

Pengaruh Lama Penyimpanan dan Pengenceran Lindi Hitam terhadap Karakteristik Lignin Kraft *Acacia mangium*

Faizatul Falah^a, Rikna Naila Salsabilla A^b, Wita Pradiani^b, Azizatul Karimah^a, Muhammad Adly Rahandi Lubis^a, Arief Heru Prianto^a, Nissa Nurfaejrin Solihat^a, Fahriya Puspita Sari^a, Rita Rusman^c, Irawan Kusuma Wijaya^c, dan Widya Fatriasari^{a*}

^aPusat Riset Biomassa dan Bioproduk - BRIN, Bogor, Indonesia

^bSekolah Tinggi MIPA Bogor, Bogor, Indonesia

^cFakultas Kehutanan Universitas Mulawarman, Samarinda, Indonesia

Corresponding Author:
Widya Fatriasari
widy003@brin.go.id

Received: December 2021
Accepted: March 2022
Published: September 2022

©Widya Fatriasari et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Abstract

This study aimed to investigate the effects of storage time and dilution of black liquor (BL) from *Acacia mangium* kraft pulping on the characteristics of isolated lignin. Lignin isolation was carried out by 1 and 2 steps of isolation using HCl 1M to precipitate lignin, diluted before isolation. Isolated lignin was analyzed for its acid-soluble lignin (ASL), insoluble acid lignin (AIL), functional groups by FTIR, solubility in dioxane and NaOH, and thermal properties. The effect of BL storage time was also evaluated on the characteristics of the lignin produced. The results suggest that the longer BL is stored, the higher the lignin yield. When compared to the isolation approach without dilution, the dilution process produced a higher yield and ash content up to 84% and 21%, respectively. Without dilution, the AIL isolated was lower than the dilution during BL storage. The longer the storage duration, the higher the lignin purity. Compared to two-step lignin isolation, dilution treatment in single-step isolation improves yield and purity. The thermal stability of lignin isolation without dilution (184 °C and 167 °C for 1 and 2 steps, respectively) was higher than that of isolated lignin with dilution (154.8 °C and 160.9 °C for 1 and 2 steps, respectively), according to thermal study. Both lignin isolates with and without dilution have comparable functional groups, as shown by FTIR spectra. Due to the high yield and purity of isolated lignin, BL dilution could be a viable alternative in lignin isolation from BL. Moreover, the properties of isolated lignin are also influenced by BL storage.

Keywords: Kraft black liquor; lignin isolation; storage time; dilution; lignin characteristics

Pendahuluan

Kecenderungan peningkatan kapasitas produksi pulp di Indonesia didukung oleh permintaan kertas global yang terus meningkat dengan asumsi pertumbuhan tahunan sebesar 2-3% dan target pemerintah adalah menaikkan kapasitas dari 7.93 juta ton per tahun menjadi

10.53 juta ton^[1]. Dalam proses produksi pulp diperoleh hasil samping berupa lindi hitam yang kaya akan kandungan lignin dan masih belum dimanfaatkan secara optimal menjadi bioproduk yang bernilai ekonomi. Lindi hitam dimanfaatkan sebagai sumber energi boiler dalam industri pulp dan kertas, sedangkan sebesar 14% (0.43 juta ton lignin) dari potensi

pada tahun 2020 belum dimanfaatkan dengan baik^[2]. Sekitar 46% dari total padatan lindi hitam adalah lignin^[3], yang mana sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Hermiati *et al*^[4] bahwa rendemen hasil isolasi lignin *Acacia mangium* dari lindi hitam proses kraft *pulping* sebesar 45.76% sehingga proses isolasi lignin dari lindi hitam berpotensi dilakukan. Lignin merupakan biopolimer kedua terbesar dalam struktur dinding sel biomassa lignoselulosa dan diperkirakan setidaknya 50-70 juta ton lignin dapat diproduksi di dunia setiap tahun^[5,6].

Sumber utama lignin adalah dari proses *pulping* kraft dimana bahan baku utama industri pulp dan kertas adalah dari kayu daun lebar yang cepat tumbuh seperti *Acacia mangium*. Lignin merupakan struktur aromatik kompleks, hasil polimerisasi radikal tiga monomer penyusunnya yaitu *syringil* (S), *guaiacyl* (G) dan *para-hydroxyphenyl* (H)^[7,8]. Berbagai bioproduk yang dapat dikonversi dari lignin antara lain adalah perekat sebagai perekat kayu lapis^[9,10], lignosulfonat^[11], biosurfaktan^[2,12-15], serat karbon^[16], antimikroba^[17,18], antioksidan^[19], aditif tahan api^[8,20], hidrogel^[21], kemasan aktif^[22], dan material penyerap limbah^[23].

Sifat dan struktur lignin sangat bervariasi dan dipengaruhi oleh sumber dan proses isolasinya, sehingga karakterisasi lignin perlu dilakukan sebelum pemanfaatan lignin lebih lanjut. Heterogenitas lignin ini dapat dipelajari dengan pendekatan interaksi antara monomer-monomer lignin yaitu, unit H, S, dan G yang saling berikatan dengan ikatan yang paling banyak adalah ikatan aril eter β -O-4. Proporsi unit monomer, variasi dan jumlah ikatan tersebut dalam polimer lignin sangat dipengaruhi oleh sumber lignin, proses ekstraksi, dan isolasi dari lignin^[24-27]. Lignin yang diperoleh dari lindi hitam hasil proses *pulping* kayu daun lebar relatif lebih beragam komposisinya yaitu terdiri dari lignin-S dan lignin-G dengan rasio tertentu, dibandingkan dengan lignin yang diperoleh dari lindi hitam hasil proses *pulping* kayu daun jarum yang relatif seragam yaitu lignin-S atau *syringil*. Lignin kayu daun lebar memiliki ikatan yang lebih linear dibandingkan dengan lignin kayu

daun jarum karena adanya gugus metoksil tambahan pada cincin aromatik yang mencegah pembentukan ikatan 5-5 bifenil dan *dibenzodioxocin*^[28].

Proses *pulping* yang banyak dilakukan adalah *pulping* kraft dan dihasilkan lignin kraft yang berbeda secara struktur dengan *native lignin* dimana terdapat fragmen dengan berat molekul yang rendah, interunit aryl eter yang bebas, terkondensasi, dan larut dalam alkali^[5]. Variasi sifat dan struktur dari lignin ini menjadi tantangan utama dalam pemanfaatan lignin, sehingga proses karakterisasi penting dilakukan sebelum pemanfaatan lebih lanjut.

Beberapa penelitian telah dilakukan dengan tujuan mempelajari karakteristik lignin dan memanfaatkannya menjadi material terbarukan. Proses ekstraksi lignin dari lindi hitam dapat dilakukan dengan proses penambahan asam sulfat dan lignin yang dihasilkan dapat dimodifikasi dengan proses karbonasi dan aktivasi sehingga diperoleh karbon aktif berbasis lignin dengan struktur pori yang baik^[29]. Selain itu, asam fosfat dan asam klorida dilaporkan juga digunakan dalam isolasi lignin selain ionic liquid dan pelarut superkritisal^[30].

