

# OPTIMASI PROSES SULFONASI LIGNIN MENJADI NATRIUM LIGNOSULFONAT (NaLS) DAN KARAKTERISASI SEBAGAI ADITIF JENIS *WATER REDUCING ADMIXTURES* (WRA)

Ismiyati<sup>\*)</sup>, Ani Suryani<sup>\*\*)</sup>, Djumali Mangunwidjaya<sup>\*\*)</sup>, Machfud<sup>\*\*)</sup>, Erliza Hambali<sup>\*\*)</sup>

<sup>\*)</sup> Mahasiswa Program Doktor Departemen Teknologi Industri Pertanian, IPB

<sup>\*\*)</sup> Staf Pengajar Departemen Teknologi Industri Pertanian, IPB

e-mail: ismiyati-umj@yahoo.com

## ABSTRAK

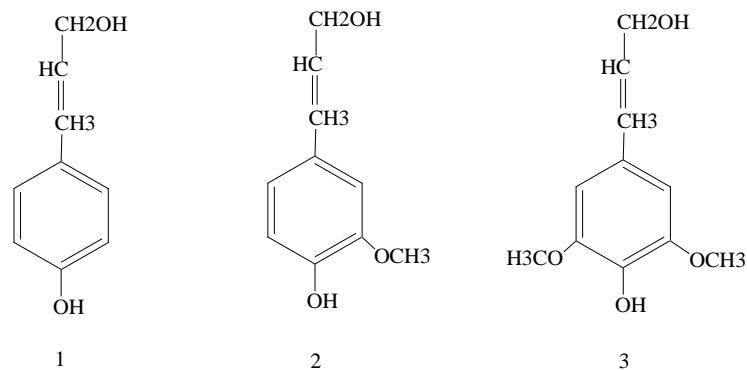
*Sodium lignosulfonat (NaLS) is a product that comes from lignin sulfonation process using NaHSO<sub>3</sub> as its sulfonation agent. The process aimed to change the polarity of lignin. NaLS is classified of an anionic surfactant which has more polar hydrophilic property than that of lignin. Due to its property, NaLS has more useful as water reducing admixtures(WRA) which has a function as a binder and dispersant in gypsum paste or cement paste. Respon surface method (RSM) was used in optimization of sulfonation process with variation in ratio lignin and NaHSO<sub>3</sub>, acid value and temperature reaction. The optimum condition was obtained at reaction ratio of 60.6 %, pH 6,3 and temperature at 90 °C, yielded of 72.2 % with the purity of NaLS 80.05 %. NaLS identification used FT-IR and NMR spectroscopy has similar spectrum with Aldrich lignosulfonat (LS-Aldrich) . The physical-chemical properties of NaLS was also similar to lignosulfonate as water reducing admixtures (WRA) which meet the specco W" 20" Standard requirement.*

Keyword: Lignin, Sulfonation, Natrium lignosulfonat, Surfactant, Water reducing admixtures, Dispersant

## PENDAHULUAN

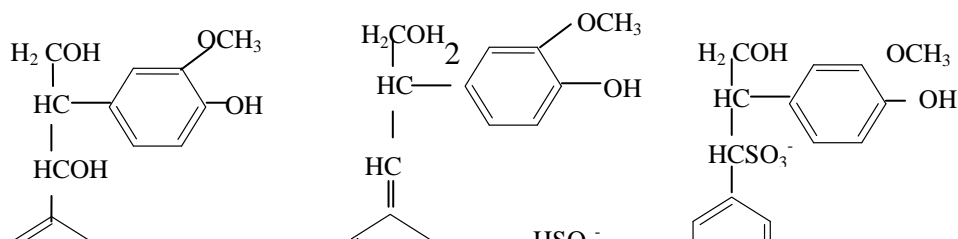
Perkembangan surfaktan tidak hanya pada penggunaan jenis surfaktan untuk suatu aplikasi tertentu di berbagai industri, tetapi juga pencarian bahan baku baru yang potensial dalam pembuatan surfaktan. Peningkatan industri terhadap surfaktan serta pemikiran penggunaan bahan alternatif berbasis nabati memberikan inspirasi untuk dilakukan penelitian terus-menerus serta pengembangan untuk mensintesa surfaktan yang *degradable* dan aman. Salah satu bahan baku yang potensial untuk pembuatan NaLS adalah bahan yang banyak mengandung lignin seperti tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dan lindi hitam industri pulp. Lignin memiliki potensi untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan surfaktan melalui proses sulfonasi lignin dan garamnya menjadi garam lignosulfonat seperti natrium-lignosulfonat, calcium-lignosulfonat dan magnesium-lignosulfonat. Beberapa keuntungan produk surfaktan lignosulfonat berbasis nabati adalah bahan baku yang bersifat terbarukan, bahan baku yang tersedia melimpah dan murah serta toksisitas rendah

