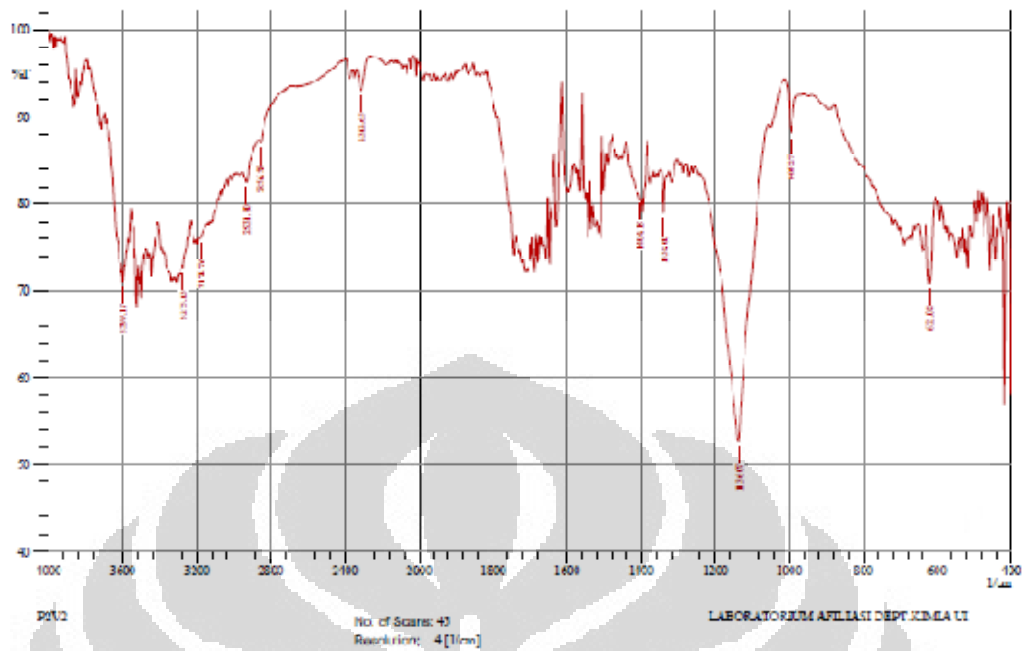
Gambar analisa FTIR dari lignin hasil pretreatment dengan NaOH 15% dan suhu 160°C



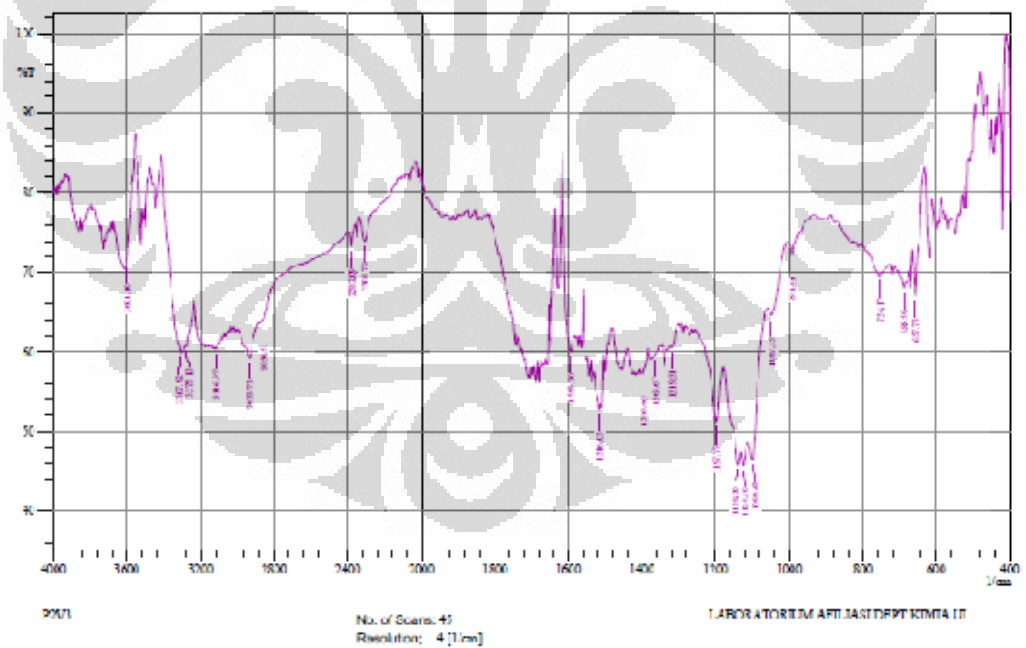
Gambar analisa FTIR dari lignin hasil pretreatment dengan NaOH 20% dan suhu 160°C