Hermiati *et al*^[4] sebelumnya telah melakukan karakterisasi lignin dari lindi hitam dari proses kraft *A. mangium* dengan metode isolasi asam klorida 1 M baik 1 dan 2 tahap, dan diperoleh nilai rendemen yang paling tinggi adalah lignin-1 tahap. Lindi hitam kraft *A. mangium* yang diisolasi tersebut diperoleh langsung dari industri pada tahun 2017 tanpa penyimpanan. Solihat *et al*^[31] juga berhasil melakukan isolasi lignin dari lindi hitam hasil proses *pulping A. mangium* dengan pengendapan asam (HCl 1 M) 1-tahap enam kali cuci dan 2-tahap. Berdasarkan penelitian tersebut diperoleh bahwa nilai rendemen dan kemurnian lignin tertinggi adalah melalui proses pengendapan asam 1-tahap enam kali cuci^[31].

Pada penelitian ini dilakukan adaptasi metode isolasi yang dilaporkan sebelumnya oleh Hermiati *et al*^[4], namun dengan modifikasi pengenceran terlebih dahulu sebelum isolasi.

Proses pengenceran ini berfungsi untuk melarutkan lindi hitam yang sudah disimpan cukup lama untuk meningkatkan efisiensi dari proses isolasi yang dilakukan. Lindi hitam yang sudah disimpan cukup lama akan berubah fasanya, dari yang awalnya cair menjadi lebih padat, sehingga untuk proses isolasi yang optimal, lindi hitam tersebut perlu dilarutkan atau diencerkan terlebih dahulu agar monomer-monomer lignin dapat terlarut dan dapat berinteraksi secara optimal dalam proses isolasi lignin dengan menggunakan asam. Selain itu, pada penelitian ini pengaruh umur simpan lindi hitam selama 2 tahun terhadap karakteristik lignin sebelum isolasi juga dievaluasi. Hal ini menjadi kebaruan dalam penelitian ini karena pengenceran dan umur simpan lignin dapat mempengaruhi karakter lignin untuk selanjutnya diproses menjadi produk yang memiliki nilai tinggi.

Metodologi Penelitian

Bahan Kimia

Lindi hitam *A.mangium* hasil samping industri pulp dan kertas yang diproses dari hasil *pulping* kraft di industri pulp dan kertas, PT TELPP, Sumatera Selatan. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini antara lain HCl 1M, etanol 97%, H₂SO₄ 72%, NaOH pH 12, aquades, dan dioksan. Bahan kimia yang digunakan untuk isolasi berupa grade analitik.

Prosedur penelitian

Isolasi lignin

Isolasi dilakukan berdasarkan metode yang dikembangkan Hermiati et al^[4] dengan modifikasi sebagai berikut:

Isolasi lignin 1 tahap (dengan pengenceran)

Sebanyak 50 g lindi hitam dimasukkan dalam gelas piala 500 mL kemudian diencerkan dengan aquades sampai volume 500 mL. Selanjutnya HCl 1M ditambahkan secara perlahan dengan pengadukan hingga pH 2. Larutan sampel disimpan di suhu ruang 25°C selama 24 jam agar lignin mengendap sempurna. Setelah itu, sampel didekantasi lalu dicuci dengan aquades sebanyak sebanyak 350

mL per 1x pencucian (sesuai dengan penambahan HCl 1M yang diberikan). Tahapan dekantasi dan pencucian dilakukan hingga 3x pengulangan. Endapan yang tersisa kemudian dimasukkan dalam freezer selama 24 jam. Endapan beserta sedikit larutan disaring dengan corong Buchner, dan padatan lignin yang didapatkan dikeringkan dalam oven pada suhu 45°C selama 24 jam. Selanjutnya lignin yang sudah kering dihaluskan dan dilakukan karakterisasi.

Isolasi lignin 2 tahap (dengan pengenceran)

Sebanyak 50 g lindi hitam dimasukkan dalam gelas piala 500 mL diencerkan dengan aquades sampai 500 mL, dan ditambahkan HCl 1M secara perlahan sambil diaduk hingga pH 7. Larutan sampel ditambahkan etanol 97% b/b sebanyak 4 kali volume HCl 1M. Endapan gula yang terbentuk disaring, filtrat yang dihasilkan diuapkan hingga mendekati volume HCl awal. Larutan sampel ditambahkan HCl 1M kembali hingga pH 2 kemudian disimpan di suhu ruang (25°C) selama 24 jam agar mengendap sempurna. Setelah itu, endapan dipisahkan dengan cara dekantasi yaitu memisahkan bagian atas (larutan) dengan cara dipipet. Tahap selanjutnya sama dengan dengan metode isolasi lignin 1 tahap diatas.

Karakteristik lignin

Penentuan kadar air pada lignin^[32]

Pada penentuan kadar air lignin dilakukan dengan menyiapkan cawan kemudian dimasukkan dalam oven pada 105°C selama 4 jam. Setelah itu, dimasukkan dalam desikator selama 30 menit. Masing- masing lignin yang dihasilkan pada sampel *A. mangium* ditimbang sebanyak 0.5 g dalam cawan. Sampel kemudian dimasukkan dalam oven pada suhu 105°C selama 24 jam. Setelah itu, dimasukkan dalam desikator selama 30 menit dan ditimbang bobotnya hingga konstan. Kadar air dalam sampel lignin dihitung dengan menggunakan rumus:

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

Keterangan: A = berat kering oven cawan (g); B = berat sampel awal (g); C = berat kering oven sampel dan cawan akhir (g).

Penentuan kadar abu pada lignin^[33]

Cawan porselin dimasukkan dalam tanur pada suhu $525 \pm 25^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Lalu ditimbang beratnya hingga mencapai bobot konstan. Kemudian, masing-masing lignin yang dihasilkan pada sampel *A. mangium* ditimbang sebanyak 0.5 g dalam cawan porselin. Sampel dimasukkan dalam tanur pada suhu $525 \pm 25^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Setelah itu dimasukkan dalam desikator selama dan ditimbang hingga bobot konstan. Kadar abu dalam sampel lignin dihitung dengan menggunakan rumus:

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

Keterangan: A = berat kering oven cawan porselin kosong (g); B = berat sampel tanpa kandungan air (g); C = berat kering cawan porselin dan abu (g).

Analisis kadar kemurnian lignin^[34]

Lignin sebanyak 0.3 g direaksikan dengan 3 mL H_2SO_4 72% (b/b) selama 2 jam setelah itu ditambahkan air destilasi hingga konsentrasi menjadi 4%. Selanjutnya sampel dipanaskan dalam autoclave pada suhu 121°C selama 1 jam. Endapan *acid insoluble lignin* (AIL) yang terbentuk disaring menggunakan gelas saring IG3 yang telah diketahui bobot keringnya. Selanjutnya endapan pada IG3 dikeringkan pada oven 105°C selama 24 jam. Filtrat yang dihasilkan sebagai *acid soluble lignin* (ASL) diukur kadar ASL nya menggunakan spectrophotometer Shimadzu UV-Vis 1800 pada Panjang gelombang 240 nm. Adapun kadar AIL dan ASL diperoleh dari perhitungan sebagai berikut:

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

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

*AIR = *Acid Insoluble Residue*

Analisis kelarutan lignin

Analisis kelarutan lignin dilakukan mengacu pada metode Hermiati et al.^[4] dimana masing-

masing sampel lignin ditimbang sebanyak 5 mg dalam tabung reaksi. Setelah itu, ditambahkan 5 mL campuran dioksan-akuades (9:1). Larutan diencerkan hingga 50 kali dan absorbansi pada rentang panjang gelombang 200-400 nm diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Dengan perlakuan yang sama, lignin sebanyak 5 mg ditambahkan NaOH pH 12 sebanyak 5 mL. Larutan diencerkan hingga 50 kali dan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis panjang gelombang 200-400 nm^[4].