Lignin merupakan senyawa polimer yang kompleks dengan sebaran massa molekul relatif (Mr) yang bervariasi mulai orde ribuan sampai ratusan ribu. Monomer lignin adalah fenil propane, polimer lignin merupakan gabungan unit-unit fenilpropana, dengan ikatan eter  $\beta-0-4$  (Abd-Alla Nada et al, 1998). Unit pembentuk lignin adalah p-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol merupakan senyawa induk (prekursor) primer lignin seperti disajikan pada Gambar 1. Menurut unsur strukturnya lignin dapat dibagi menjadi beberapa kelas yaitu Lignin *guaiasil* : terdapat pada kayu lunak sebagian besar merupakan produk polimerisasi dari koniferil alkohol. Lignin *guaiasil-syringil* : terdapat khas pada kayu keras merupakan kopolimer dari koniferil alkohol dan sinapil alkohol (Sjostrom, 1995)



Gambar 1. (1) p-koumaril alkohol, (2) koniferil alkohol, (3) sinapil alkohol Natrium lignosulfonat (NaLS) merupakan hasil proses sulfonasi lignin dengan agen penyulfonasi (natrium bisulfit). Tujuan dilakukan sulfonasi adalah untuk mengubah sifat hidrofilitas lignin yang kurang polar membentuk NaLS yang lebih polar. Dengan memasukkan gugus sulfonat yang lebih polar ke dalam gugus hidroksil lignin, maka akan membentuk natrium lignosulfonat (NaLS) sehingga meningkatkan sifat hidrofilitasnya yang menyebabkan NaLS mudah larut dlm air. Prinsip inilah yang menggambarkan NaLS berperan sebagai *surface active agent* atau disebut surfaktan.

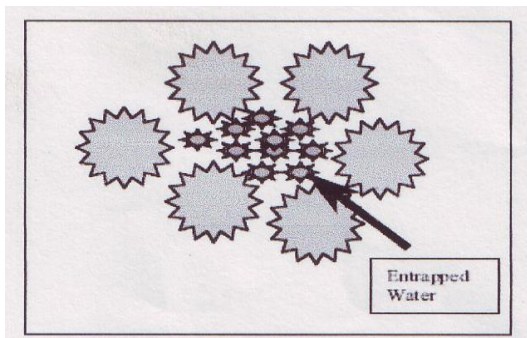
Fengel & Wegner (1995) menyatakan bahwa reaksi sulfonasi terhadap lignin berlangsung serupa dengan sulfonasi terhadap 1,2-diguaiasilpropana-1,3-diol, disajikan pada Gambar 2. Langkah pertama berlangsung melalui pembentukan kuinonmetida dengan pemecahan gugus  $\alpha$ -hidroksil (eliminasi air). Reaksi adisi elektrofilik terhadap kuinonmetida oleh bisulfit menghasilkan natrium 1,2-diguaiasilpropana- $\alpha$ -sulfonat (eliminasi air) dan diikuti adisi elektrofilik yang menghasilkan natrium 1,2-diguaiasilpropana- $\alpha, \gamma$ -disulfonat.



