



## Kandungan Hexenuronic Acid pada Pulp serta Pengaruhnya terhadap Kualitas Pulp dan Air Limbah: Tinjauan

Andri Taufick Rizaluddin<sup>1</sup>, Krisna Septiningrum<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Balai Besar Pulp dan Kertas, Jl. Raya Dayeuhkolot 132, Bandung, Indonesia

<sup>2</sup>Balai Besar Industri Agro, Jl. IR. Haji Juanda No.11, Paledang, Bogor, Indonesia

Diterima : 13 Juli 2018, Revisi akhir : 11 Desember 2018, Disetujui terbit : 17 Desember 2018

### Hexenuronic Acid Content on Pulp and its Effects on Pulp Quality and Wastewater: a Review

#### Abstract

*The wood active alkali cooking process will produce hexenuronic acid (HexA) originating from 4-O-methylglucuronoxylan of the glucuronoxylan group in hemicellulose. Hydrolysis process of HexA produces two types of furan compounds, namely 2-furancarboxylic acid (FA) and 5-formyl-2-furancarboxylic acid (FFA). The HexA hydrolysis process contained in pulp and paper resulting from the cooking process is one of the causes of the yellowing process on paper due to exposure to moisture and heat from the environment. In addition, the HexA content of pulp can also increase the consumption of chemicals in the pulp and paper production process, especially in the bleaching process and testing of Kappa number parameters, and can also contribute to the content of organic chlorine soluble compounds in the waste water of the pulp and paper industry. There are several methods for reducing the HexA content of pulp and paper including by applying the oxidative chemical process to the bleaching process or by using an enzymatic process. Low HexA content, will be able to maintain pulp and paper from the occurrence of the pulp yellowing process, save on chemical consumption and reduce the adsorbable organic halides (AOX) content in wastewater.*

*Keywords: hexenuronic acid, wood cooking, Kappa number, AOX, enzymatic*

#### Abstrak

Proses pemasakan kayu dengan cara alkali aktif akan menghasilkan *hexenuronic acid* (HexA) yang berasal dari grup *glucuronoxylan*, tepatnya *4-O-methylglucuronoxylan* pada hemiselulosa. Proses hidrolisis HexA menghasilkan dua jenis senyawa furan, yaitu *2-furancarboxylic acid* (FA) dan *5-formyl-2-furancarboxylic acid* (FFA). Proses hidrolisis HexA hasil proses pemasakan dan terkandung dalam pulp dan kertas merupakan salah satu penyebab proses penguningan pada kertas akibat adanya paparan kelembapan dan panas dari lingkungan. Selain itu, kandungan HexA pada pulp juga dapat meningkatkan konsumsi bahan kimia pada proses produksi pulp dan kertas, terutama pada proses pemutihan dan pengujian parameter bilangan Kappa, serta dapat berkontribusi pada kandungan senyawa organik klorin terlarut dalam air limbah industri pulp dan kertas. Metode untuk menurunkan kandungan HexA dari pulp dan kertas antara lain dengan mengaplikasikan proses oksidatif kimia pada proses pemutihan atau dengan menggunakan proses enzimatis. Kandungan HexA yang rendah akan dapat mempertahankan pulp dan kertas dari terjadinya proses penguningan, menghemat konsumsi bahan kimia serta menurunkan kandungan *adsorbable organic halides* (AOX) pada air limbah.

Kata kunci: *hexenuronic acid*, pemasakan kayu, bilangan Kappa, AOX, enzimatis

## Pendahuluan

Industri pulp dan kertas merupakan salah satu industri yang memiliki pengaruh cukup signifikan terhadap lingkungan. Industri pulp dan kertas selain menggunakan sumber daya alam dengan kuantitas yang besar, juga mengkonsumsi energi, menggunakan air dan menghasilkan air limbah dengan kapasitas yang besar (Institute for Industrial Productivity, 2018; WWF, 2018). Oleh sebab itu, industri pulp dan kertas harus mengelola dan memonitor setiap pengaruh proses di industrinya terhadap lingkungan.

Proses alkali *kraft* adalah jenis proses pembuatan pulp yang umum digunakan industri pulp di Indonesia dengan bahan baku terutama jenis kayu daun lebar (*hardwood*). Kayu berdasarkan komponen kimianya disusun oleh komponen utama berupa selulosa, hemiselulosa, lignin dan komponen lain yang bersifat minor seperti zat ekstraktif dan mineral. Proses pemasakan alkali *kraft* pada industri pulp bertujuan untuk memisahkan lignin, ekstraktif, hemiselulosa serta bahan pengotor lain yang dipisahkan menjadi cairan *black liquor* untuk menghasilkan pulp yang memiliki kandungan kimia utama selulosa. Proses pemasakan bahan baku kayu tersebut biasanya akan menghasilkan reaksi-reaksi kimia yang terjadi pada komponen kimia kayu. Salah satu proses yang terjadi adalah proses terbentuknya *hexenuronic acid* (HexA) pada proses pemasakan kayu. HexA merupakan produk samping dari proses pemasakan kayu yang berasal dari hemiselulosa yang terdapat pada seluruh lapisan dinding sel kayu (**Tabel 1**).

Selain selulosa dan lignin, hemiselulosa merupakan salah satu kandungan utama dari kayu dan non kayu (*non-wood*). Hemiselulosa pada dasarnya dapat dibagi dua golongan, yaitu *glucomannan* dan *glucuronoxylans*. Jenis kayu daun lebar memiliki lebih banyak kandungan

*glucuronoxylan*, sedangkan jenis kayu jarum memiliki lebih banyak kandungan *glucomannan* (Brogdon, 2009).

Tinjauan ini membahas proses terjadinya HexA, pengaruh kandungan HexA pada kualitas pulp seperti bilangan Kappa (Li and Gellerstedt, 1997; Chai *et al.*, 2001), derajat cerah, proses penguningan pulp dan kertas (Teleman *et al.*, 1996; Gellerstedt, 2007; Li *et al.*, 2007; Liitiä and Tamminen, 2007; Kawae and Uchida, 2010b), proses pemutihan (Vourinen *et al.*, 2007; Magara, Ikeda and Hosoya, 2009; Tarvo *et al.*, 2010; Tavast *et al.*, 2011; Andrade, Colodette and Oliveira, 2013). Tulisan ini juga membahas mengenai proses untuk menurunkan kandungan HexA pada pulp dan pengaruhnya terhadap kualitas air limbah. Tinjauan ini disampaikan untuk menggambarkan seberapa jauh pengaruh kandungan HexA pada pulp, mengingat belum ada industri pulp di Indonesia yang memperhitungkan kandungan HexA dalam proses pemasakan, pemutihan hingga pengolahan air limbahnya.

## Proses terjadinya *Hexenuronic Acid* pada Proses Pemasakan Alkali *Kraft*

Proses pemasakan kayu secara alkali *kraft* untuk menghasilkan pulp yang merupakan bahan dasar kertas, menggunakan bahan kimia yang diukur berdasarkan nilai aktif alkali (AA) dan sulfiditas. Nilai ini ditentukan dengan perbandingan antara natrium hidroksida (NaOH) dan natrium sulfida (Na<sub>2</sub>S) untuk menghasilkan target bilangan Kappa yang diinginkan. Proses tersebut dilakukan dengan tujuan untuk memisahkan selulosa dari kandungan kayu lainnya untuk menghasilkan pulp yang merupakan bahan baku kertas.

Proses pemasakan kayu alkali *kraft* biasanya akan menghasilkan HexA yang berasal dari hemiselulosa *glucuronoxylan*.