Analisis Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Analisa DSC sampel lignin dilakukan dengan instrumen PerkinElmer Differential Scanning Calorimeter (DSC 4000). Setiap sampel (± 4 mg) ditimbang ke dalam standard aluminum pan (40 μL) dan dipanaskan pada atmosfer nitrogen dengan laju alir 20 mL/menit. Sampel dipanaskan pada suhu 0 hingga 300°C dengan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. Nilai Tg1 dan Tg2 dihitung secara otomatis menggunakan software DSC 4000 pyris 1 PerkinElmer.

Analisis Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR)

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

Hasil dan Diskusi

Metode isolasi lignin yang digunakan dalam penelitian ini mengacu pada metode yang dikembangkan oleh Hermiati et al.^[4] dengan modifikasi. Isolasi lignin 1 tahap merupakan tahap pemisahan lignin, sedangkan perlakuan isolasi 2 tahap didasarkan pada penetralan dan pemurnian lignin dengan menghilangkan pengotor. Pada penelitian ini lignin 1 dan 2 tahap diisolasi dari lindi hitam dengan cara pengenceran aquades lalu diendapkan menggunakan HCl 2M sampai pH 2. Karakteristik lignin yang diperoleh dibandingkan dengan penelitian sebelumnya yaitu isolasi lignin tanpa pengenceran^[31]. Selain itu, perbandingan umur simpan BL selama 2

Tabel 1. Pengaruh pengenceran, lama penyimpanan dan tahap pencucian terhadap karakteristik lignin kraft *A.mangium*

Metode	Rendemen (%)	Kadar Abu (%)	Kadar Air (%)	Kadar Lignin (%)	
				AIL*	ASL**
1 tahap tanpa pengenceran 2 tahun penyimpanan ^[4]	45.76	8.25	-	53.08	7.26.
2 tahap tanpa pengenceran 2 tahun penyimpanan ^[4]	7.38	4.80	-	64.23	2.52
1 tahap tanpa pengenceran 0 tahun penyimpanan ^[31]	35.39	0.53±0.07	5.65±1.14	77.45±0.48	22.02±0.83
2 tahap tanpa pengenceran 0 tahun penyimpanan ^[31]	16.34	1.94±0.08	15.79±0.74	69.94±5.55	28.12±0.94
1 tahap dengan pengenceran 2 tahun penyimpanan	74.34	6.17±5.56	6.18±0.30	80.91±10.15	1.75±0.17
2 tahap dengan pengenceran 2 tahun penyimpanan	84.55	21.01±0.53	6.34±1.11	50.64±5.48	1.50±0.10

Keterangan: * = Lignin tidak terlarut asam. **= Lignin terlarut asam

tahun terhadap karakteristik lignin yang diperoleh juga dibandingkan dengan laporan sebelumnya^[4].

Pengendapan lignin terjadi karena penggunaan asam menyebabkan unit-unit penyusun lignin yang semula larut akan mengalami kondensasi sehingga terpolimerisasi kembali membentuk lignin dengan bobot molekul yang lebih besar dan mengakibatkan lignin mengendap. Pengendapan ini karena ikatan C-C dari monomer-monomer lignin yang terlarut berkondensasi membentuk ikatan diantara gugus-gugus fungsionalnya^[35].

Asam akan mengendapkan lignin dari lindi hitam karena lignin tidak larut dalam larutan asam. Lignin hasil isolasi dari 1 dan 2 tahap berwarna gelap. Hal ini diduga karena dengan konsentrasi yang semakin meningkat maka senyawa organik selain lignin yang larut dalam asam seperti polisakarida yang terkandung dalam lindi hitam lebih mudah terdegradasi,

sehingga isolat lignin memiliki kemurnian yang lebih tinggi. Seperti yang dikemukakan oleh Fengel and Wegener^[36], polisakarida merupakan kontaminan umum pada lignin terisolasi. Kandungan sisa polisakarida sangat tergantung pada proses isolasi, jenis kayu, dan pemurnian lignin.

Perbedaan antara isolasi 1 dengan 2 tahap yaitu dilakukannya pembuangan gula pada isolasi dua tahap pada kondisi netral (pH 7). Pengendapan gula hemiselulosa terjadi saat penambahan pelarut organik seperti etanol. Sedangkan filtrat yang dihasilkan masih mengandung etanol, sehingga harus diuapkan. Selanjutnya, sama dengan isolasi satu tahap ditambahkan asam (HCl) hingga pH 2 untuk mengendapkan lignin. pH 2 merupakan pH optimum untuk mengendapkan lignin, seperti yang dikemukakan sebelumnya dimana lignin memiliki titik jenuh di pH 2, yang merupakan pH optimum lignin mengendap^[36]. Semakin rendah pH meningkatkan rendemen lignin

dimana pH optimum presipitasi adalah 2 pada isolasi lignin dari pulping tandan kosong kelapa sawit^[37].

Lignin yang dihasilkan pada isolasi 1 dan 2 tahap tanpa dan dengan pengenceran aquades menghasilkan perbedaan jumlah lignin terisolasi. Isolasi lignin 2 tahap tanpa dan dengan pengenceran menghasilkan lignin dengan rendemen yang lebih kecil dibandingkan hasil isolasi lignin 1 tahap tanpa dan dengan pengenceran. Semakin panjang tahapan proses isolasi maka semakin rendah rendemen yang dihasilkan. Selain itu lama penyimpanan BL juga mempengaruhi rendemen lignin yang dihasilkan.

Rendemen Isolat Lignin

Rendemen lignin dihitung berdasarkan perbandingan bobot kering lignin dengan padatan total lindi hitam yang digunakan. Rendemen isolasi lignin tanpa pengenceran berdasarkan hasil penelitian Solihat^[31] sejalan dengan Hermiati et al.^[4], namun terjadi peningkatan rendemen isolasi lignin yang cukup signifikan dengan pengenceran berdasarkan penelitian ini. Lama penyimpanan lindi hitam berpengaruh terhadap rendemen lignin yang dihasilkan dimana pada Solihat et al.^[31] menghasilkan rendemen isolat yang lebih tinggi dibandingkan dengan Hermiati et al terutama pada lignin isolasi 2 tahap^[4].

Faktor jumlah pencucian dalam tahap isolasi diduga berpengaruh terhadap hasil rendemen ini. Isolasi 1 tahap tanpa pengenceran pada Solihat et al.^[31] dilakukan 6 kali pencucian sedangkan pada Hermiati et al.^[4] dilakukan pencucian 3 kali pada tahap isolasi lignin 1 tahap. Pada penelitian ini juga dilakukan pencucian 3 kali pada proses isolasi lignin 1 tahap. Solihat et al.^[31] dalam penelitiannya menyatakan pencucian dalam metode isolasi bertujuan untuk menghilangkan sebagian pengotor selain lignin seperti gula yang mengakibatkan tingginya rendemen isolasi yang didapat.