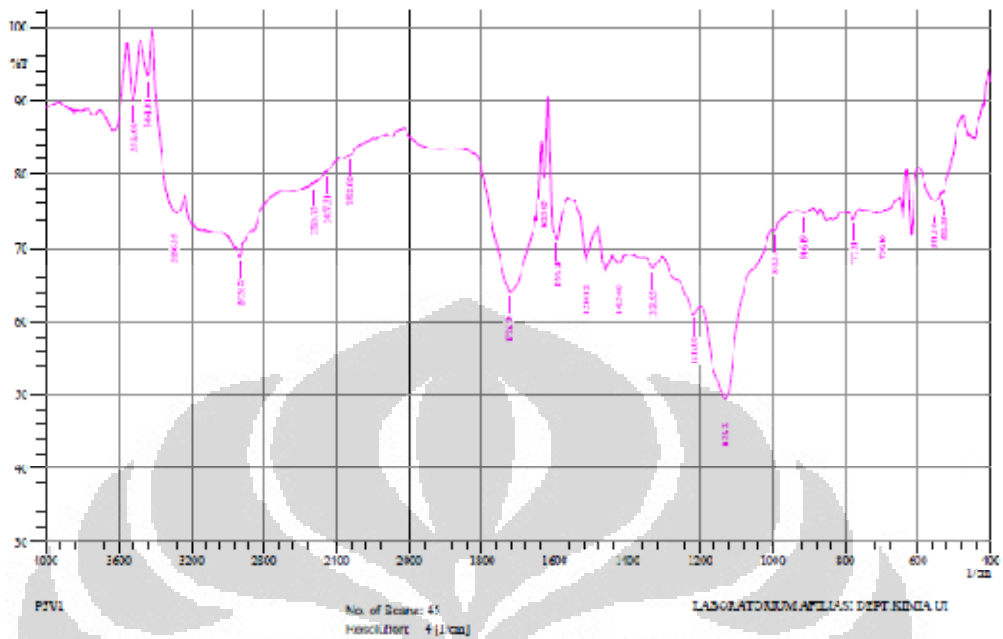
Gambar analisa FTIR dari lignin hasil pretreatment dengan NaOH 10% dan suhu 170°C