**Tabel 1.** Distribusi Komponen Kimia pada Dinding Sel Kayu

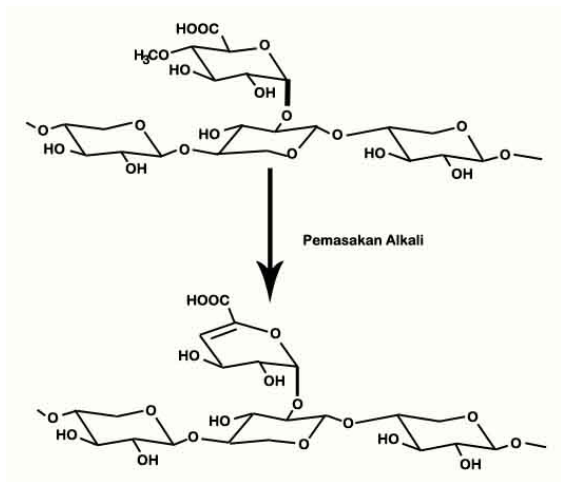
Lapisan Serat	Selulosa	Hemiselulosa	Lignin
Lamela Tengah	0	10	90
Dinding Primer	10	20	70
Dinding Sekunder 1	35	25	40
Dinding Sekunder 2	55	30	15
Dinding Sekunder 3	55	40	5

Sumber: Haroen, (2016)

**Tabel 2.** Komposisi Kandungan *Glucuronoxylan* pada Kayu (%)

Jenis Kayu	Kandungan <i>Glucuronoxylan</i>	Kandungan <i>4-O-methylglucuronic acid</i>
Kayu daun lebar Amerika Utara	19,5 – 35,0	2,6 – 5,5
Kayu daun lebar Skandinavia	37,4	6,3
Kayu daun lebar <i>Eucalyptus</i>	14,4 – 26,0	2,0 – 3,8
Kayu daun jarum Skandinavia	14,1 – 14,8	5,3 – 5,6
Kayu daun jarum Amerika Utara	7,6 – 17,7	1,8 – 6,0

Sumber: Brogdon, (2009)



Gambar 1. Proses Terjadinya HexA dari *4-O-methylglucuronoxylan* (Teleman *et al.*, 1996)

Secara spesifik, bagian HexA terbentuk dari grup *4-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyluronic acid* (*4-O-methylglucuronic acid*) pada *glucuronoxylan*, yang setelah proses alkali akan berubah menjadi grup *4-deoxy-4-hexenuronic acid* atau *hexenuronic acid* (Gambar 1) (Teleman *et al.*, 1996). Komposisi kandungan *glucuronoxylan* bervariasi berdasarkan jenis kayu, yaitu berkisar 14,4-37,4% pada kayu daun lebar dan 7,6-17,7% pada kayu daun jarum, sedangkan kandungan

*4-O-methylglucuronic acid* pada kayu daun jarum berkisar 1,8-5,6%, dan 2,0-6,3% pada kayu daun lebar (Tabel 2). Perbedaan kandungan *4-O-methylglucuronic acid* pada setiap jenis kayu tersebut akan menyebabkan proses pemasakan alkali *kraft* dengan bahan baku kayu berbeda akan menghasilkan pulp yang mengandung HexA dalam jumlah berbeda pula.

Nilai parameter AA, temperatur, dan waktu pemasakan (*H factor*) pada proses pemasakan *kraft*, akan secara signifikan mempengaruhi proses pembentukan HexA, sedangkan nilai sulfiditas (S) tidak memiliki pengaruh yang cukup signifikan. Proses terbentuknya HexA juga dipengaruhi oleh jenis kayu yang disebabkan oleh adanya variasi pada kandungan *4-O-methylglucuronoxylan* dan perbedaan struktur kayu. Selain itu metode pemasakan pulp juga memiliki pengaruh terhadap HexA yang dihasilkan. Faktor-faktor pada pemasakan yang mempengaruhi pembentukan kandungan HexA disajikan selengkapnya pada Tabel 3. Selain terkandung pada pulp *kraft*, sebagian grup HexA akan terpisahkan dan teridentifikasi pada xylan yang terdapat pada *black liquor* yang dipisahkan dari pulp *kraft* (Magaton *et al.*, 2011). Beberapa kandungan HexA setelah proses pemasakan *kraft* dari beberapa jenis bahan baku kayu dapat dilihat pada Tabel 4.

**Tabel 3.** Faktor-faktor pada Pemasakan yang Berpengaruh pada Pembentukan Kandungan HexA

Faktor-faktor	Literatur
Faktor H	Chai <i>et al.</i> , 2001; Pedroso and Carvalho, 2003
Spesies kayu/struktur kayu/kandungan <i>4-O-Methylglucuronoxylan</i>	Chai <i>et al.</i> , 2001; Lindström <i>et al.</i> , 2011; Magaton <i>et al.</i> , 2011
Efektif alkali (EA)/aktif alkali (AA)	Pedroso and Carvalho, 2003
Metode pemasakan	Takahashi, Nakagawa-izumi and Ohi, 2011

**Tabel 4.** Pengaruh HexA terhadap Bilangan Kappa

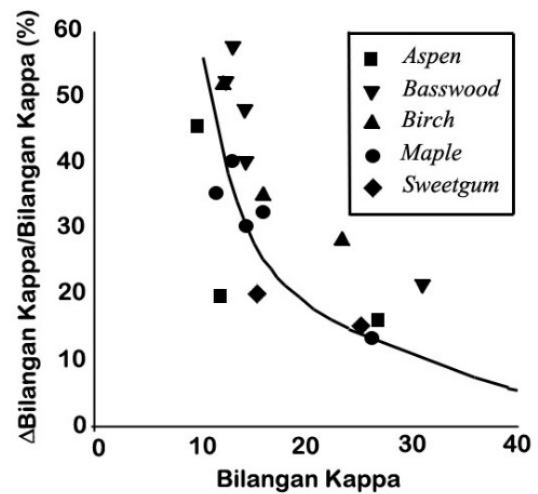
No	Bahan baku	Proses	Faktor H	Kappa number (KN)	HexA Content (mmol/kg)	KN dari HexA	Literatur
Jenis Kayu Daun Lebar							
1	<i>Birch</i>	<i>Kraft</i>	-	11,1-19,2	38,0-69,0	24-36%	Li and Gellerstedt, 1997
2	<i>Maple</i>	<i>Kraft</i>	2281	13,0	-	40%	Chai <i>et al.</i> , 2001
3	<i>Eucalyptus</i>	<i>Kraft</i>	-	16,65	78,06	40.3%*	Bacarin <i>et al.</i> , 2017
4	<i>Eucalyptus</i>	<i>Kraft</i>	-	17,2	-	43%	Gellerstedt, 2007
5	<i>Birch</i>	<i>Kraft</i>	-	13,6	-	33%	Gellerstedt, 2007
6	<i>Birch</i>	<i>Kraft</i>	-	16,4	44,4-48,0	23,3-25,2%*	Li <i>et al.</i> , 2007
			-	16,0	48,7-55,0	26,2-29,6%*	
7	<i>Hardwood</i>	<i>Kraft</i>	-	14,5	34,9	20,7%*	Nguyen <i>et al.</i> , 2008
8	<i>Eucalyptus Camaldulensis</i>	<i>Kraft (SuperBatch)</i>	1018	13,4	37,1	24%	Fatehi, Malinen and Ni, 2009
		<i>Kraft (Isoterm Cooking)</i>	1018	15,4	63,2	35%	
9	<i>Acacia mearnsii</i>	<i>Kraft</i>	291	19.5-28,9	34,9-35,6	10,6-15,4%*	Takahashi, Nakagawa-izumi and Ohi, 2011
		<i>Kraft-AQ</i>		20,9-23,7	32,4-35,7	11,8-14,7%*	
		PS		19,7-26,3	32,0-36,3	11,2-15,8%*	
		PS-AQ		21,4	32,8	13,2%*	
10	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Kraft (SuperBatch)</i>	300	16,5	±51	29%	Antes and Joutsimo, 2015
		<i>Kraft (CompactCooking)</i>	239	17,0	±61	30%	
		<i>Kraft (Lo-Solids)</i>	244	17,0	±51	28%	
11	<i>Eucalyptus nitens</i>	<i>Kraft (SuperBatch)</i>	315	17,0	±52	26%	
		<i>Kraft (CompactCooking)</i>	262	16,5	±54	28%	
		<i>Kraft (Lo-Solids)</i>	273	16,5	±51	26%	
12	<i>Acacia mearnsii</i>	<i>Kraft</i>	496	24,5	55,0	19,3%*	Rizaluddin <i>et al.</i> , 2015
		<i>Prehidrolisis-kraft</i>	496	13,2	18,0	11,7%*	
13	<i>Eucalyptus hybrid</i>	<i>Prehidrolisis-kraft</i>	496	13,0	41,2	27,3%*	Rizaluddin <i>et al.</i> , 2016
14	<i>Eucalyptus globulus</i>		496	32,3	13,2	3,5%*	
15	<i>Eucalyptus</i>	<i>Kraft</i>	441	16,6	55,9	29,0%*	Ventorim, Favaro and Frigieri, 2016
			677	16,8	45,8	23,4%*	
			1031	16,9	52,6	26,8%*	

Jenis Kayu Daun Jarum							
1	Pine	Kraft	-	18,6	-	10,2%	Gellerstedt, 2007
		Soda/Anthraquinone	-	18,9	-	1,6%	Gellerstedt, 2007
2	Softwood	Kraft	-	31,8	21,8	5,9%*	Nguyen <i>et al.</i> , 2008
3	Japanese larch	Kraft	1239	23,6	5,2	1,9%*	Takahashi,
		Polisulfida-Anthraquinone	1549	23,6	13,7	5%*	Nakagawa-izumi and Ohi, 2011

Keterangan: \* = berdasarkan perhitungan 0,86 bilangan Kappa ~ 10  $\mu$ mol HexA (Li and Gellerstedt, 1997; Chai *et al.*, 2001)