Maka dapat disimpulkan bahwa pengenceran pada metode isolasi mempengaruhi nilai rendemen lignin yang diperoleh. Selain itu

kelemahan metode 1 tahap pada penelitian ini yaitu pemisahan lignin dari BL dalam suasana pH 2 berlangsung selama ± 3 hari. Hal itu mungkin dikarenakan partikel lignin yang kecil sehingga sulit untuk mengendap. Sedangkan keterbatasan metode 2 tahap pada penelitian ini yaitu memerlukan waktu selama ± 1 minggu untuk dapat menguapkan etanol yang sebelumnya digunakan untuk fraksinasi gula. Peneliti sebelumnya^[38] menjelaskan bahwa semakin besar nilai pengenceran yang dilakukan maka rendemen lignin yang didapatkan semakin meningkat. Semakin lama waktu reaksi, semakin tinggi rendemen yang didapatkan^[39].

Kadar Abu

Kadar abu pada metode isolasi lignin tanpa pengenceran berdasarkan hasil penelitian Solihat et al^[31] lebih rendah dibandingkan dengan hasil isolasi dengan pengenceran pada penelitian ini. Kadar abu menunjukkan *impurities* atau pengotor dalam lignin berupa mineral seperti natrium (Na) dan belerang (S) yang berasal dari bahan kimia pemasak proses kraft yaitu NaOH dan Na₂S. Namun, dibandingkan hasil penelitian Vistal and Kraslawski^[40] dimana kadar abu dari lignin kraft berkisar 0.5-3% maka kadar abu penelitian ini lebih tinggi. Asal sumber lignin, kondisi pemasakan pulp, dan metode isolasi dimungkinkan mempengaruhi perbedaan ini. Lebih lanjut, lignin kraft memiliki perbedaan karakteristik dari lignin alami dan lignin teknis lainnya^[41]. Kadar abu lignin kraft setelah pemasakan dapat mencapai lebih 30% dan dapat dihilangkan dengan pencucian atau perlakuan dengan asam sulfat encer^[41], dimana kadar abu lignin yang dicuci dapat mencapai 1-5%. Berdasarkan data penelitian mengindikasikan bahwa metode pengenceran berkontribusi terhadap perbedaan kadar abu lignin, dikarenakan ada sebagian besar bahan kimia ini yang tertinggal di dalam cairan.

Kadar Air

Metode isolasi lignin dengan dan tanpa pengenceran menghasilkan nilai kadar air yang lebih tinggi dari 2.5% dikarenakan tingginya afinitas struktur hidrofobik lignin terhadap uap

air di udara. Lignin dengan pengotor yang lebih tinggi mengandung lebih banyak kadar air, yang menunjukkan bahwa pengotor tersebut mengandung senyawa hidrofilik^[42].

Analisis Kemurnian Lignin

Analisis kemurnian lignin berdasarkan metode klason merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk menentukan kadar lignin. Berdasarkan Yasuda et al.^[43] lignin terlarut asam terdiri dari 2 komponen, yaitu produk berberat molekul rendah dan turunan lignin hidrofilik yang dihasilkan selama hidrolisis pertama. Peningkatan AIL secara signifikan terjadi setelah BL diencerkan dimana berdasarkan penelitian sebelumnya. AIL tanpa pengenceran yang dilaporkan oleh Hermiati et al.^[4] sebesar 53-77% sedangkan pada penelitian ini diperoleh AIL sebesar 80.91%. Akan tetapi nilai ASL menunjukkan hasil yang sebaliknya dimana proses pencucian dapat menurunkan konsentrasi ASL. Hal ini dapat disebabkan karena terlarutnya sebagian fraksi ASL saat pengenceran oleh air destilasi.

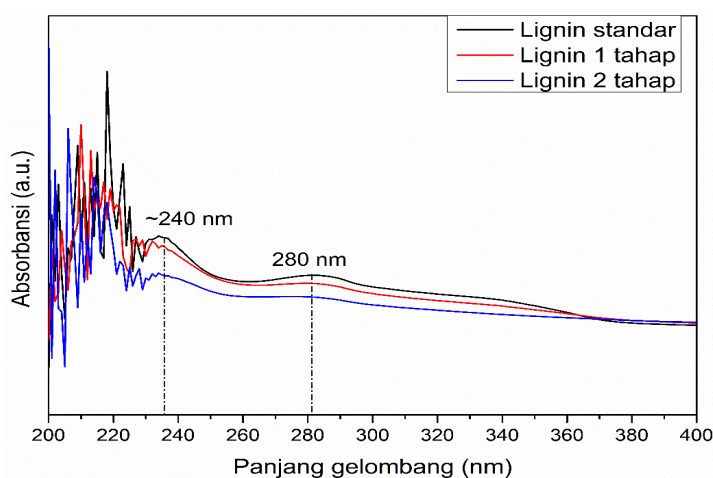
Pada saat penentuan lignin klason, lignin tersebut lebih mudah berkondensasi maka fraksi ASL akan lebih sedikit dibandingkan fraksi AIL^[44]. Hal ini mengindikasikan bahwa pengenceran pada metode isolasi dapat meningkatkan nilai kadar lignin yang lebih tinggi karena lignin lebih mudah berkondensasi. Sedangkan lama penyimpanan

lindi berpengaruh terhadap kemurnian lignin, dapat dilihat dari penelitian sebelumnya^[44].

Faktor pencucian dalam metode isolasi 1 tahap berpengaruh terhadap kemurnian lignin, isolasi 1 tahap tanpa pengenceran dengan 6 kali pencucian^[31] menghasilkan AIL yang lebih tinggi dibandingkan dengan metode tanpa pencucian^[4]. Pada penelitian ini, metode pengenceran dengan 3 kali pencucian pada isolasi 1 tahap menghasilkan kadar AIL yang lebih besar. Penambahan etanol dalam isolasi 2 tahap dapat mengendapkan beberapa gula dalam lindi hitam, namun perlakuan pencucian pada isolasi 1 tahap diduga lebih efektif untuk menghilangkan kotoran selain lignin sehingga kandungan zat lain selain lignin dapat berkurang dan total lignin yang dihasilkan meningkat^[31].

Analisis Spektrometer UV-Vis

Kelarutan lignin ditentukan dengan analisis spektrofotometer ultra-violet (UV). Penyerapan UV lignin berkorelasi dengan jumlah kelompok hidroksil fenolik dalam lignin. Semakin banyak kelompok hidroksil fenolik maka akan menghasilkan intensitas yang tinggi pada penyerapan sinar UV^[45]. Analisis spektrofotometer UV pada penelitian ini dilakukan dengan mengamati spektra lignin dalam larutan netral (dioksan-air) dan larutan basa (NaOH). Hasil analisis kelarutan lignin yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 1.