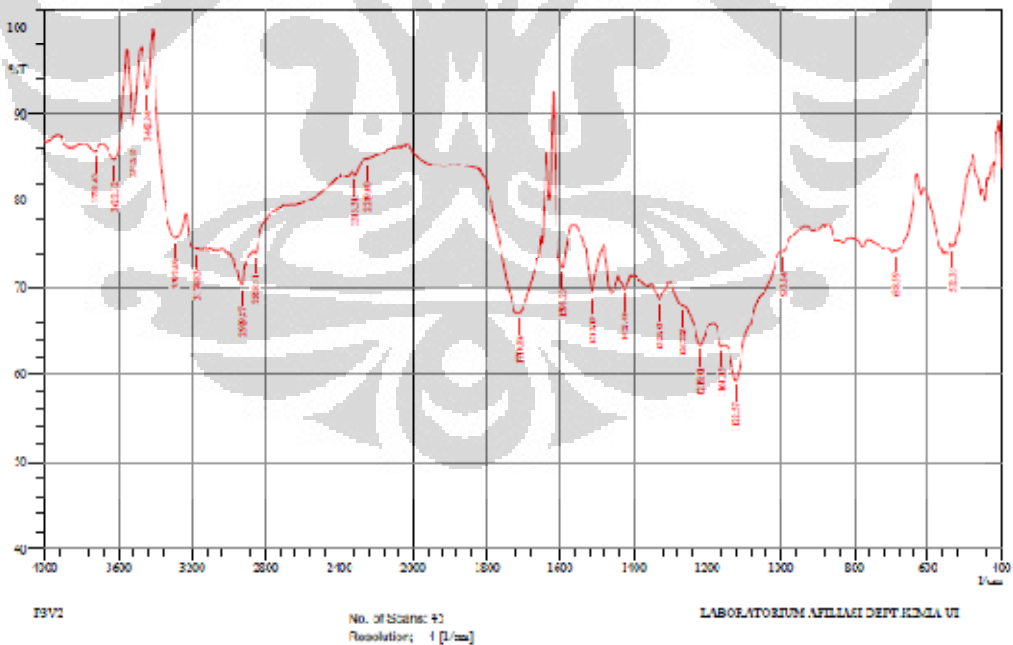
Gambar analisa FTIR dari lignin hasil pretreatment dengan NaOH 15% dan suhu 170°C



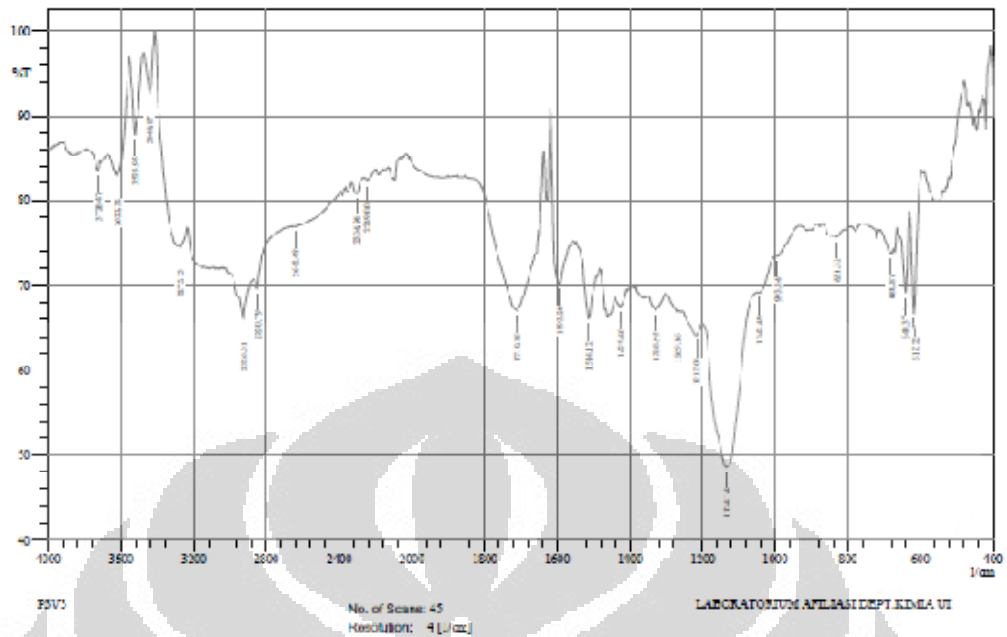
Gambar analisa FTIR dari lignin hasil pretreatment dengan NaOH 20% dan suhu 170°C



Gambar analisa FTIR dari lignin hasil pretreatment dengan NaOH 10% dan suhu 150°C



Gambar analisa FTIR dari lignin hasil pretreatment dengan NaOH 15% dan suhu 150°C



Gambar analisa FTIR dari lignin hasil pretreatment dengan NaOH 10% dan suhu 150°C