### Reaksi HexA pada Analisis Bilangan Kappa

Kandungan HexA pada pulp dapat memberikan pengaruh pada perhitungan nilai bilangan Kappa pulp. Hal ini disebabkan ikatan HexA yang memiliki struktur ikatan ganda dapat bereaksi dengan beberapa pereaksi elektrofilik. Struktur ini mengandung ikatan karbon-karbon seperti pada lignin yang dapat mengkonsumsi bahan kimia  $\text{KMnO}_4$  pada analisis bilangan Kappa. Kandungan HexA akan menyebabkan kesalahan pada perhitungan bilangan Kappa, dan akan menghasilkan ketidaksesuaian informasi data kandungan lignin pada pulp belum putih. Kontribusi HexA pada bilangan Kappa lebih besar pada kayu daun lebar dibandingkan dengan kayu daun jarum. Pada kayu daun jarum, kontribusi kandungan HexA pada bilangan Kappa sekitar 10% (dan lebih rendah), sedangkan pada kayu daun lebar kandungan HexA memberikan kontribusi pada bilangan Kappa berkisar 15-50%. Hal ini karena kayu daun lebar memiliki kandungan *glucuronoxylan* yang lebih tinggi (Li and Gellerstedt, 1997; Chai *et al.*, 2001; Brogdon, 2009). Secara spesifik, Li dan Gellerstedt menemukan bahwa kandungan HexA pada pulp akan mengkonsumsi sekitar 8,6 equivalen  $\text{KMnO}_4$  per mol HexA berdasarkan konsumsi berbagai model HexA dan senyawa lainnya (Li and Gellerstedt, 1997). Penelitian yang sama juga menyebutkan bahwa HexA akan memberikan kontribusi sebesar 0,86 bilangan Kappa per 10  $\mu$ mol HexA, atau tiap 11,6 - 13,7  $\mu$ g HexA setara dengan satu unit bilangan Kappa (Li and Gellerstedt, 1997; Chai *et al.*, 2001). Chai menambahkan bahwa kontribusi HexA pada perhitungan bilangan Kappa tersebut kurang dari 10% bila bilangan Kappa di atas 30, namun pengaruh HexA terhadap perhitungan bilangan Kappa akan menjadi signifikan pada bilangan Kappa yang rendah, dan pengaruhnya dapat



**Gambar 2.** Kontribusi Reduksi Bilangan Kappa akibat HexA ( $\Delta$  Bilangan Kappa) Relatif terhadap Bilangan Kappa Total (Chai *et al.*, 2001)

mencapai 50% pada bilangan Kappa di bawah 10 (**Gambar 2**) (Chai *et al.*, 2001). Beberapa pengaruh HexA terhadap bilangan Kappa pada berbagai jenis kayu dan proses pemasakan pulp disajikan pada **Tabel 4**.

### Proses Penguningan Akibat Hexenuronic Acid

Selain berpengaruh pada bilangan Kappa, kandungan HexA pada pulp juga dianggap memiliki hubungan yang kuat dengan terjadinya proses penguningan pada kertas. Kertas akan mengalami proses penguningan seiring dengan bertambahnya umur pakai kertas. Proses penguningan ini cenderung terjadi pada keadaan lingkungan lembap dan panas yang merupakan kondisi alami lingkungan di Indonesia. Proses penguningan pulp yang disebabkan oleh kandungan HexA pada pulp masih belum diketahui prosesnya secara lengkap. Beberapa penelitian telah menemukan hubungan yang

kuat antara kandungan HexA dan terjadinya proses penguningan pada kertas, baik pada kertas yang diputihkan dengan proses pemutihan ECF maupun dengan proses pemutihan *total chlorine free* (TCF).

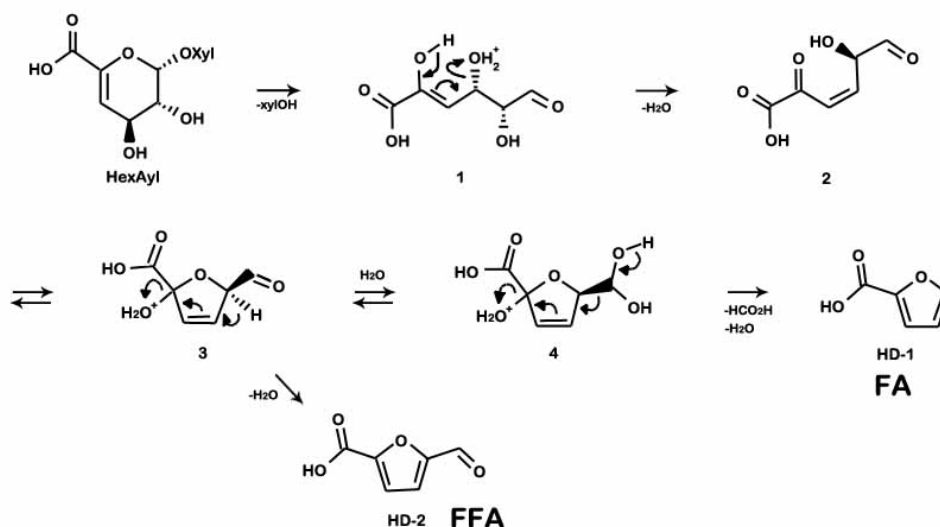
Beberapa penelitian membuktikan hubungan antara kandungan HexA pada pulp, kandungan *moisture*, viskositas dan kandungan logam transisi Fe dan Cu dengan proses penguningan pada kondisi panas menggunakan pulp *kraft* kayu daun lebar yang diputihkan dengan proses ECF maupun TCF. Pulp dengan kandungan HexA yang lebih tinggi akan cenderung sangat sensitif terhadap proses penguningan yang disebabkan pengaruh panas, bahkan pada keadaan kering sekalipun. Penelitian yang sama juga menemukan bahwa proses terjadinya penguningan pulp ECF adalah sama atau sedikit lebih tinggi dibandingkan dengan pulp TCF pada kisaran kandungan HexA yang sama (Kawae and Uchida, 2010a; Silva *et al.*, 2011) yang disebabkan oleh rendahnya reaktivitas klorin dioksida terhadap HexA. Hasil berbeda ditunjukkan oleh penelitian Cadena (Cadena, Vidal and Torres, 2010) bahwa pulp yang melalui proses pemutihan TCF memiliki kecenderungan proses kehilangan derajat cerah lebih besar daripada pulp yang melalui proses ECF.

Proses penguningan akibat HexA terjadi setidaknya dengan dua reaksi, pertama terjadi tahap awal yang dipengaruhi oleh suhu (panas), dan pada tahap akhir yang dipengaruhi oleh kelembapan atau adanya kadar air. Proses

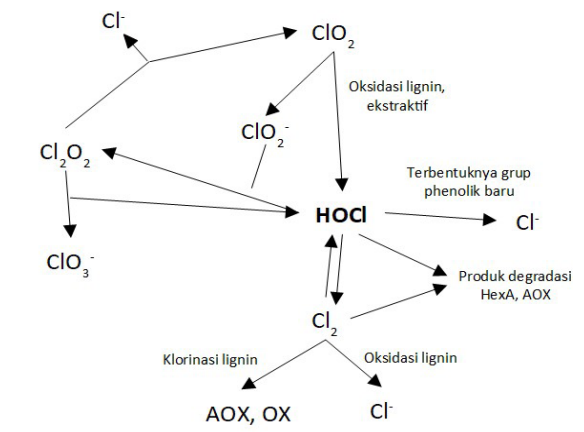
hidrolisis HexA akan membentuk dua jenis senyawa furan, yaitu *2-furancarboxylic acid* (FA) dan *5-formyl-2-furancarboxylic acid* (FFA) (**Gambar 3**), serta terlepas ion mangan dan ion besi yang terikat oleh HexA. FFA dan FA merupakan produk turunan hidrolisis utama dari HexA (Teleman *et al.*, 1996; Gellerstedt, 2007) (Teleman *et al.*, 1996; Gellerstedt, 2007; Li *et al.*, 2007; Liitiä and Tamminen, 2007; Kawae and Uchida, 2010b). Liitiä dan Tamminen membuktikan lebih lanjut bahwa HexA pada nilai absorbansi 240 nm akan perlahan terdegradasi dan terbentuk FFA pada nilai absorbansi 285 nm sebagai spektrum warna baru selama proses penguningan akibat panas dan kelembapan. FFA sebenarnya tidak berwarna, namun pada keadaan lembap akan bereaksi membentuk struktur warna dengan nilai absorbansi di atas 320 nm (Liitiä and Tamminen, 2007).