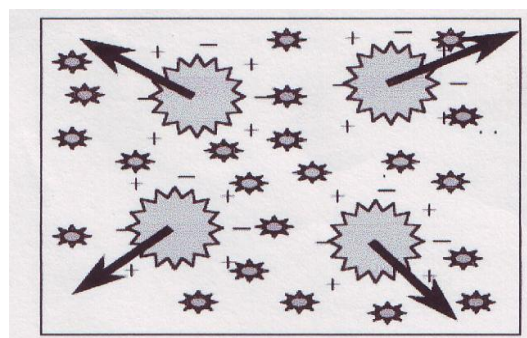
Kondisi proses sulfonasi lignin membentuk natrium lignosulfonat (NaLS) sangat menentukan kuantitas dan kualitas produk yang dihasilkan. Untuk mendapatkan hasil optimum kondisi operasi serta mendapatkan nilai yield/konversi produk terbaik digunakan beberapa metode dalam statistik, salah satunya adalah metode permukaan respon (*Response Surface Methodology*, RSM). Metode permukaan respon dapat digunakan untuk meramalkan respon yang akan diperoleh akibat dari variabel-variabel yang mempengaruhinya (Gasperz, 1995). Pada dasarnya analisis permukaan respon adalah serupa dengan analisis regresi yaitu menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metoda kuadrat terkecil. Optimasi proses sulfonasi pada penelitian ini bertujuan untuk mencari variabel optimal pengaruh nisbah pereaksi, pH, dan suhu reaksi yang dapat memaksimalkan nilai yield/konversi pembentukan sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NaLS)

Menurut ASTM Standard C 494-79 (*Spec for water reducing admixtures for Concrete*), natrium-lignosulfonat (NaLS) adalah bahan tambahan kimia termasuk jenis

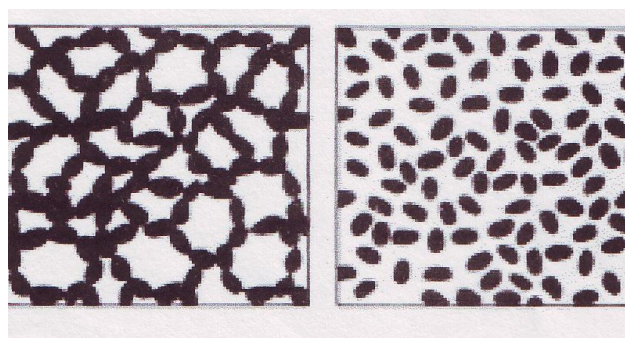
*Water Reducing Admixture (WRA) atau plasticizer.* Prinsip dari komponen aktif bahan tambahan kimia jenis WRA adalah sebagai *Surface Active Agent* /surfaktan anionik yaitu memiliki kemampuan memperkecil viskositas dan sebagai agen pendispersi (*dispersant*) pada spesi gipsum dan memiliki kemampuan mendeflokulasi (*deflokulan*) partikel-partikel semen di dalam campuran (spesi semen). Penambahan NaLS sebagai agen pendispersi (*dispersant*) pada spesi gipsum maupun spesi semen tersebut menyebabkan peningkatan viskositas, sehingga luas permukaan menjadi besar (menyebar), akibatnya akan mengurangi faktor air semen (*f a s*) dan meningkatkan kelecakan/slam (*slump*), serta mempercepat pengerjaan (*setting time*) dan kuat tekan (*strength*) akan lebih tinggi. Gambaran spesi gipsum terflokulasi (tanpa WRA) dan spesi gipsum tersebar (dengan WRA) disajikan pada Gambar 3A dan 3B. Sedang Gambaran spesi semen terflokulasi (tanpa WRA) (kiri) dan spesi semen tersebar (dengan WRA) (kanan) disajikan pada Gambar 4.



Gambar 3A. Spesi gipsum terflokulasi (tanpa WRA)



Gambar 3B. Spesi gipsum tersebar (dengan WRA)



Gambar 4. Spesi semen terflokulasi (tanpa WRA) (kiri) dan spesi semen tersebar (dengan WRA) (kanan)

## BAHAN DAN METODE

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah lignin isolat, yaitu lignin hasil isolasi lindi hitam TKKS, agen penyulfonasi yaitu natrium bisulfit dan NaOH sebagai katalis, serta metanol untuk pemurnian produk NaLS.

Sulfonasi lignin dilakukan dengan reaktor batch berpengaduk dilengkapi dengan pendingin balik. Lignin dengan berat tertentu (5 gram) disuspensikan dengan 150 ml air atau perbandingan lignin : air (1 : 30 w/w), dalam labu bulat leher 3 ukuran 500 ml dan diaduk menggunakan *magnetic-stirrer*. Suspensi ini ditambahkan natrium bisulfit sebagai agen penyulfonasi dengan nisbah reaktan (rasio lignin dan natrium bisulfit) bervariasi yaitu 40, 50, 60, dan 70% b/b, sedang pH yang diamati pada pH 4,5,6, dan 7 dengan cara menambahkan NaOH 20 % yang ditunjukkan dalam skala indikator pH universal. Campuran tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* agar campuran bereaksi sempurna. Suhu reaksi yang diamati : 70, 80, 90 dan 100 °C, dengan pemanas water bath selama 4 jam, yang dimonitor dengan thermometer. Hasil reaksi berupa produk natrium-lignosulfonat (NaLS), sisa reaksi (lignin dan natrium bisulfit) serta air.