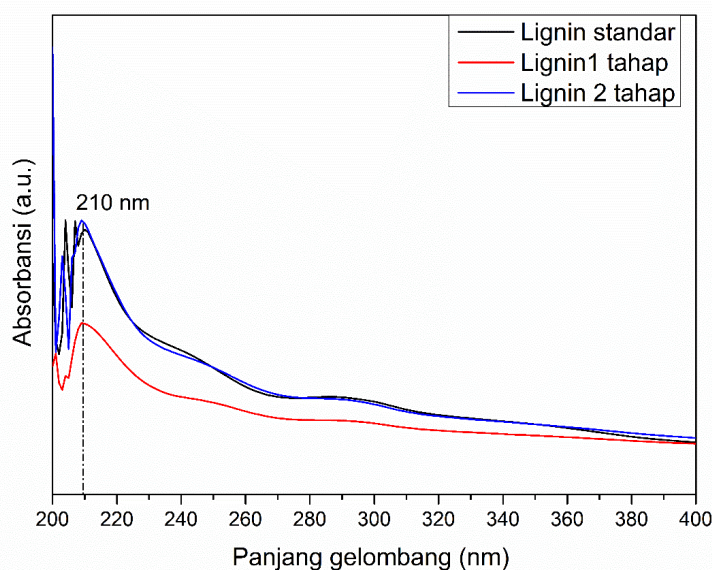
Gambar 1. Grafik UV Lignin komersial dengan lignin 1 dan 2 tahap (dioksan:air) dengan pengenceran

Pada medium netral (dioksan) (Gambar 1) absorbansi identik dari ikatan tidak terkonjugasi gugus fenolik (cincin aromatik) pada lignin yang ditandai dengan absorpsi 240 nm dan 280 nm^[46]. Pada metode isolasi lignin tanpa pengenceran berdasarkan hasil penelitian Hermiati et al^[4] dan Solihat et al^[31] menghasilkan absorbansi dan trend yang sama. Namun pada metode dengan pengenceran terjadinya pergeseran panjang gelombang pada kedua metode isolasi sesuai dengan pernyataan sebelumnya dimana pergeseran panjang gelombang ini mengindikasikan terjadinya perubahan fisik dan kimia^[47].

Struktur lignin mengalami perubahan setelah proses pemasakan dan isolasi. Adapun yang menyebabkan perubahan dan hilangnya gugus fungsional struktur lignin asal karena lignin mengalami degradasi. Maka dapat disimpulkan bahwa pengenceran pada metode isolasi lignin mempengaruhi kelarutan lignin pada penyerapan gelombang UV dalam pelarut netral sedangkan lama penyimpanan lindi tidak berpengaruh terhadap kelarutan lignin di UV dalam pelarut netral. Serapan maksimum lignin dalam pelarut netral pada panjang gelombang 280 nm menunjukkan adanya gugus hidroksi fenolik tidak terkonjugasi dari lignin^[31, 48].

Lignin 1 tahap dengan pengenceran memiliki serapan yang relatif lebih tinggi dibandingkan dengan lignin 2 tahap dengan pengenceran, hal tersebut menunjukkan bahwa lignin yang diperoleh dengan hasil isolasi 1 tahap memiliki kemurnian yang relatif lebih tinggi^[48]. Hal tersebut sesuai dengan data Tabel 1 yang menunjukkan kemurnian lignin 1 tahap dengan pengenceran mencapai 82.66%.

Pada medium basa (NaOH) (Gambar 2) terjadi absorpsi kuat pada 210 nm, dan absorpsi lemah pada 250 dan 290 nm. Hal ini menunjukkan bahwa gugus fenolik mengalami ionisasi pada suasana basa^[31]. Hasil analisis UV tanpa pengenceran Solihat et al^[31] dan Hermiati et al^[4] menghasilkan absorbansi yang sama pada 210 nm. Sedangkan pada metode isolasi lignin dengan pengenceran pada penelitian ini hanya pada isolasi 2 tahap saja yang memiliki absorbansi kuat pada 206 nm, sedangkan pada isolasi 1 tahap dengan pengenceran terjadinya pergeseran panjang gelombang yang mengakibatkan tidak dihasilkannya puncak pada pengujian UV. Pergeseran panjang gelombang yang menunjukkan bahwa lignin yang dihasilkan telah mengalami perubahan fisik dan kimia. Struktur lignin mengalami perubahan setelah proses pemasakan dan isolasi^[38].



Gambar 2. Grafik UV-Vis Lignin Sigma dengan Lignin 1 dan 2 Tahap (NaOH pH 12) dengan Pengenceran

Adapun yang menyebabkan perubahan dan hilangnya gugus fungsional struktur lignin asal karena lignin mengalami degradasi. Maka dapat disimpulkan bahwa pengenceran pada metode isolasi lignin mempengaruhi kelarutan lignin dalam pelarut basa dan lama penyimpanan lindi tidak berpengaruh terhadap kelarutan lignin dalam pelarut basa. Serapan maksimum lignin dalam pelarut basa ditunjukkan pada panjang gelombang 210 nm, yang mana terjadi pergeseran karena adanya efek *hypsochromic* dari pelarut NaOH yang seharusnya terjadi serapan maksimum pada panjang gelombang 280 nm. Serapan pada panjang gelombang 210 nm menunjukkan adanya gugus fenolik yang tidak terkonjugasi dan serapan yang paling tinggi adalah lignin 1 tahap. Serapan tinggi pada panjang gelombang 210 nm menunjukkan bahwa tingginya unit *guaicyl* (unit-G lignin)^[49].

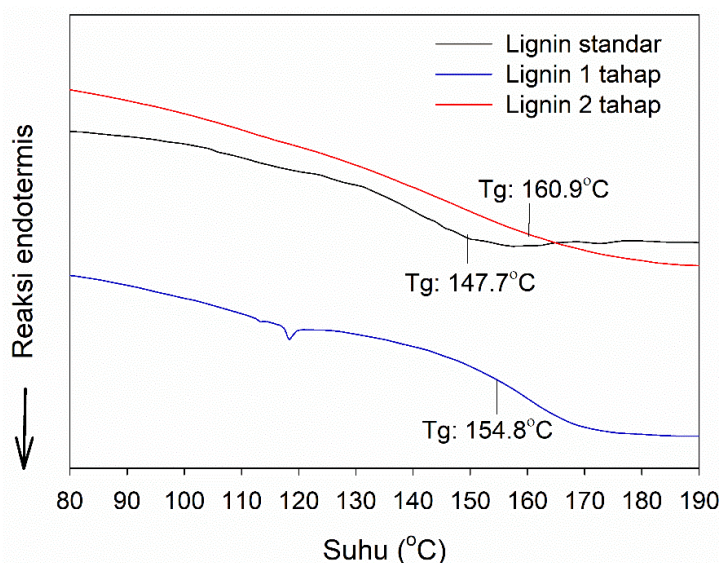
Analisis DSC

Analisis *differential scanning calorimetry* (DSC) lignin hasil isolasi dari lindi hitam dan lignin standar yang digunakan terlihat pada Gambar 3.