Data Sifat Fisik Mekanik Mortar dengan penambahan Lignin pada 7 hari

Water Reducer	FAS	Density (mg/mm ³)	Compression strength (N/mm ²)	Specific Strength (N.mm/mg)	Elastic (N/mm ²)
0% lignin	0.425	2,09	17,36	8,29	441,03
	0.45	1,63	13,66	8,35	419,52
	0.475	2,12	17,76	8,41	506,08
	0.5	2,11	22,92	12,17	957,45
1% lignin	0.425	2,10	25,46	12,14	503,31
	0.45	2,09	27,88	13,32	397,73
	0.475	2,07	22,32	10,79	323,80
	0.5	2,03	21,66	10,67	285,76
2% lignin	0.425	2,11	32,45	15,41	109,74
	0.45	2,12	23,20	10,94	213,71
	0.475	2,05	21,62	10,54	131,57
	0.5	1,99	21,03	10,57	71,28

Data Sifat Fisik Mekanik Mortar 7 hari dengan lignosulfonat komersial

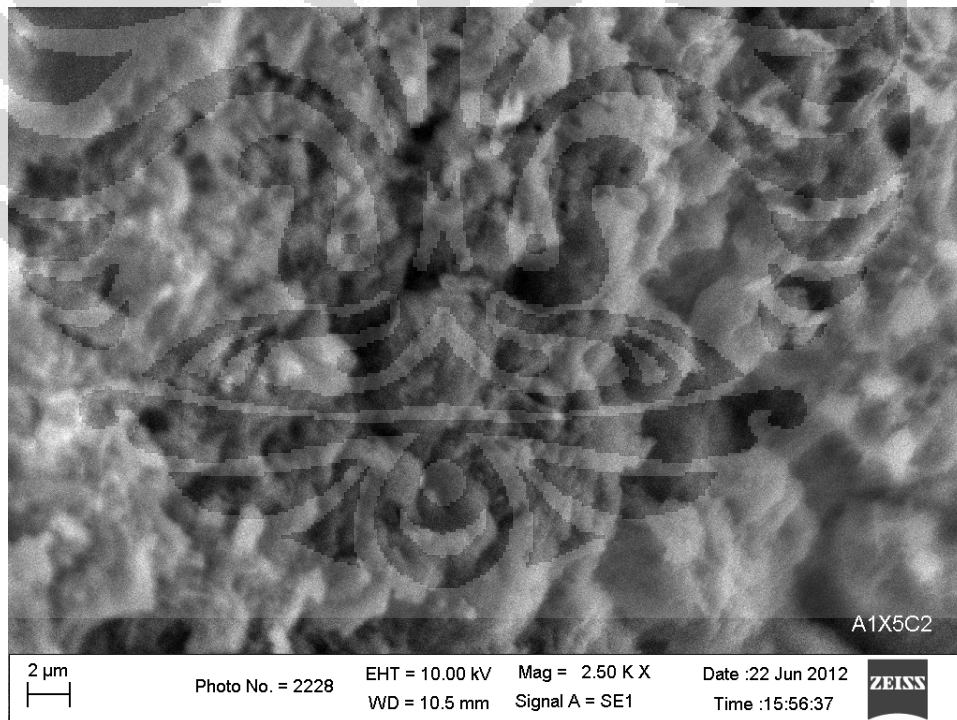
Water Reducer	FAS	Density (mg/mm ³)	Compression strength (N/mm ²)	Spesific Strength (N.mm/mg)	Elastic (N/mm ²)
1%NaLS	0.425	1,95	17,14	8,43	304,35
	0.45	2,05	15,37	7,54	434,40
	0.475	2,00	18,15	9,08	436,29
	0.5	1,96	20,00	10,20	222,91
2%NaLS	0.425	2,04	14,90	7,32	319,26
	0.45	1,97	15,57	7,90	128,03
	0.475	1,89	15,85	8,38	350,72
	0.5	1,86	15,87	8,60	243,66