Proses pemisahan produk NaLS dan pemurnian produk dilakukan melalui beberapa tahap yaitu hasil reaktor didistilasi untuk guna mengurangi volume air dengan diuapkan pada suhu 100 °C, larutan yang telah pekat disaring dengan corong *Buchner*. Filtratnya berupa NaLS yang masih mengandung lignin dan natrium bisulfit (sisa reaksi). Filtrat kemudian ditambahkan methanol (teknis yang didestilasi) sebanyak 100 ml sambil dikocok kuat sehingga natrium bisulfit terendapkan, kemudian disaring dalam corong *Buchner* untuk memisahkan sisa natrium bisulfit. Filtrat NaLS diuapkan pada suhu 60 °C untuk menghilangkan atau memisahkan metanol, sehingga menghasilkan NaLS yang lebih murni dan pekat. NaLS pekat yang diperoleh dikeringkan dalam oven vakum maksimum suhu 50 °C ditimbang sampai diperoleh NaLS dengan berat konstan. Endapan

berupa lignin yang tidak bereaksi dicuci, dikeringkan dalam oven vakum T 50 °C, dan dapat dikembalikan sebagai bahan baku lignin.

Identifikasi dilakukan untuk melihat keberhasilan proses sulfonasi lignin membentuk natrium lignosulfonat (NaLS), perubahan gugus fungsi yang dimiliki oleh lignin seperti gugus guaiasil (gugus metoksil), gugus hidroksil (-OH) serat ikatan tak jenuh yang mengikat Carbon (C=) menunjukkan adanya substitusi gugus sulfon membentuk NaLS. Identifikasi dilakukan dengan menggunakan spektroskopi *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) dan spektroskopi *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). Karakterisasi sifat fisiko-kimia NaLS dilakukan untuk mengetahui karakteristik produk NaLS dibandingkan dengan lignosulfonat standar yang disyaratkan oleh (Specco W-20."ST") meliputi kemurnian NaLS menggunakan spektroskopi Ultra violet (UV), kandungan sulfur (S), kandungan Na, gula pereduksi, pH, berat jenis .

## RANCANGAN PERCOBAAN

Rancangan percobaan untuk menentukan nilai optimum pada percobaan pembuatan natrium-lignosulfonat (NaLS) menggunakan metode permukaan respon (*Response Surface Methodology*, RSM). Desain eksperimen adalah  $2^3$  faktorial dengan 3 variabel bebas yang dicobakan yaitu: 1) nisbah reaktan (rasio lignin dengan agen penyulfonasi) dikodekan dengan  $X_1$ , 2) pH proses sulfonasi dikodekan dengan  $X_2$ , 3) suhu reaksi dikodekan dengan  $X_3$ . Variabel respon yang diamati adalah yield/konversi serta kemurnian produk natrium-lignosulfonat (NaLS). Jumlah satuan percobaan terdiri atas 20 unit percobaan faktorial, 6 ulangan center point dan 6 pengaruh kuadrat. Pada percobaan model kuadratik dengan 3 variabel bebas dilakukan dengan rancangan komposit terpusat (*Central Composite Design*) menggunakan  $\alpha = 1.68$ . Faktor, kode dan taraf kode pada percobaan pembuatan natrium lignosulfonat dapat dilihat pada Tabel 1

Tabel 1. Faktor, kode dan taraf kode pada proses sulfonasi lignin membentuk NaLS

No	Faktor	Kode	Taraf kode				
			$-\alpha$ -1,68	Rendah -1	Tengah 0	Tinggi +1	$+\alpha$ +1,68

1	Nisbah Pereaksi (reaktan)	X1					
2	pH sulfonasi	X2					
3	Suhu sulfonasi	X3					

Model persamaan kondisi optimum untuk proses produksi natrium-lignosulfonat (NaLS) dengan desain faktorial  $2^3$  adalah :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \varepsilon$$