Temperatur transisi kaca (T_g) didefinisikan sebagai suhu pada atau di atas struktur molekul yang menunjukkan mobilitas makromolekul^[50]. Nilai temperatur transisi gelas (T_g) untuk berbagai lignin telah

dilaporkan dalam literatur dalam kisaran 90 hingga 180 °C^[51, 52]. Pada penelitian Solihat et al^[31] dengan metode tanpa pengenceran menghasilkan T_g lignin yaitu: 1 tahap 184 °C dan 2 tahap 167 °C. Metode isolasi lignin dengan pengenceran pada penelitian ini menghasilkan nilai T_g lignin yaitu: 1 tahap 154.8 °C, dan 2 tahap 160.9 °C. Pada beberapa studi sebelumnya dilaporkan bahwa T_g bervariasi seperti T_g lignin daun lebar dari *Eucalyptus grandis* berkisar 161°C^[53] sedangkan penelitian lain melaporkan lignin kraft kayu eucalyptus sebesar 133°C^[54].

Terjadinya perbedaan penurunan T_g pada kedua metode isolasi ini dikarenakan perbedaan perlakuan pada pengujian DSC. Hal ini sesuai dengan pendapat yang menyatakan bahwa T_g material tergantung laju pemanasan^[55]. Semakin cepat pemanasan maka semakin cepat deviasi dari equilibrium karena waktu molekul untuk mengatur pendek. Pada penelitian Solihat et al^[31] tanpa pengenceran hanya dilakukan satu kali *scanning* pada suhu 0-250°C, sedangkan pada penelitian ini dengan tahapan pengenceran dilakukan *multiple scanning*. Semakin tinggi T_g pada lignin dapat menunjukkan bahwa lebih besar energi yang dibutuhkan untuk memutus ikatan lignin. T_g yang lebih tinggi juga cenderung memiliki kestabilan termal yang tinggi pula^[56].



Gambar 3. Grafik DSC lignin sigma dengan lignin 1 dan 2 tahap dengan pengenceran

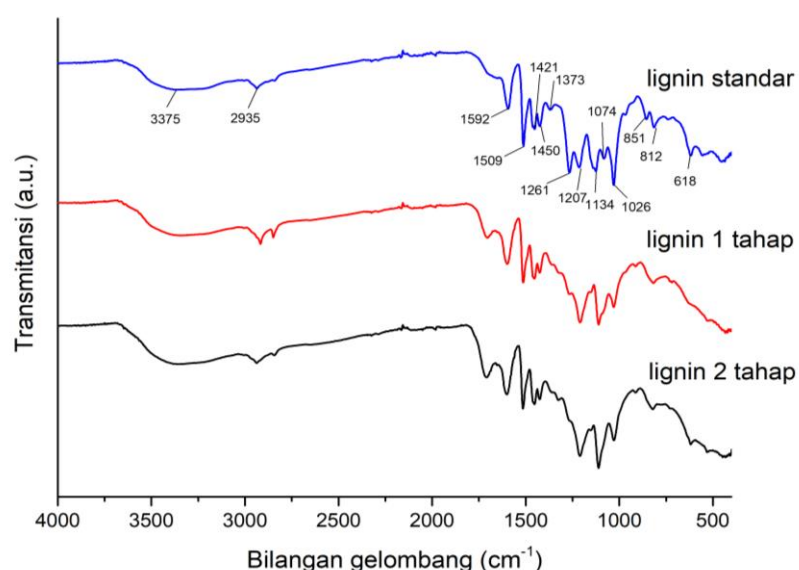
Terdapat puncak unik pada suhu ~ 118 pada lignin 1 tahap yang dimungkinkan terbentuk karena adanya pengotor dalam proses pengujian. Zat pengotor ini berasal dari eksternal sampel dan bukan merupakan bagian dari struktur lignin karena berdasarkan hasil pengujian komponen kimia ditunjukkan bahwa lignin-1 tahap memiliki kemurnian yang paling tinggi dan sesuai dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Solihat et al.^[31].

Analisis FTIR

Analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi pada lignin yang telah diisolasi, selain itu hasil ini dibandingkan dengan lignin sigma aldrich sebagai lignin standar untuk mengevaluasi keberhasilan proses isolasi lignin pada penelitian ini. Spektrum FTIR lignin 1 dan 2 tahap dengan pengenceran dan sigma *aldrich* ditunjukkan pada Gambar 4 dan nilai pita serapan serta interpretasi gugus fungsinya ditampilkan pada Tabel 2.

Secara umum, lignin diidentifikasi dengan adanya kelompok fungsional di pita $3450 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ untuk peregangan O-H, $2940-2820 \text{ cm}^{-1}$ untuk peregangan C-H (metil grup), $1600-1505 \text{ cm}^{-1}$ untuk cincin aromatik, $1470-1460 \text{ cm}^{-1}$ untuk deformasi C-H (asimetris di $-\text{CH}_3$ dan $-\text{CH}_2$), $1330-1325 \text{ cm}^{-1}$ untuk peregangan C-O (siringyl), $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$ untuk fenolik OH dan eter, $1085-1030 \text{ cm}^{-1}$ untuk alifatik OH atau eter, dan $875-850 \text{ cm}^{-1}$ untuk C-H (aromatik)^[45].

Dari Tabel 2 diatas dapat dilihat bahwa kedua lignin isolat dari metode 1 dan 2 tahap pada penelitian ini menunjukkan absorbansi yang serupa dengan hasil identifikasi gugus fungsi yang dilaporkan oleh Solihat et al.^[31]. Dibandingkan dengan hasil identifikasi gugus fungsi yang dilaporkan sebelumnya Hermiati et al.^[4], hasil gugus fungsi hasil penelitian ini juga memiliki kemiripan. Berdasarkan hasil spektra FTIR terdapat sedikit perbedaan ketajaman puncak pada bilangan gelombang $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan regangan C-H pada gugus CH_2 dan CH_3 . Serapan puncak pada bilangan gelombang $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ sampel lignin 1 tahap relatif lebih tajam dibandingkan dengan sampel lignin 2 tahap yang menunjukkan kemungkinan lebih banyaknya struktur alifatik pada struktur lignin 1 tahap dibandingkan dengan lignin 2 tahap. Oleh karena itu pengenceran pada metode isolasi dan lama penyimpanan tidak mempengaruhi gugus fungsional lignin hasil isolasi, akan tetapi dimungkinkan metode isolasi 1 tahap dan 2 tahap mempengaruhi struktur lignin.