### Efek Kandungan HexA pada Proses Pemutihan

Proses pemutihan pulp dengan metode ECF klorin dioksida akan membentuk klorit, klorat, hipoklorit, klorida, dan klorin sebagai hasil reaksi sampingan. Selain itu juga akan terbentuk senyawa organik klorin baik *soluble* (merupakan salah satu jenis *halogenated organic* atau *adsorbable organic halides* (AOX) maupun *insoluble* (OX) (**Gambar 4**). Walaupun klorin dioksida memiliki reaksi yang lebih kuat dengan lignin dibandingkan dengan HexA, pada proses pemutihan klorin dioksida ini



**Gambar 3.** Proses terjadinya Hidrolisis Asam pada HexA (Teleman *et al.*, 1996) (FA = *2-furancarboxylic acid*, sedangkan FFA = *5-formyl-2-furancarboxylic acid*)



**Gambar 4.** Model Delignifikasi Klorin Dioksida dan Hubungannya dengan HexA dan AOX (Tarvo, 2010)

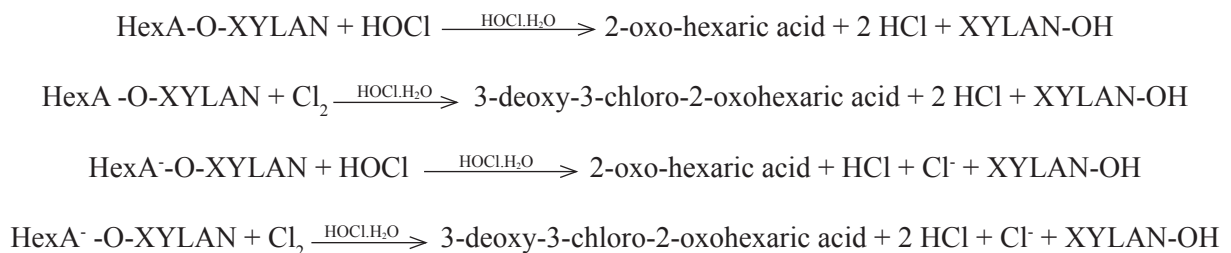
HexA akan terdegradasi (pada kondisi alkali), dan akan terdegradasi lebih lanjut pada proses ekstraksi alkali dan proses hidrogen peroksida yang mengikuti proses tersebut. Dekomposisi HexA disebabkan oleh asam hipoklorit (HOCl) atau produk kesetimbangannya yaitu klorin ( $\text{Cl}_2$ ) (**Gambar 5**). Asam hipoklorit bereaksi sangat cepat terhadap HexA dibandingkan dengan lignin (Vourinen *et al.*, 2007; Magara, Ikeda and Hosoya, 2009). Pada proses pemutihan klorin dioksida (tanpa kehadiran asam *hypochlorous*), dua ekuivalen klorin dioksida akan bereaksi dengan struktur lignin fenolik, dimana satu ekuivalen asam klorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) dan satu ekuivalen asam hipoklorit akan terbentuk (Vourinen *et al.*, 2007). Model proses delignifikasi klorin dioksida dan hubungannya dengan HexA dan AOX dapat dilihat pada **Gambar 4** (Tarvo *et al.*, 2010).

Hal yang sama terjadi pada proses pemutihan ozon, HexA akan terdegradasi pada kondisi alkali, dan akan terdegradasi lebih lanjut pada proses

ekstraksi alkali maupun hidrogen peroksida yang mengikuti proses ozon. Dibandingkan klorin dioksida dan asam sulfat, ozon memiliki reaksi pada HexA lebih kuat sebesar 2,4 kali, selain itu ozon memiliki reaksi pada HexA yang lebih kuat daripada dengan lignin (Ventorim *et al.*, 2008). Pengaruh proses pemutihan terhadap kandungan HexA dapat dilihat selengkapnya pada **Tabel 5**.

Selain proses pemutihan, proses pra pengolahan seperti tahap asam (*A-stage*) pada tahap awal pemutihan dapat menurunkan kandungan HexA secara selektif. Pulp yang tidak melalui tahap perlakuan awal asam sebelum  $D_0$  akan memiliki nilai kandungan HexA hampir dua kali lipat dibandingkan dengan pulp yang melalui tahap asam sebelum  $D_0$  (Lehtimaa *et al.*, 2010). Namun jumlah penurunan HexA pada proses D akan berkurang bila telah menggunakan tahap A sebelumnya. Hal ini dikarenakan lebih sedikitnya kandungan HexA pada pulp yang telah melalui tahap A sehingga akan memperlambat proses, dan sebagian dari asam hipoklorit dapat dikonsumsi oleh produk hasil reaksi tahap asam.

Pada penelitian lain ditemukan bahwa penggunaan tahap asam (A) pada tahapan ECF: AD(EP)D dapat menurunkan konsumsi total aktif klorin untuk mencapai tingkat kecerahan (*brightness*) yang sama, dan menghasilkan tingkat viskositas yang lebih tinggi dibandingkan proses pemutihan klorin dioksida panas ( $D_{HT}$ ) dengan tahap  $D_{HT}(EP)DP$  (Andrade, Colodette and Oliveira, 2013). Sementara itu, penelitian Tavast dkk. mengusulkan tahap kombinasi *peracetic acid* (T) pada tahapan klorin dioksida (D), dengan tahapan A(DT), dengan klorin dioksida ditambahkan sebelum *peracetic acid* (Tavast *et al.*, 2011). Pulp yang didapat dari tahapan tersebut memiliki KN dan kandungan HexA yang lebih rendah dibandingkan dengan



**Gambar 5.** Reaksi Kandungan HexA pada Pulp yang disebabkan oleh Senyawa Hipoklorit dan Klorin (Tarvo *et al.*, 2010)

**Tabel 5.** Pengaruh Kandungan HexA terhadap Proses Penguningan Pulp dan Kertas

Bahan Baku	Proses/perlakuan Akselerasi Penguningan	Kandungan HexA (mmol/kg)	Pengaruh pada Proses Penguningan	Literatur
ECF <i>birch kraft pulp</i>	80°C, 65% RH, 48 jam	< 4,5	Terbentuk sedikit FFA	Liitiä and Tamminen, 2007
ECF <i>Eucalyptus globulus kraft pulp</i>	80°C, 65% RH, 48 jam	< 4,5	Terbentuk sedikit FFA	
ECF <i>Eucalyptus grandis kraft pulp</i>	80°C, 65% RH, 48 jam	< 4,5	Terbentuk sedikit FFA	
TCF <i>birch kraft pulp</i>	80°C, 65% RH, 48 jam	36	Terjadi degradasi produk HexA menjadi FFA membentuk spektrum warna baru	
TCF <i>bleached Pine kraft pulp</i>	105°C, 48 jam	11	Terbentuk FFA, sebanding dengan perlakuan lembap	
LBKP ( <i>Acacia, Eucalyptus, Oak</i> )	105°C, 24 jam	0-18	Menurunkan 0,5-1,8 PC number	Kawae and Uchida, 2010a
	80°C, 65% RH, 24 jam	0-18	Menurunkan 1,1-8,0 PC number	
TCF <i>Eucalyptus globulus pulp</i>	80°C, 65% RH, 144 jam	35,4	Menurunkan derajat cerah 69%	Cadena, Vidal and Torres, 2010
<i>Eucalyptus urograndis bleached pulp</i> (A/DED)	80°C, 65% RH, 24 dan 48 jam	-	Bahan kimia pemutihan dapat menyerang polisakarida bila kandungan HexA sangat rendah dan berhubungan dengan bertambahnya kandungan karbonil grup.	Zhou <i>et al.</i> , 2011
LBKP <i>Eucalyptus, Birch dan Acacia</i>	105°C, 0% RH, 4 jam	1,1-47,2	Proses penguningan berkorelasi dengan turunnya viskositas Proses penguningan lebih tinggi pada pulp pH rendah	Silva <i>et al.</i> , 2011
	70°C, 10% RH, 64 jam	0,9-43,0		
	45 dan 30°C, 50 dan 90% RH, 30-60 hari	-		

Keterangan: PC number = bilangan Post Color, RH = relative humidity (kelembapan udara relatif), LBKP = leaf bleached kraft pulp (pulp kayu daun lebar yang telah diputihkan), A/DED = asam/ klor dioksida-ekstraksi-klor dioksida

**Tabel 6.** Pengaruh Perlakuan Proses Pemutihan terhadap Kandungan HexA

Proses	Efek	Proses Pemutihan	Literatur
Proses pemutihan ECF pada <i>oxygen bleached Eucalyptus kraft pulp</i>	Kandungan HexA dapat mengkonsumsi klorin dioksida (dengan lambat)	DEDD	Costa and Colodette, 2007
Aplikasi ClO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , dan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pada <i>unbleached dan oxygen-delignified Eucalyptus kraft pulp</i>	Reaksi ClO <sub>2</sub> pada lignin dua kali lebih cepat daripada HexA, namun tetap signifikan	D <sub>0</sub>	Ventorim <i>et al.</i> , 2008
	Reaksi ClO <sub>2</sub> pada HexA lebih tinggi bila terdapat lignin		
	HexA bereaksi paling cepat dengan O <sub>3</sub> , lalu dengan ClO <sub>2</sub> baru H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A <sub>HT</sub>	
	Ozon bereaksi 2,4 kali lebih cepat dengan HexA daripada dengan lignin	Z	