Dengan: Y adalah nilai konversilignin me bentuk natrium lignosulfonat

$\beta_0$  = intersep,  $\varepsilon$  nilai galat

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$  adalah koefisien regresi variabel  $X_1, X_2$  dan  $X_3$

$\beta_{12}, \beta_{13}$  dan  $\beta_{23}$  adalah koefisien interaksi antar faktor

$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$  adalah koefisien kuadrat  $X_1^2, X_2^2$  dan  $X_3^2$

Pengolahan data yang dihasilkan dilakukan pada metode RSM menggunakan metode regresi kuadratik terkecil dalam perangkat lunak *Statistical Analysis System* (SAS)

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Optimasi Nisbah Pereaksi dengan Agen Penyulfonasi, pH, dan Suhu Reaksi Proses Sulfonasi lignin Terhadap Nilai Yield/Konversi Lignin Menjadi Natrium-lignosulfonat (NaLS)

Berdasarkan analisis statistik menunjukkan bahwa nilai yield/konversi NaLS hasil sulfonasi dipengaruhi oleh nisbah pereaksi (lignin dan agen penyulfonasi natrium bisulfit), pH serta suhu operasi. Ketiga factor ini mempunyai pengaruh yang positif terhadap peningkatan nilai yield/ konversi. Semakin tinggi nisbah pereaksi dari 40 % sampai 60 % meningkatkan nilai yield/konversi lignin membentuk natrium lignisulfonat (NaLS), hal ini dikarenakan frekwensi terjadinya tumbukan antar pereaksi semakin baik dan sempurna, namun sampai patas perbandingan tertentu yaitu diatas 60 % tidak mempengaruhi peningkatan yield/konversi kerana telah mengalami kondisi jenuh.

Temperatur reaksi cukup berpengaruh terhadap nilai yield/konversi, semakin tinggi temperatur dari 70 hingga 90 °C meningkatkan nilai yield/konversi lignin membentuk NaLS. Hal ini disebabkan karena tenaga kinetik yang dimiliki oleh molekul-molekul zat pereaksi semakin besar, dengan demikian semakin banyak molekul-molekul yang memiliki energi pengaktif sehingga semakin banyak tumbukan antar molekul yang kontak dengan reaksi.

pH reaksi juga sangat berpengaruh terhadap nilai yield/konversi, juga mempengaruhi kemurnian, karena dengan pH semakin tinggi hingga batas tertentu dapat mengoptimalkan pemasukan gugus sulfonat, sedangkan pH yang terlalu rendah mengakibatkan lignin terkondensasi dan sulit untuk bereaksi membentuk NaLS

Estimasi koefisien regresi untuk yield/konversi lignin membentuk natrium lignosulfonat (NaLS) menunjukkan hasil taksiran parameter model, sebagai berikut :

$$\hat{Y} = 73,005040 + 4,514791X_1 - 0,805256X_2 + 1,664710 X_3 - 7,320429 X_1^2 + 4,785000X_1X_2 - 9,656841X_2^2 + 1,612500X_1X_3 - 1,900000X_2X_3 - 12,990029X_3^2$$

$$R^2 = 97,88 \%$$

Dengan: Y adalah : yield/konversi pembentukan lignin menjadi NaLS

$X_1$ ;  $X_2$ ;  $X_3$  berturut-turut adalah variabel nisbah pereaksi, pH serta suhu (T)

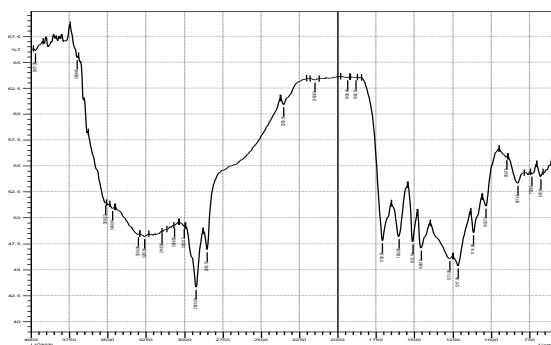
Hasil analisa kanonik menunjukkan nilai yield/konversi optimum adalah 72,20 % yang terjadi pada nisbah pereaksi 60,3 %, pH 6,3 dan suhu reaksi 90 °C. Hasil uji di laboratorium diperoleh nilai yield/konversi sebesar 72,04 % serta kemurnian NaLS mencapai 80,05 %.