Gambar 4. Grafik FTIR lignin sigma dengan lignin 1 dan 2 tahap dengan pengenceran

Tabel 2. Perbandingan spektrum panjang gelombang lignin sigma dengan lignin 1 dan 2 tahap dengan pengenceran

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)			Rentang serapan (cm ⁻¹) ^[46, 57]	Gugus fungsi ^[46, 57]
Lignin 1 tahap (dengan pengenceran)	Lignin 2 tahap (dengan pengenceran)	Lignin standar		
3400	3400	3406	3450-3400	Regang O-H (gugus fenolik dan alkohol alifatik)
2913	2936	2938	2940-2820	Regang C-H (gugus CH ₃ dan CH ₂)
2846	2840	2838	2850-2840	Regang C-H (gugus asimetris -OCH ₃)
1708	1712	1714	1715-1710	Regang C=O (tak terkonjugasi keton, karbonil, ester)
1605	1604	1597	1605-1600	Regang C=C (cincin aromatik)
1510	1510	1514	1515-1505	Regang C-C (cincin aromatik)
1457	1450	1460	1470-1460	Vibrasi cincin aromatik dengan C-O
1428	1418	1421	1430-1425	Deformasi C-H (asimetri pada gugus CH ₃ dan -CH ₂)
1349	1373	-	1330-1325	Regang C-O (siringil)
1205	1203	1213	1220	C-O(H) + C-O (Ar) (fenolik OH guaiasil)
1108	1114	-	1115	Deformasi ke dalam bidang Ar-CH (siringil)
1035	1042	1079	1085-1030	C-O(H) dan C-O (C) (alifatik OH dan eter)

Keterangan: * = Lignin tidak terlarut asam. **= Lignin terlarut asam

Kesimpulan

Pengenceran BL cenderung menghasilkan rendemen hasil isolasi lignin yang lebih rendah dibandingkan tanpa pengenceran. Sedangkan lama penyimpanan BL berpengaruh terhadap peningkatan nilai rendemen isolat lignin. Konsentrasi lignin tidak larut asam (AIL) dari hasil isolasi tanpa pengenceran menghasilkan nilai yang lebih rendah dibandingkan dengan metode pengenceran. Sedangkan penyimpanan BL cenderung meningkatkan kemurnian isolat lignin. Pada medium netral (dioksan-air) kedua isolat lignin tanpa pengenceran memiliki absorbansi kuat pada panjang gelombang 240

nm, sedangkan pada medium basa (NaOH pH 12) terdapat serapan kuat pada panjang gelombang 210 nm. Analisis termal menunjukkan bahwa isolat lignin metode tanpa pengenceran memiliki stabilitas termal yang lebih tinggi dibandingkan isolat lignin dengan pengenceran.

Spektra FTIR menunjukkan bahwa kedua isolat lignin memiliki gugus fungsi yang identik dengan lignin standar. Hasil rendemen isolasi dan kemurnian lignin menggunakan metode pengenceran relative lebih tinggi dibandingkan tanpa pengenceran yang dilakukan pada penelitian sebelumnya. Oleh karena itu,

pengenceran lindi hitam sebelum isolasi menjadi alternatif dalam pengembangan metode isolasi lignin.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada *Integrated Laboratory of Bioproduct (iLAB)* Pusat Riset Biomassa dan Bioproduk Badan Riset dan Inovasi Nasional yang telah memberikan fasilitas riset dalam penelitian ini. Penelitian ini merupakan bagian kerjasama riset Pusat Riset Biomassa dan Bioproduk BRIN dan Kyoto University dalam Skema Japan-ASEAN Science and Technology Innovation Platform (JASTIP) for FY 2016-2020 dengan judul penelitian Functionalization of Lignin Isolated from lignocellulosic biomass Black Liquor by Polymer Blending and Grafting dengan penanggung jawab Dr. Widya Fatriasari.

Daftar Pustaka

1. Setyawati A., Asean Pulp and Paper Industry: Challenges and Opportunities in Indonesia., 2016.
2. Fatriasari, W., et al. Optimizing the synthesis of lignin derivatives from Acacia mangium to improve the enzymatic hydrolysis of kraft pulp sorghum bagasse. *Inter. J. Renew. Energy Dev.*, **9(2)**: 227-235 (2020).
3. Lubis, M.A.R., Isolasi lignin dari lindi hitam proses pemasakan pulp sulfat. Institut Pertanian Bogor: Bogor (2007).
4. Hermiati, E., Risanto, L., Lubis, M.A.R, Laksana, P.B., & Dewi, A.R. Chemical characterization of Lignin from kraft pulping black liquor of Acacia mangium. *AIP Confe. Proceed.*, 1803(020005) (2017).
5. Vahabi, H., Brosse, N., AbdLatif, N.H., Fatriasari, W., Solihat, N.N., Hashime, R., Hazwan Hussin, M., Laoutid, F., & Saeba, M.R., Nanolignin in materials science and technology-does flame retardancy matter?. *Biopolymeric Nanomaterials: Fundamental and Applications*, Elsevier (2021).
6. Hussin, M.H., Appaturi, J.N., Poh, N.E., Latif, N.H.A., Brosse, N., Ziegler-Devin, I., Vahabi, H., Syamani, F.A., Fatriasari, W., Solihat, N.N., Karimah, A., Iswanto, A.P., Sekeri, S.H., & Ibrahim, M.N.M. A recent advancement on preparation, characterization, and application of nanolignin. *Inter. J. Bio. Macromol.*, **200**: 303-326 (2022).
7. Solihat, N.N., Sari, F.P., Falah, F., Ismayati, M., Lubis, M.A.R., Fatriasari, W., Santoso, E.B., & Syafii, W. Lignin as an active biomaterial: a review. *J. Silva Lestari*, **9**: 1-22 (2021)
8. Yun, J., Wei, L., Li, W., Gong, D., Qin, H., Feng, X., Li, G., Ling, Z., Wang, P., Yin, B. Isolating High Antimicrobial Ability Lignin From Bamboo Kraft Lignin by Organosolv Fractionation. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **9(683796)**: 1–11 (2021).
9. Kalami, S., et al., Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017. **134(30)**: p. 45124.
10. Hermiati, E., et al., Characteristics and bond performance of wood adhesive made from natural rubber latex and alkaline pretreatment lignin. *Procedia Chemistry.*, **16**: 376-383. (2015).
11. Falah, F., et al., Utilization of Lignin from the waste of bioethanol production as a mortar additive. *Jurnal Sylva Lestari*, **8**: 326-339 (2020).
12. Fatriasari, W., et al., Enzymatic hydrolysis performance of biomass by addition of Lignin based biosurfactant. *J Korean Wood Sci Technol.* **48(5)**: 651-665 (2020).
13. Winarni, I., et al., Enzymatic saccharification of soda pulp from sago starch waste using sago lignin-based amphipathic derivatives. *Journal of Wood Chemistry and Technology.*, **34(3)**: 157-168 (2014).
14. Winarni, I., et al., Improvement of enzymatic saccharification of unbleached cedar pulp with amphipathic lignin derivatives. *BioResources.* **8**: 2195-2208 (2013).
15. Solihat, N., et al., Design and performance of amphiphilic lignin derivatives in enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse for bioethanol production.