Aplikasi klor dioksida (D) dibandingkan dengan ozon (Z) pada LOKP	D <sub>0</sub> OPD <sub>1</sub> memiliki kandungan HexA tertinggi pada nilai derajat cerah yang sama	CEHD D <sub>0</sub> EPD <sub>1</sub> AZEPD	Kawae and Uchida, 2010b
Aplikasi proses alkali (A) pada <i>O-bleached birch kraft pulp</i>	Aplikasi proses A dapat menurunkan kandungan HexA 45% dengan <i>A stage</i> sehingga dapat lebih efektif menurunkan lignin (KN)	D <sub>0</sub> vs AD <sub>0</sub>	Lehtimaa <i>et al.</i> , 2010
Aplikasi proses asam perasetat (T) pada <i>E.globulus kraft pulp</i>	Aplikasi proses T dapat menghasilkan selektivitas yang lebih tinggi dan menurunkan HexA	DT	Tavast <i>et al.</i> , 2011
Proses pemutihan klorin dioksida pada pulp <i>Eucalyptus urograndis</i> dengan kandungan HexA rendah	Bahan kimia pemutihan dapat menyerang polisakarida bila kandungan HexA sangat rendah dan berhubungan dengan bertambahnya kandungan grup karbonil.	ADED	Zhou <i>et al.</i> , 2011
Aplikasi proses alkali pada <i>Eucalyptus</i> dan <i>Pine kraft pulp</i>	Aplikasi proses alkali sebelum proses pemutihan dapat menurunkan KN dan sedikit HexA	ADE <sub>p</sub> D A/DE <sub>p</sub> DP D <sub>HT</sub> E <sub>p</sub> DP	Andrade, Colodette and Oliveira, 2013
Proses pemutihan ozon yang diikuti oleh ekstraksi dengan penambahan hidrogen peroksida	Aplikasi proses Z dan P <sub>sa</sub> dapat sama-sama menurunkan kandungan HexA	OZE <sub>p</sub>	Rizaluddin <i>et al.</i> , 2015
Proses pemutihan asam peroksimonosulfat yang diikuti oleh proses ozon, serta ekstraksi dengan penambahan hidrogen peroksida		OP <sub>sa</sub> ZE <sub>p</sub>	
Proses reaksi peroksimonosulfat pada filtrat dari pulp yang telah diputihkan	Aplikasi P <sub>sa</sub> dapat menurunkan kandungan HexA	P <sub>sa</sub> DE <sub>p</sub> D	Kuwabara <i>et al.</i> , 2011
Oksigen delignifikasi pada <i>Eucalyptus kraft pulp</i>	Aplikasi proses O dapat menurunkan KN dan HexA	O	Bacarin <i>et al.</i> , 2017

Keterangan proses pemutihan: A = asam (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), C = klorin, D = D<sub>0</sub> = klor dioksida, O = oksigen, Z = ozon, P = hidrogen peroksida, P<sub>sa</sub> = asam peroksimonosulfat, T = asam perasetat, E = ekstraksi, E<sub>p</sub> = ekstraksi + hidrogen peroksida, Q = tahap *chelating*, H = asam hipoklorit, HT = temperatur tinggi, X = perlakuan enzim

tahapan konvensional (D, D<sub>0</sub>) dan tahapan *peracetic acid* (T) secara terpisah. Sementara itu, penelitian lain (Yoshida and Koshitsuka, 2008; Yoon *et al.*, 2012; Rizaluddin *et al.*, 2015) mengusulkan bahwa tahap A dapat diganti dengan tahap asam peroksimonosulfat (P<sub>sa</sub>) yang selain bereaksi dengan HexA, menurunkan kandungan

lignin (menurunkan KN) dari pulp, juga dapat menurunkan konsumsi total aktif klorin.

### **Pengaruh Kandungan HexA pada Air Limbah**

Kandungan HexA pada pulp akan menyebabkan pemborosan penggunaan bahan kimia pada

proses pembuatan pulp dan kertas. Pemborosan bahan kimia terjadi pada proses analisis bilangan Kappa, yaitu kalium permanganat (KMnO<sub>4</sub>), dan pada proses pemutihan pulp. Reaksi antara kalium permanganat dengan kandungan HexA pada pulp selain akan memberikan informasi data yang salah mengenai kandungan lignin pada pulp juga dapat menyebabkan pemakaian kalium permanganat yang berlebih (8,6 equivalen KMnO<sub>4</sub> per mol HexA) dan akan menghasilkan air limbah yang lebih banyak (Li and Gellerstedt, 1997). Kandungan HexA juga dapat bereaksi dengan bahan kimia pemutihan pulp seperti oksigen, klorin dioksida, ozon ataupun asam peroksimonosulfat, yang sejatinya ditujukan pada lignin, sehingga menimbulkan pemborosan bahan kimia dan menghasilkan air limbah pencucian yang lebih banyak. Costa dan Colodette menyebutkan bahwa dari total dosis klorin dioksida yang dikonsumsi untuk memutihkan pulp dengan tahapan DEDD, sebanyak 42,4% konsumsi klorin dioksida tersebut ternyata beraksi dengan HexA, dan hanya 41,6% yang bereaksi dengan lignin (Costa and Colodette, 2007). Ozon memiliki laju reaksi dengan HexA 2,4 kali lebih tinggi daripada dengan lignin (Ventorim *et al.*, 2008), sehingga diperkirakan penambahan dosis ozon akan bereaksi dengan lignin maupun dengan HexA. Sementara itu Rizaluddin *et al.*, (2015) menyebutkan bahwa penambahan dosis asam peroksimonosulfat juga memiliki kecenderungan untuk dapat menurunkan kandungan HexA dan lignin seperti penambahan ozon.

Kandungan HexA pada pulp juga akan berpengaruh pada kualitas air limbah yang dihasilkan dari proses pemutihan ECF. Kandungan HexA pada proses pemutihan pulp *kraft Eucalyptus* menggunakan proses ECF cenderung akan menghasilkan kandungan *absorbable organic halides* (AOX) yang lebih besar pada air limbahnya yang ditunjukkan dalam **Tabel 7**.

Beberapa penelitian merumuskan suatu hubungan antara AOX yang terbentuk dengan dosis klorin dioksida dan asam sulfat yang digunakan pada proses pemutihan serta pembentukan AOX pada air limbah. Hal tersebut terjadi karena HexA dapat mengkonsumsi ClO<sub>2</sub> selama proses pemutihan dan meningkatkan kandungan AOX. Secara spesifik hal ini dikarenakan adanya asam hipoklorit (HOCl) sebagai senyawa turunan ClO<sub>2</sub> (terbentuk *in situ*) yang bereaksi dengan HexA untuk membentuk AOX (Ventorim *et al.*, 2008; Nie *et al.*, 2014). *Xylan* dari proses pemasakan alkali dapat menghasilkan AOX sebesar 5,0-7,0 µmol/g tergantung kondisi proses, dan sekitar 3µmol/g dapat berasal dari senyawa lain seperti lignin pada LCC. Hal ini berarti bahwa nilai AOX yang berasal dari HexA sebesar 9.0-16.3 mol % HexA (Magara, Ikeda and Hosoya, 2009).

**Tabel 8** menyajikan beberapa penelitian yang mempelajari metode untuk menurunkan kandungan AOX dan pencemar lainnya pada air limbah, yang dilakukan pada kandungan HexA maupun pada proses pemasakan (*pulping*) dan proses pemutihan pulp. Hubungan antara kandungan HexA terhadap AOX menunjukkan adanya dampak negatif dari terbentuknya kandungan HexA pada pulp terhadap kualitas air limbah.