### **Identifikasi dengan spektroskopi FT-IR**

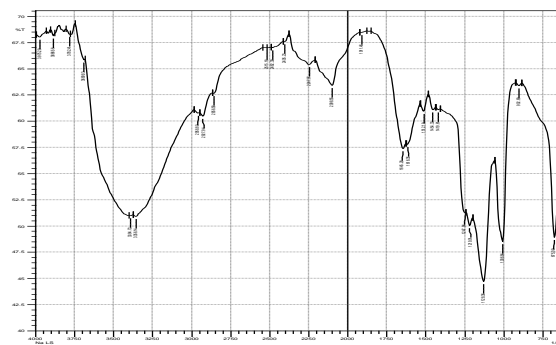
Identifikasi menggunakan FT-IR adalah untuk melihat mekanisme reaksi sulfonasi lignin membentuk NaLS. Mekanisme reaksi sulfonasi lignin isolat TKKS adalah melalui substitusi  $SO_3$  dan menyerang gugus -OH; C= serta gugus guaiasil (metoksil) yang terdapat pada lignin berada pada serapan bilangan gelombang 2924; 2852  $cm^{-1}$  dan pita serapan 1708,93  $cm^{-1}$ , (Gambar 5). Keberhasilan sulfonasi lignin



dibuktikan terjadinya reduksi gugus – OH; C= serta gugus guaiasil (metoksil) serta terbentuknya gugus sulfonat ( $\text{SO}_3^-$ ) yang ditunjukkan oleh adanya pita serapan pada bilangan gelombang 1219 ; 1128  $\text{cm}^{-1}$  serta adanya rentangan S = O dan S – O yang ddtunjukkan pada rentangan bilangan gelombang 1006,84  $\text{cm}^{-1}$  dan 902,69  $\text{cm}^{-1}$  (Gambar 6). NaLS yang terbentuk memiliki kemiripan dengan natrium lignosulfonat standar dari Aldrich (LS-Aldrich) yang memiliki rentangan vibrasi gugus sulfonat ( $\text{SO}_3$ ) pada bilangan gelombang 1120 – 1230 dan gugus S=O simetri pada bilangan gelombang 1.005 – 1.055, serta rentangan S-O pada bilangan gelombang 750 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ . (Colthup et al, 1975). Spektrum FT-IR lignin isolat TKKS sebagai bahan baku dan NaLS sebagai produk disajikan pada Gambar 5 dan Gambar 6



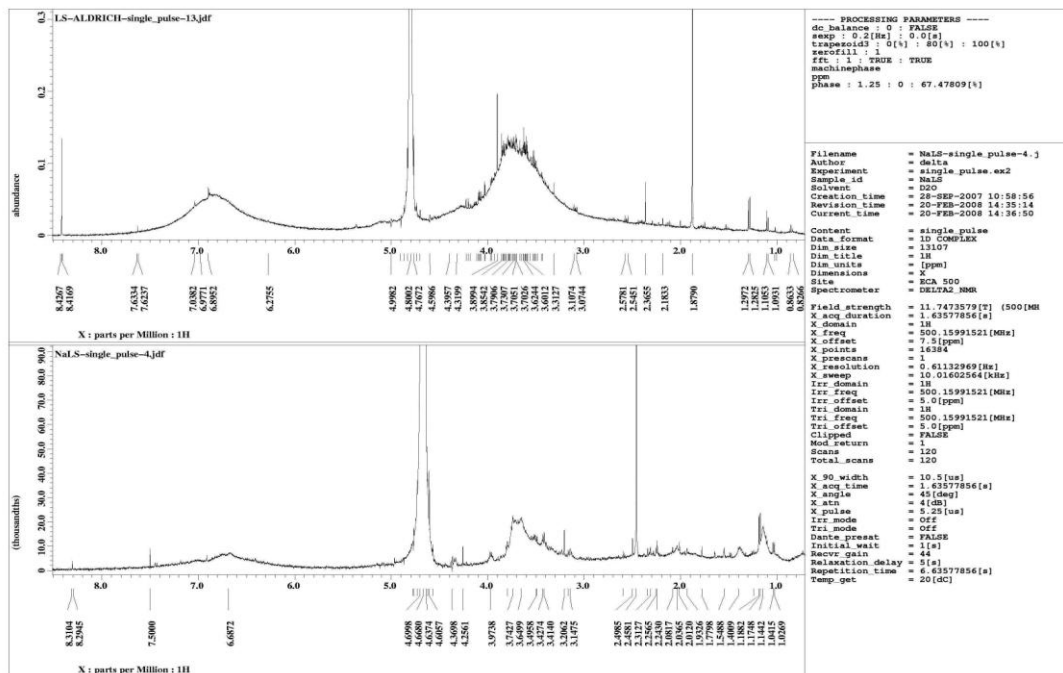
Gambar 5. Spektrum FT-IR Lignin Isolat TKKS