- BioResources.*, **16**: 5875-5889 (2021).
16. Souto, F., V. Calado, and N. Pereira, Lignin-based carbon fiber: a current overview. *Materials Research Express.*, **5(7)**: 072001 (2018).
 17. Harahap, M., S. Hidayati, and Subeki, Pemanfaatan lindi hitam hasil isolasi lignin dari tandan kosong kelapa sawit sebagai agen antimikroba. *Jurnal Teknologi Pertanian Andalas.*, **24**: 122-128 (2020).
 18. Alzagameem, A., et al., Antimicrobial Activity of Lignin and Lignin-Derived Cellulose and Chitosan Composites Against Selected Pathogenic and Spoilage Microorganisms. *Polymers (Basel).*, **11(4)**: 670 (2019).
 19. Piccinino, D., et al., Nano-Structured Lignin as Green Antioxidant and UV Shielding Ingredient for Sunscreen Applications. *Antioxidants (Basel, Switzerland).*, **10(2)**: 274 (2021).
 20. Madyaratri, E.W., et al., Recent Advances in the Development of Fire-Resistant Biocomposites—A Review. *Polymers.*, **14(3)**: 362 (2022).
 21. Meng, Y., et al., Lignin-based hydrogels: A review of preparation, properties, and application. *International Journal of Biological Macromolecules.*, **135**: 1006-1019 (2019).
 22. Aadil, K.R., A. Barapatre, and H. Jha, Synthesis and characterization of Acacia lignin-gelatin film for its possible application in food packaging. *Bioresources and Bioprocessing.*, **3(1)**: 27 (2016).
 23. Naseer, A., et al., Lignin and Lignin Based Materials for the Removal of Heavy Metals from Waste Water-An Overview. *Zeitschrift für Physikalische Chemie.*, **233(3)**: 315-345 (2019).
 24. Laurichesse, S. and L. Avérous, Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *Progress in Polymer Science.*, **39(7)**: 1266-1290 (2014).
 25. Zhao, W., et al., From lignin subunits to aggregates: insights into lignin solubilization. *Green Chemistry.*, **19(14)**: 3272-3281 (2017).
 26. Schneider, W.D.H., A.J.P. Dillon, and M. Camassola, Lignin nanoparticles enter the scene: A promising versatile green tool for multiple applications. *Biotechnol Adv.*, **47**: 107685 (2021).
 27. Yang, W., et al., Valorization of Acid Isolated High Yield Lignin Nanoparticles as Innovative Antioxidant/Antimicrobial Organic Materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.*, **6(3)**: 3502-3514 (2018).
 28. Erfani Jazi, M., et al., Structure, chemistry, and physicochemistry of Lignin for material functionalization. *SN Applied Sciences.*, **1(1094)** (2019).
 29. Kim, D., et al., Extraction and characterization of Lignin from black liquor and preparation of biomass-based activated carbon therefrom. *Carbon Letters.*, **22**: 81-88 (2017).
 30. Ridho, M.R., et al., Lignin as Green Filler in Polymer Composites: Development Methods, Characteristics, and Potential Applications. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1363481 (2022).
 31. Solihat, N.N., et al., Physical and Chemical Properties of Acacia mangium Lignin Isolated from Pulp Mill Byproduct for Potential Application in Wood Composites. *Polymers.*, **14(3)**: 491 (2022).
 32. TAPPI, TAPPI Test Method T 264 cm-97 Preparation of Wood for Chemical Analysis. TAPPI: Atlanta (US) (1997).
 33. TAPPI, TAPPI Test Method T 211 om-02 Ash in Wood, Pulp, Paper, and Paperboard: Combustion at 525 °C., TAPPI: Atlanta (US) (2002).
 34. NREL, Determination of structural carbohydrates and Lignin in biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP) - 003 LAP-004., NREL: Colorado (US) (2008).
 35. Kim, H., M. Hill, and A. Fricke, Preparation of kraft lignin from black liquor. *Tappi Journal.* **12**: 112-115 (1987).
 36. Fengel, D. and G. Wegener, Wood Chemistry, ultrastructure, reactions., Berlin, NewYork Walter de Gruyter (1992).
 37. Sun, R., J. Tomkinson, and J. Bolton, Effects of precipitation pH on the Physico-chemical properties of the lignins isolated from the black liquor of oil palm empty fruit bunch fibre pulping. *Polymer*

- Degradation and Stability.*, **63**(2): 195-200 (1999).
38. Simatupang, H., A. Nata, and N. Herlina, Studi isolasi dan rendemen lignin dari tandan kosong kelapa sawit (TKKS). *Jurnal Teknik Kimia USU.*, **1**: 20-24 (2012).
 39. Prakoso, N., S. Purwono, and Rocmadi, Study on lignin isolation from oil palm empty fruit bunches. *Eksakta: Jurnal Ilmu MIPA.*, 46-54 (2016).
 40. Vishtal, A. and A. Kraslawski, Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources.*, **6**: 3547-3568 (2011).
 41. Mansouri, N.-E.E. and J. Salvadó, Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv, and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products.*, **24**(1): 8-16 (2006).
 42. Sameni, J., et al., Thermal characteristics of lignin residue from industrial processes. *BioResources.*, **9**: 725-737 (2014).
 43. Yasuda, S., K. Fukushima, and A. Kakehi, Formation and chemical structures of acid-soluble Lignin I: Sulfuric acid treatment time and acid-soluble lignin content of hardwood. *J. Wood. Sci.*, **47**: 69-72 (2001).
 44. Nofriadi, E., Keragaman nilai lignin terlarut Asam (Acid Soluble Lignin) dalam kayu reaksi pinus merkusii Jungh et de Vriese dan Gnetum gnemon Linn, in Departemen Hasil Hutan. Institut Pertanian Bogor: Bogor (2009).
 45. Risanto, L., E. Hermiati, and S. YP, Properties of Lignin from oil palm empty fruit bunch and its application for plywood adhesive. *J. Technol.*, **18**(2): 67-75 (2014).
 46. Ibrahim, M., H. Azian, and M. Yusop, The effects of lignin purification on the performance of iron complex drilling mud thinner. *Jurnal Teknologi Pertanian Andalas.*, **44**: 83-94 (2006).
 47. Salminah, M., Karakteristik lignin hasil isolasi larutan sisa pemasak pulp proses semi kimia pada berbagai tingkat pH, in Teknologi Hasil Hutan. Institut Pertanian Bogor: Bogor (2001).
 48. Ammar, M., et al., Isolation and Purification of Alfa Grass Kraft Lignin from Industrial Waste. *Current Trends in Biomedical Engineering & Biosciences.*, **6**(2) (2017).
 49. Alzagameem, A., et al., Lignocellulosic Biomass as Source for Lignin-Based Environmentally Benign Antioxidants. *Molecules.*, **23**(10) (2018).
 50. Crawford, R.J. and JL Throne, Rotational molding polymers, in Rotational Molding Technology, William Andrew Publishing: 19-68 (2002).
 51. Glasser, W. and R. Jain, Lignin derivatives. I. alkanoates. *Holzforschung.*, **47**: 225-233 (1993).
 52. Tejado, A., et al., Physico-Chemical Characterization of Lignins from Different Sources for Use in Phenol-formaldehyde Resin Synthesis. *Bioresour Technol.*, **98**(8): 1655-63 (2007).
 53. Polleto, M., Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hardwood species. *Maderas Ciencia y tecnología.*, **19**: 63-74 (2017).
 54. Torrezan, T., Avaliação do comportamento reológico, térmico e mecânico de misturas de PBAT com elevados teores de lignina. Universidade Federal de São Carlos: São Paulo, Brazil. 106 (2019).
 55. Brodin, I., Chemical properties and thermal behavior of kraft lignins, in Department of Fibre and Polymer Technology. KTH Royal Institute of Technology: Stockholm (2009).
 56. Watkins, D., et al., Extraction and characterization of Lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, **4**(1): 26-32 (2015).
 57. Abdullah, H.M., M.H. Abdul Latif, and H.G. Attiya, Characterization and determination of Lignin in different types of Iraqi phoenix date palm pruning woods. *Intern. J. of Biological Macromolecules.*, **61**: 340-346 (2013.)