### Proses Dekomposisi Kandungan HexA

Proses dekomposisi kandungan HexA dapat dilakukan dengan proses kimia ataupun biologi. Dekomposisi kandungan HexA menggunakan proses kimia dapat dilakukan dengan proses/ tahap pemutihan maupun proses pra pengolahan pemutihan seperti proses asam, pemutihan klorin dioksida, pemutihan asam peroksimonosulfat, ataupun pemutihan ozon kuat (**Tabel 6**). Ikatan HexA yang memiliki struktur ikatan ganda dapat

**Tabel 7.** Kontribusi HexA pada Bilangan Kappa, Konsumsi ClO<sub>2</sub>, dan AOX

Fraksi	Bilangan Kappa	% Konsumsi ClO <sub>2</sub>	% Konsumsi Total ClO <sub>2</sub>	AOX (g/t)	% dari Total AOX
Proses pencucian	1,30	0,185	13,05	140,0	31,5
Ekstraktif	1,30	-	-	62,0	14,0
HexA	5,19	0,600	8,64	197,0	44,3
Grup Karbonil	0,13	0,041	3,15	8,1	1,8
LCC+residu lignin	1,28+1,80	0,591	3,41	37,4	8,4

Sumber: Costa and Colodette (2007)

**Tabel 8.** Pengaruh Beragam Perlakuan terhadap Kualitas Air Limbah

Proses	Dampak	Literatur
Penurunan kandungan HexA sebelum pemutihan ECF pada pulp <i>O-bleached Eucalyptus kraft</i>	Menurunkan OX dan AOX	Costa and Colodette, 2007
Kandungan AOX pada proses pemutihan klorin dioksida pada <i>beech xylan (4-O-methylglucuronoxylan)</i> dan <i>cellouronate</i>	Kandungan HexA dari xylan dapat menimbulkan kandungan AOX pada air limbah AOX = 9.0-16.3 mol % HexA, atau 5,0-7,0 µmol/g (dengan 3 µmol/g berasal lignin)	Magara, Ikeda and Hosoya, 2009
Penggunaan tahapan klorin dioksida dengan suhu yang lebih tinggi D <sub>HT</sub> pada 120 min/95°C/pH 3 Dibandingkan tahapan klorin dioksida (D) biasa (30 min/60°C) pada asupan ClO <sub>2</sub> yang tetap dan faktor Kappa 0,20	Menghasilkan kandungan AOX yang 40-50% lebih kecil, yang kemungkinan disebabkan karena reaksi klorin dioksida dengan lignin dan HexA yang lebih cepat.	Ventorim, Colodette and Eiras, 2009
Aplikasi pra emutihan xilanase dan lakase pada pulp <i>Eucalyptus kraft</i> dan pulp <i>kraft</i> bagas	Dapat menurunkan konsumsi bahan kimia klorin lebih dari 15% sehingga dapat menurunkan kandungan AOX hingga 20-25%.	Thakur, Jain and Mathur, 2012
Proses pemutihan menggunakan xilanase (OXAZDP) pada pulp <i>Eucalyptus kraft</i>	Kandungan AOX yang 50% lebih rendah namun COD, TOC, warna, dan turbiditas menunjukkan angka yang lebih tinggi	Fillat <i>et al.</i> , 2012
Pencucian efisien pada proses pemutihan pada pulp <i>Eucalyptus</i> dan pine <i>kraft</i> yang mengandung HexA	Menurunkan COD	Andrade, Colodette and Oliveira, 2013
Degradasi lignin akibat proses pemutihan ClO <sub>2</sub> pada pulp bagas	Pembentukan AOX akan cepat pada awal proses pemutihan dan akan melambat seiring dengan degradasi lignin	Nie <i>et al.</i> , 2014
Penambahan natrium sulfida (Na <sub>2</sub> S) pada stage E pada pemutihan ECF pulp bagas	Dapat menurunkan pembentukan AOX hingga 40-50% (dosis 1,5-2%, pH 12,3)	Nie <i>et al.</i> , 2016

Keterangan: COD = *chemical oxygen demand*

bereaksi dengan beberapa reagen elektrofilik, sehingga HexA berubah menjadi FFA dan FA, namun proses tersebut membutuhkan jumlah energi yang besar dan juga mengakibatkan turunnya sifat pulp, seperti rendemen pulp, kekuatan pulp, sifat hidrofilik dan drainabilitas (Cadena, Vidal and Torres, 2010). Proses dekomposisi HexA pada kandungan hemiselulosa yang lebih rendah juga dapat menghasilkan pulp dengan tingkat kestabilan terhadap kerusakan oksidatif yang lebih tinggi (Zhou *et al.*, 2011).

Proses dekomposisi HexA lain selain menggunakan proses pemutihan, dapat juga dilakukan diantaranya dengan proses pra pengolahan *sodium xylenesulfonat* (Vivian and da Silva Jr, 2018) dan penggunaan kayu yang mengandung *unmethylated glucuronic acid* dan bukan *4-O-methylglucuronic acid* (Lindström *et al.*, 2011). Kawae dan Uchida (2010b) juga menemukan proses pengurangan efek

penguningan tanpa mengurangi kualitas kertas dengan menambahkan pendarihan permukaan yang mengandung asam *poly-carboxylic* berat molekul rendah maupun tinggi.

Selain menggunakan bahan kimia oksidatif, dekomposisi kandungan HexA juga dapat menggunakan proses aplikasi enzim pada pulp. Penggunaan enzim ini juga dapat menurunkan konsumsi klorin dioksida pada proses pemutihan ECF selanjutnya (Thakur, Jain and Mathur, 2012). Penggunaan lakase dari *Trameters villosa* (Tvl) dapat menurunkan kandungan HexA hingga 23% dan menurunkan proses penguningan hingga 8.4% (Cadena, Vidal and Torres, 2010). Selain itu, penggunaan mediator pada reaksi lakase terhadap kandungan HexA dapat meningkatkan proses penyisihan kandungan HexA pada pulp. Cadená *et al.*, (2011) juga menemukan bahwa lakase dari Tvl memiliki efisiensi penyisihan HexA yang lebih tinggi dengan menggunakan mediator *lauryl*

*gallate* dibandingkan mediator asam *p-coumaric*. Nguyen *et al.*, (2008) menemukan bahwa enzim aksesori dari enzim komersial (lipase komersial) dapat memutihkan pulp *kraft* dan meningkatkan *bleachability* lebih tinggi dibandingkan dengan xilanase. Lipase menunjukkan aktivitas spesifik terhadap penurunan HexA dan melepaskan lignin yang menempel pada grup asam tersebut. Penggunaan mediator lakase pada proses pemutihan pulp *kraft Eucalyptus globulus* yang telah melalui tahap pemutihan oksigen, dapat menurunkan kandungan HexA pada pulp, terutama bila dipadukan dengan aplikasi xilanase sebelumnya (Valls, Vidal and Roncero, 2010). Sementara itu Septiningrum *et al.*, (2015,

2016), menunjukkan potensi enzim yang dapat menurunkan HexA dari *Paenibacillus* pada pulp *kraft Eucalyptus*. Beberapa alternatif dekomposisi HexA menggunakan enzim dapat dilihat pada **Tabel 9**.

Penerapan tahap xilanase dan lakase pada proses pemutihan ECF terbukti lebih baik dalam hal pengurangan konsumsi klorin dioksida dan pengurangan level AOX pada air limbah, serta dapat memperbaiki sifat fisik kertas, dibandingkan penerapan setiap enzimnya secara terpisah (Sharma *et al.*, 2014). Selain enzim tersebut di atas, Kuwabara *et al.*, (2012) juga melaporkan keberhasilan menurunkan kandungan HexA pada LOKP menggunakan enzim *hexenuronidase*.