Gambar 6. Spektrum FT-IR NaLS

### Identifikasi dengan Spektroskopi NMR

Analisa dengan NMR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi dan ikatan yang terdapat pada suatu senyawa. Spektrum NMR merupakan puncak-puncak pergeseran kimia proton ( $\delta$ ) yang spesifik dalam medan magnet, harga pergeseran kimia sesuai dengan letak proton dalam senyawa molekul yang dianalisa (Jenie *et al.*, 2006; Hollis, 1973). Hasil analisa dengan  $^1\text{H}$ NMR antar NaLS hasil sulfonasi lignin dan NaLS standar (LS-Aldrich) menunjukkan fenomena yang sama adanya puncak-puncak pergeseran kimia proton (Gambar 7) yaitu adanya puncak-puncak bentuk singlet, doublet maupun triplet pada daerah 1 sampai 8,5 ppm. Namun adanya sedikit perbedaan puncak-puncak pergeseran antara NaLS dan LS-Aldrich disebabkan keduanya memiliki sifat keelektronegatifan yang sedikit berbeda. NaLS hasil sulfonasi memiliki puncak lebih *down field* atau sifat keelektronegatifan sedikit lebih kuat (Jenie, UA dkk)



Gambar 7. Spektrum (LS-Aldrich) (atas) dan NaLS (bawah) hasil sulfonasi lignin

### Karakterisasi Sifat Fisiko-kimia Natrium lignosulfonat (NaLS)

Karakteristik natrium lignosulfonat (NaLS) meliputi kemurnian, kandungan sulfur (S), kandungan Na, gula pereduksi, pH, berat jenis serta moisture. Karakteristik NaLS memiliki kemiripan dengan natrium lignosulfonat standar (W-20 – ST (Standar) yang merupakan karakteristik lignosulfonat sebagai *water reducing admixtures* (WRA). Hal ini menunjukkan bahwa NaLS TKKS berpotensi dapat dijadikan sebagai bahan pengganti aditif WRA. Karakterisasi natrium lignosulfonat (NaLS) yang dihasilkan disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Karakteristik Natrium lignosulfonat (NaLS) dibanding dengan aditif standar (W-20 – ST, Standar)

	Natrium lignosulfonat (NaLS)	W-20 – ST (Standar) (WRA)
Kemurnian, %	80.05	80 ; 96 (LS-Aldrich)
pH @20 % solution	7,2	7,5

Reducing Sugar, %	5,12	7
Moistures, %	3	7.0
Berat jenis, lb/ft <sup>3</sup>	37	35
Kandungan mineral:		Wesco Technology, 1995
Sulfur, %	5,7	6,6
Natrium, %	6,4	7
Nitrogen, %	-	0,1
Calsium, %	-	0,5

## KESIMPULAN

Proses sulfonasi mampu mengubah lignin yang bersifat kurang polar membentuk natrium lignosulfonat (NaLS) yang bersifat lebih polar serta membentuk surfaktan anionik, sehingga memiliki manfaat yang lebih luas . Hasil analisa kanonik metode permukaan respon (RSM), kondisi optimum proses sulfonasi terjadi pada nisbah pereaksi 60,30 %, pH 6,11 dan suhu reaksi 90,1 °C, dengan yield/konversi sebesar 72,20 %. Hasil uji di laboratorium diperoleh yield/konversi sebesar 72,04% dengan kemurnian NaLS 80,25 %. NaLS hasil sulfonasi memenuhi kriteria sebagai aditif *water reducing admixtures* (WRA) karena memiliki kemiripan yang kuat dengan karakteristik lignosulfonat standar (LS-Aldrich)