Data Sifat Fisik Mekanik Mortar 28 hari dengan lignin dari tkks

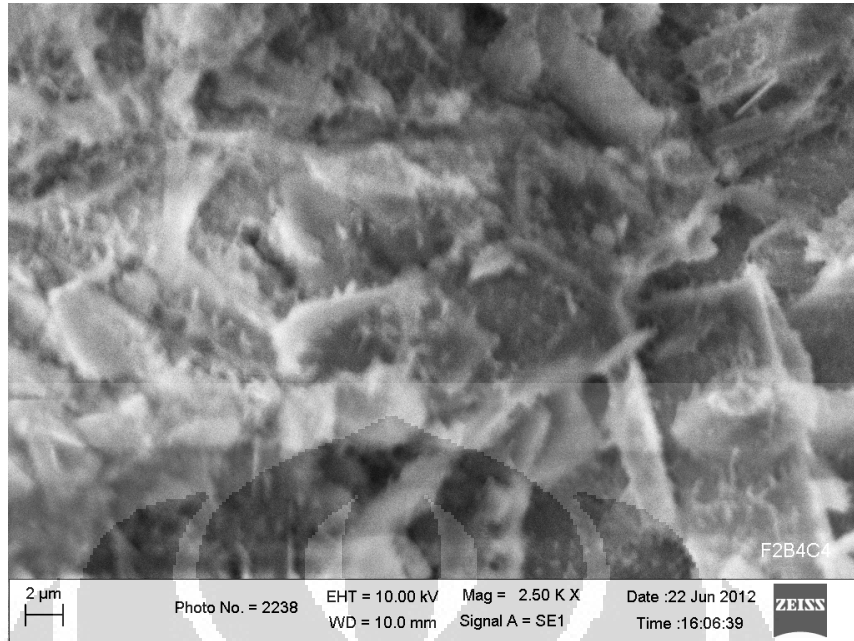
Water Reducer	FAS	Density (mg/mm ³)	Compression strength (N/mm ²)	Spesific Strength (N.mm/mg)	Elastic (N/mm ²)
0% lignin	0.425	2,09	17,36	15,24	404,93
	0.45	1,98	19,79	10,17	224,12
	0.475	2,17	26,48	12,20	86,67
	0.5	2,14	25,07	11,67	77,87
1%lignin	0.425	2,18	31,05	14,25	924,79
	0.45	2,15	38,81	18,06	520,91
	0.475	2,13	27,33	12,85	524,33
	0.5	2,08	31,57	15,20	743,11
2%lignin	0.425	2,15	39,28	18,22	745,71
	0.45	2,16	26,35	12,20	780,81
	0.475	2,12	20,31	9,60	664,81
	0.5	2,04	26,12	12,83	674,56

Data Sifat Fisik Mekanik Mortar 28 hari dengan lignosulfonat komersial

Water Reducer	FAS	Density (mg/mm ³)	Compression strength (N/mm ²)	Spesific Strength (N.mm/mg)	Elastic (N/mm ²)
0% NaLS	0.425	2,09	17,36	15,24	404,93
	0.45	1,98	19,79	10,17	224,12
	0.475	2,17	26,48	12,20	86,67
	0.5	2,14	25,07	11,67	77,87
1%NaLS	0.425	2,06	20,74	7,87	399,80
	0.45	2,11	20,42	9,67	303,32
	0.475	2,06	23,26	11,34	234,24
	0.5	1,97	23,19	11,77	226,64
2%NaLS	0.425	2,08	19,32	9,30	73,95
	0.45	1,98	21,52	10,85	223,66
	0.475	1,95	23,90	12,23	92,49
	0.5	1,95	22,06	11,34	221,75



Gambar Scanning Electronic Microscopy mortar kontrol fas 0,5



Gambar Scanning Electronic Microscopy mortar dengan 2% lignin dan fas 0,5



Gambar sample mortar dengan 2% lignin fas 0,45 umur 7 hari sebelum diuji dan sesudah diuji