**Tabel 9.** Alternatif Dekomposisi *Hexenuronic Acid* menggunakan Enzim

Proses dan Jenis Enzim	Pengaruh	Literatur
Aplikasi lipase komersial pada <i>hardwood</i> dan <i>softwood kraft pulp</i>	Dapat memutihkan lebih baik dari xilanase komersial. Menunjukkan aktivitas spesifik pada penurunan HexA serta lignin yang terikat padanya.	Nguyen <i>et al.</i> , 2008
Aplikasi xilanase pada <i>Eucalyptus kraft pulp</i>	Peningkatan derajat cerah akibat berkurangnya kandungan HexA pada tiga tahap pemutihan hidrogen peroksida pada pulp yang telah diaplikasi enzim	Shatalov and Pereira, 2009
Aplikasi lakase dan HBT ( <i>1-hydroxybenzotriazole</i> ), dan aplikasi perlakuan awal xilanase	Penambahan HBT pada aplikasi lakase memberikan tambahan pada efisiensi reduksi kandungan HexA dan lignin pada pulp. Aplikasi xilanase sebagai perlakuan awal dapat semakin menurunkan kandungan HexA pada tahap Lakase (L)	Valls, Vidal and Roncero, 2010
Aplikasi <i>prebleaching</i> xilanase dan lakase pada <i>Eucalyptus kraft pulp</i> dan <i>bagasse kraft pulp</i>	Dapat menurunkan konsumsi bahan kimia klorin lebih dari 15% sehingga dapat menurunkan kandungan AOX hingga 20-25%.	Thakur, Jain and Mathur, 2012
Aplikasi xilanase dan lakase pada proses pemutihan	Mengurangi penggunaan ClO <sub>2</sub> dan mengurangi AOX yang terbentuk di air limbah	Sharma <i>et al.</i> , 2014
Aplikasi xilanase dari <i>Bacillus subtilis</i> (aktivitas 400 IU/mL) pada <i>bagasse pulp</i>	Penambahan xilanase pada proses pemutihan ClO <sub>2</sub> pulp bagas dapat menurunkan kandungan HexA, sehingga lignin dapat lebih bereaksi dengan ClO <sub>2</sub> menurunkan konsumsi ClO <sub>2</sub> dan kandungan AOX	Nie <i>et al.</i> , 2015
Aplikasi enzim <i>intracellular</i> dari <i>Paenibacillus</i> pada <i>eucalyptus kraft pulp</i>	Dapat menghidrolisis ikatan <i>xylosidic</i> pada ΔX3 (model substrat HexA)	Septiningrum <i>et al.</i> , 2015
Aplikasi enzim <i>extracellular</i> dari <i>Paenibacillus</i> strain 07 pada pulp <i>Eucalyptus kraft</i>	Mengindikasikan adanya kandungan enzim yang dapat melepaskan HexA	Septiningrum <i>et al.</i> , 2016
Aplikasi xilanase sebelum pemutihan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pada <i>wheat straw chemical pulp</i> dan <i>poplar chemi-thermo-mechanical pulp</i>	Aplikasi xilanase pada <i>wheat straw</i> dapat meningkatkan derajat cerah juga mengurangi efek penguningan akibat panas dan cahaya. Efek ini terlihat lebih rendah pada pulp poplar <i>chemi-thermo-mechanical</i> . Hal ini diakibatkan oleh perbedaan kandungan hemiselulosa, HexA, lignin, serta struktur lignin dan aktif grup yang berhubungan dengan kromofor.	Zhang <i>et al.</i> , 2016

## Kesimpulan

Kandungan HexA dihasilkan dari proses pemasakan kayu alkali kraft yang berasal dari grup *4-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyluronic acid* (*4-O-methylglucuronic acid*) pada *glucuronoxylan*. Proses terbentuknya HexA ini dipengaruhi oleh *H factor*, spesies kayu, kandungan *4-O-methylglucuronoxylan*, perbedaan struktur kayu, efektif alkali dan metode pemasakan. Proses penguningan pulp akibat HexA terjadi setidaknya dengan dua reaksi, pertama terjadi tahap awal yang dipengaruhi oleh suhu (panas), dan satu lagi pada tahap akhir yang dipengaruhi oleh kelembapan atau adanya kadar air.

Selain penyebab proses penguningan pada kertas, kandungan HexA juga dapat meningkatkan konsumsi bahan kimia pada proses produksi pulp dan kertas, terutama pada proses pemutihan dan proses pengujian parameter bilangan Kappa, serta dapat memberikan kontribusi pada kandungan senyawa AOX pada air limbah. Untuk dapat menurunkan kandungan HexA dapat dilakukan dengan diantaranya mengaplikasikan bahan kimia oksidatif, seperti aplikasi proses asam, klorin dioksida, ozon, asam peroksimonosulfat pada proses pemutihan ataupun dengan menggunakan proses enzimatik, seperti penggunaan lakase, xilanase ataupun lipase.

## Daftar Pustaka

- Andrade, M. F., Colodette, J. L. and Oliveira, F. N. (2013) 'Evaluation of bleachability on pine and eucalyptus kraft pulps', *Cerne Journal*, 19(3), pp. 433–439. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-77602013000300010>.
- Antes, R. and Joutsimo, O. P. (2015) 'Effect of modified cooking on bleachability of Eucalyptus globulus and Eucalyptus nitens', *BioResources*, 10(1), pp. 597–612.
- Bacarin, G. B. *et al.* (2017) 'The distribution of lignin and xylan in the inner and surface layers of the fiber from eucalyptus kraft pulp and its effects on oxygen delignification', *Materials Research*, 20(4), pp. 945–950. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0687.
- Brogdon, B. N. (2009) 'A fundamental review and critical analysis of hexenuronic acids and their impact in elemental chlorine-free bleaching', in *TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference*. Memphis, Tennessee: TAPPI Press, pp. 121–169.
- Cadena, E. M. *et al.* (2011) 'On hexenuronic acid (HexA) removal and mediator coupling to pulp fiber in the laccase/mediator treatment', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 102(4), pp. 3911–3917. doi: 10.1016/j.biortech.2010.11.127.
- Cadena, E. M., Vidal, T. and Torres, A. L. (2010) 'Influence of the hexenuronic acid content on refining and ageing in eucalyptus TCF pulp', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 101(10), pp. 3554–3560. doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.105.
- Chai, X.-S. *et al.* (2001) 'The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods', in *11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (ISWPC)*. Nice, France: Institute of Paper Science and Technology Atlanta.
- Costa, M. M. and Colodette, J. L. (2007) 'The impact of Kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability', *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24(1), pp. 61–71. doi: 10.1590/S0104-66322007000100006.
- Fatehi, P., Malinen, R. and Ni, Y. (2009) 'Bleachability of pulps produced from different kraft pulping Methods: a laboratory study', *Pulp and Paper Canada*, 110(8), pp. 33–38. Available at: <https://www.pulpandpapercanada.com/paptac/PDFs/OctNov09/bleaching-comparison.pdf>.
- Fillat, U. *et al.* (2012) 'Integrating a xylanase treatment into an industrial-type sequence for eucalyptus kraft pulp bleaching', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(7), pp. 2830–2837. doi: 10.1021/ie202863d.
- Gellerstedt, G. (2007) 'the Chemistry of Bleaching and Post-Color Formation in Kraft Pulps', in *3rd International Colloquium on Eucalyptus Pulp (ICEP)*. Belo Horizonte, Brazil. doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- Haroen, W. K. (2016) *Teknologi serat bahan baku pulp kertas*. Bandung: CV. Agung Ilmu.
- Institute for Industrial Productivity (2018) *Industrial efficiency technology database: pulp and paper*. Available at: <http://ietd.iipnetwork.org/content/pulp-and-paper> (Accessed: 16 November 2018).
- Kawae, A. and Uchida, Y. (2010a) 'Relationship between hexenuronic acid and brightness reversion of ECF-bleached hardwood kraft pulp part II, mechanism of brightness reversion and depressing of the yellowing by size-pressed treatment', *Japan Tappi Journal*, 64(10), pp. 70–80.