## DAFTAR PUSTAKA

- Box GEP, Draper, NR. 1987. Empirical Model-Building and Response Surfaces. John Wiley and Sons. New York
- Casey JP. 1980. Pulping Chemistry and Chemical Technology. Volume 1. Pulping and Paper Making. Interscience Publisher Inc. New York
- Darnoko. 1992. Potensi Pemanfaatan Limbah Lignoselulosa Kelapa Sawit melalui Biokonversi. Berita Penelitian Perkebunan, 2 (2): 85-87.
- Darnoko, Guritno P, Sugiharto A dan Sugesty S. 1995. Pembuatan Pulp dari Tandan Kosong Sawit dengan Penambahan Surfaktan. Jurnal Penelitian Kelapa Sawit Vol 3 (1): 75-87.

- Dilling P. 1989. Penemu: Westvaco Corporation. Sulfonation of Lignin. US Patent No. 5,043,432
- Dilling P, Loeffler VR, Prazak G, dan Thomas KU. 1990. Production of Lignosulfonat Additives. US Patent No. 4,892,588
- Dilling P, Huguenin SB. 1998. Preparing High Activity Sulfonated Lignin Dye Dispersant. US Patent 5,755,830
- Dilling P, Huguenin SB. 1999. High Activity Sulfonated Lignin Dye. US Patent 5,980,589
- Fauzi Y, Widyastuti, YE, Satyawibawa I., Hartono R . 2002. Kelapa Sawit: Budi Daya , Pemanfaatan Hasil dan Limbah Analisis Usaha & Pertanian. Seri Agribisnis. Penebar Swadaya.
- Gilligan JJ. 1974. The Organic Chemical Industries. Prentice-Hall. Inc. New York
- Hasenhuettl, GL. 1997. Overview of Food Emulsifier. In: Food Emulsifier and Their Application. Chapman & Hall, New York.
- Hoyt CH. dan Goheen DW. 1971. Polymeric Product, dari Sarkanen KV., Ludwig,CH. Lignin. Wiley-Interscience. Toronto.
- Jenie, UA. Dkk. 2006. Teknik Modern Spektroskopi NMR. Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia. Penerbit LIPI
- Kirk-Othmer.1962. Encyclopedia of Chemical Technology: Sulfonation and Sulfation. V 19. The Interscience Encyclopedia. Inc. New York
- Kim H, Hill MK. and Fricke AL. 1987. Preparation of Kraft Lignin From Black Liquor. Tappi Journal 12 : 112-115.
- Matsuhita Y., Yasuda S. 2005. Preparation and Evaluation of Lignosulfonates as a Dispersant for Gypsum paste from acid Hydrolysis Lignin. Bioresource Technology 96. 465-470
- Naville AM. 1981. Properties of Concrete Admixtures. 3<sup>ed</sup> . The English Language Book Society. Pitman Publishing
- Sarkamen KV, Ludwig CH. 1971. Lignin Accurrence, Formation, Structure and Reaction. Wiley Interscience. New York

- Specco. 2003. W-20 Water Reducing –Plasticizer ( Powders). Manufacturers of A Complete Product Line for Concrete and Masonary Construction.
- Sudrajat, Hendar. 1997. Isolasi Lignin dan Daur Ulang Larutan Pemasak dari Lindi Hitam Proses Organosolv Kayu Jarum serta Sifat Pulpnya. Skripsi. Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Suryana, Hidayat. 1996. Kajian Hidrolisis Tandan Kosong Kelapa Sawit (*Elaeis guineensis* JACQ) Hasil Delignifikasi Alkalis Dengan Variasi Konsentrasi Asam, Waktu Proses dan Nisbah Padatan-Larutan. Skripsi. Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Susanto H. 1999. Simultaneous Hydrolysis of Hemicellulose and Delignification Oil Palm Empty Bunch. Departement of Chemical Engineering ITB. Bandung
- Syahmani. 2000. Isolasi, Sulfonasi, Asetilasi Lignin dari TKKS Dan Studi Pengaruhnya Terhadap Proses Pelarutan Urea. Bidang Kimia Organik. Program Magister Kimia, ITB. Bandung
- Sjostrom E. 1995. Kimia Kayu, Dasar-dasar dan Penggunaan. Edisi 2. Sastrohamidjojo. Terjemaahan dari : Wood Chemistry, Fundamentals and Application 2<sup>nd</sup> Ed. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.