- Kawae, A. and Uchida, Y. (2010b) 'Relationship between hexenuronic acid and brightness reversion of ECF-bleached hardwood kraft pulp part 1', *Japan Tappi Journal*, 64(2), pp. 170–179. doi: <https://doi.org/10.2524/jtappij.64.170>.
- Kuwabara, E. *et al.* (2011) 'Impact on the filtrate from bleached pulp treated with peroxymonosulfuric acid for effective removal of hexenuronic acid', *Japan Tappi Journal*, 65(10), pp. 1071–1075. doi: [10.2524/jtappij.65.1071](https://doi.org/10.2524/jtappij.65.1071).
- Kuwabara, E. *et al.* (2012) 'Relationship between hexenuronic acid content of pulp and brightness stability in accelerated aging', *Japan Tappi Journal*, 66(7), pp. 743–757. doi: [10.2524/jtappij.66.743](https://doi.org/10.2524/jtappij.66.743).
- Lehtimaa, T. *et al.* (2010) 'The effect of process variables in chlorine dioxide prebleaching of birch kraft pulp. Part 1. Inorganic chlorine compounds, Kappa number, lignin, and hexenuronic acid content', *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 30(1), pp. 1–18. doi: [10.1080/02773810903276676](https://doi.org/10.1080/02773810903276676).
- Li, J. *et al.* (2007) 'An improved methodology for the quantification of uronic acid units in xylans and other polysaccharides', *Carbohydrate Research*, 342(11), pp. 1442–1449. doi: [10.1016/j.carres.2007.03.031](https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.03.031).
- Li, J. and Gellerstedt, G. (1997) 'The contribution to Kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan', *Carbohydrate Research*, 302(3–4), pp. 213–218. doi: [10.1016/S0008-6215\(97\)00125-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(97)00125-0).
- Liitiä, T. and Tamminen, T. (2007) 'How to evaluate the kraft pulp stability?', in 3rd International Conference on Eucalyptus Pulp (ICEP). Belo Horizonte, Brazil. Available at: <http://www.eucalyptus.com.br/icep03/390Liitia.text.pdf>.
- Lindström, M. E. *et al.* (2011) 'A genetic strategy for avoiding formation of hexenuronic acid in kraft pulping?', in 5th International Colloquium on Eucalyptus Pulp. Bahia, Brazil: Porto Seguro, pp. 5–8. Available at: [http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/44\\_HexAcids\\_Genetic\\_Strategy.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/44_HexAcids_Genetic_Strategy.pdf).
- Magara, K., Ikeda, T. and Hosoya, S. (2009) 'Preparation of hexenuronic acid to estimate the discharge of AOX during ClO<sub>2</sub> bleaching', *Japan Tappi Journal*, 63(4), pp. 417–425.
- Magaton, A. S. *et al.* (2011) 'Behavior of eucalyptus wood xylans across kraft cooking', *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 31(1), pp. 58–72. doi: [10.1080/02773813.2010.484123](https://doi.org/10.1080/02773813.2010.484123).
- Nguyen, D. *et al.* (2008) 'Bleaching of kraft pulp by a commercial lipase: Accessory enzymes degrade hexenuronic acids', *Enzyme and Microbial Technology*, 43(2), pp. 130–136. doi: [10.1016/j.enzmictec.2007.11.012](https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.11.012).
- Nie, S. *et al.* (2014) 'Kinetics of AOX Formation in Chlorine Dioxide Bleaching of Bagasse Pulp', *BioResources*, 9(3), pp. 5604–5614. doi: [10.15376/biores.9.3.5604-5614](https://doi.org/10.15376/biores.9.3.5604-5614).
- Nie, S. *et al.* (2015) 'Removal of hexenuronic acid by xylanase to reduce adsorbable organic halides formation in chlorine dioxide bleaching of bagasse pulp', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 196, pp. 413–417. doi: [10.1016/j.biortech.2015.07.115](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.115).
- Nie, S. *et al.* (2016) 'Absorbable organic halide (AOX) reduction in elemental chlorine-free (ECF) bleaching of bagasse pulp from the addition of sodium sulphide', *BioResources*, 11(1), pp. 713–723. doi: [10.15376/biores.11.1.713-723](https://doi.org/10.15376/biores.11.1.713-723).
- Pedroso, A. I. and Carvalho, M. G. V. S. (2003) 'Alkaline Pulping of Portuguese Eucalyptus globulus: Effect on Hexenuronic Acid Content', *Journal of pulp and paper science*, 29(5), pp. 150–154.
- Rizaluddin, A. T. *et al.* (2015) 'Application of peroxymonosulfuric acid as a modification of the totally chlorine-free bleaching of acacia wood prehydrolysis-kraft pulp', *Journal of Wood Science*. Springer Japan, 61(3), pp. 292–298. doi: [10.1007/s10086-015-1465-z](https://doi.org/10.1007/s10086-015-1465-z).
- Rizaluddin, A. T. *et al.* (2016) 'Peroxymonosulfuric acid treatment as an alternative to ozone for totally chlorine-free and elementary chlorine-free Bleaching of hardwoods prehydrolysis—kraft pulp', *Japan Tappi Journal*, 70(7), pp. 60–69. doi: [10.2524/jtappij.1601](https://doi.org/10.2524/jtappij.1601).
- Septiningrum, K. *et al.* (2015) 'The GH67  $\alpha$ -glucuronidase of *Paenibacillus curdlanolyticus* B-6 removes hexenuronic acid groups and facilitates biodegradation of the model xylooligosaccharide hexenuronosyl xylotriase', *Enzyme and Microbial Technology*. Elsevier Inc., 71, pp. 28–35. doi: [10.1016/j.enzmictec.2015.01.006](https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2015.01.006).
- Septiningrum, K. *et al.* (2016) 'Characterization of hexenuronosyl xylan-degrading enzymes produced by *paenibacillus* sp. 07', *BioResources*, 11(1), pp. 2756–2767. doi: [10.15376/biores.11.1.2756-2767](https://doi.org/10.15376/biores.11.1.2756-2767).
- Sharma, A. *et al.* (2014) 'Xylanase and laccase based enzymatic kraft pulp bleaching reduces adsorbable organic halogen (AOX) in bleach effluents: A pilot scale study', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 169, pp. 96–102. doi: [10.1016/j.biortech.2014.06.066](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.066).

- Shatalov, A. A. and Pereira, H. (2009) 'Impact of hexenuronic acids on xylanase-aided bio-bleaching of chemical pulps', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 100(12), pp. 3069–3075. doi: 10.1016/j.biortech.2009.01.020.
- Silva, V. L. *et al.* (2011) 'Factors affecting brightness reversion of hardwood kraft pulps', *BioResources*, 6(4), pp. 4801–4814.
- Takahashi, S., Nakagawa-izumi, A. and Ohi, H. (2011) 'Differential behavior between acacia and Japanese larch woods in the formation and decomposition of hexenuronic acid during alkaline cooking', *Journal of Wood Science*, 57(1), pp. 27–33. doi: 10.1007/s10086-010-1143-0.
- Tarvo, V. *et al.* (2010) 'A model for chlorine dioxide delignification of chemical pulp', *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 30(3), pp. 230–268. doi: 10.1080/02773810903461476.
- Tarvo, V. (2010) Modeling chlorine dioxide bleaching of chemical pulp. Aalto University.
- Tavast, D. *et al.* (2011) 'Selectiveness and efficiency of combined peracetic acid and chlorine dioxide bleaching stage for kraft pulp in removing hexenuronic acid', *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(1–2), pp. 89–95.
- Teleman, A. *et al.* (1996) 'Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid by NMR spectroscopy', *carbohydrate Research*, 280, pp. 197–208.
- Thakur, V. V., Jain, R. K. and Mathur, R. M. (2012) 'Studies on xylanase and laccase enzymatic prebleaching to reduce chlorine-based chemicals during CEH and ECF bleaching', *BioResources*, 7(2), pp. 2220–2235. doi: 10.15376/biores.7.2.2220-2235.
- Valls, C., Vidal, T. and Roncero, M. B. (2010) 'The role of xylanases and laccases on hexenuronic acid and lignin removal', *Process Biochemistry*, 45(3), pp. 425–430. doi: 10.1016/j.procbio.2009.10.015.
- Ventorim, G. *et al.* (2008) 'Reaction rates of lignin and hexenuronic acids with chlorine dioxide, ozone, and a sulfuric acid', *Wood and Fiber Science*, 40(2), pp. 190–201.
- Ventorim, G., Colodette, J. L. and Eiras, K. M. M. (2009) 'The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching', *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 70(8), pp. 39–50. Available at: [papers2://publication/uuid/4E7E683D-DA1F-4025-9CBD-D843B22AFD7A](http://papers2://publication/uuid/4E7E683D-DA1F-4025-9CBD-D843B22AFD7A).
- Ventorim, G., Favaro, J. S. C. and Frigieri, T. C. (2016) 'Effect of kraft pulping temperature and alkalinity on eucalyptus ecf bleaching', *Cellulose Chemistry and Technology*, 50(9–10), pp. 1025–1033. doi: <http://hdl.handle.net/11449/162553>.
- Vivian, M. A. and da Silva Jr, F. G. (2018) 'Scientia Forestalis Effect of eucalyptus wood chips pretreatment with sodium xylenesulphonate ( SXS ) in the kraft cellulosic pulp quality Efeito do pré-tratamento dos cavacos da madeira de eucalipto com xilenosulfonato de sódio ( SXS ) na qualidade da', *Scientia Forestalis*, 46(118), pp. 261–269. doi: [dx.doi.org/10.18671/scifor.v46n118.12.261](https://doi.org/10.18671/scifor.v46n118.12.261).
- Vourinen, T. *et al.* (2007) 'Reactivity of hexenuronic acid in bleaching of eucalyptus kraft pulps', in 3rd International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulps. Belo Horizonte, Brazil. Available at: <http://www.eucalyptus.com.br/icep03/210Vuorinen.text.pdf>.
- WWF (2018) Responsible forestry: pulp and paper. Available at: <https://www.worldwildlife.org/industries/pulp-and-paper> (Accessed: 16 November 2018).
- Yoon, K. *et al.* (2012) 'Relationship between hexenuronic acid contents of pulp and brightness stability-peroxymonosulfuric acid treatment for effective removal of hexenuronic acid', in Pulp Paper Resources Conference. Tokyo: Japan TAPPI, pp. 48–53.
- Yoshida, K. and Koshitsuka, T. (2008) 'On-site production of peroxymonosulfuric acid for hexenuronic acid removal from kraft pulp', in International Pulp Bleaching Conference. Quebec: PAPTAC, pp. 165–168.
- Zhang, D. *et al.* (2016) 'Xylanase treatment suppresses light-and heat-induced yellowing of pulp', *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 6(November), pp. 1–9. doi: 10.1038/srep38374.
- Zhou, Z. *et al.* (2011) 'Brightness reversion of eucalyptus kraft pulp: Effect of carbonyl groups generated by hypochlorous acid oxidation', *Holzforchung*, 65(3), pp. 289–294. doi: 10.1515/hf.2011.047.

- Halaman ini sengaja dikosongkan -