



## Evaluasi Kinetika dan Termodinamika Penghilangan Lignin dari Jerami Padi Menggunakan Nades

### *Kinetic and Thermodynamic Evaluation of Lignin Removal from Rice Straw Using Nades*

Harun Pampang<sup>1\*</sup>, Dian Ranggina<sup>2</sup>, Maria Assumpta Nogo Ole<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Ujung Pandang, Indonesia

<sup>1</sup> [pampanghrun@poliupg.ac.id](mailto:pampanghrun@poliupg.ac.id), <sup>2</sup> [Dian.ranggina.dr@poliupg.ac.id](mailto:Dian.ranggina.dr@poliupg.ac.id), <sup>3</sup> [maria.ole@poliupg.ac.id](mailto:maria.ole@poliupg.ac.id)

**Penulis Korespondensi:** Harun Pampang | **Email:** [pampanghrun@poliupg.ac.id](mailto:pampanghrun@poliupg.ac.id)

Diterima (*Received*): 28/04/2026 Direvisi (*Revised*): 01/05/2026 Diterima untuk Publikasi (*Accepted*): 01/05/2026

#### ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi aspek kinetika dan termodinamika pada proses delignifikasi jerami padi menggunakan metode simultan pemanasan hidrotermal dan sonikasi dengan bantuan *Natural Deep Eutectic Solvent* (NADES). Dua jenis pelarut berbasis *Choline Chloride* (ChCl) dengan *Hydrogen Bond Donor* (HBD) berupa gliserol dan asam laktat digunakan untuk mendegradasi struktur lignoselulosa pada variasi suhu 30, 55, dan 80 °C selama 40 menit. Analisis kinetika menunjukkan bahwa proses delignifikasi mengikuti model kinetika orde satu semu (*pseudo first order*), dengan konstanta laju reaksi (*k*) tertinggi dicapai oleh pelarut ChCl:Asam Laktat. Nilai energi aktivasi (*E<sub>a</sub>*) yang diperoleh untuk ChCl:Gliserol dan ChCl:Asam Laktat masing-masing sebesar 8,96 kJ/mol dan 4,05 kJ/mol. Nilai *E<sub>a</sub>* yang berada di bawah 40 kJ/mol mengonfirmasi bahwa mekanisme delignifikasi dikendalikan oleh fenomena transfer massa (difusi) pelarut ke dalam matriks biomassa. Analisis termodinamika mengungkapkan bahwa proses bersifat non-spontan ( $\Delta G^\circ > 0$ ) dan endotermik ( $\Delta H^\circ > 0$ ), di mana kenaikan suhu secara efektif menurunkan hambatan energi bebas Gibbs. Nilai entropi ( $\Delta S^\circ$ ) yang positif menunjukkan peningkatan ketidakteraturan sistem sebagai gaya dorong utama fragmentasi lignin. Secara keseluruhan, ChCl:Asam Laktat menunjukkan efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan ChCl:Gliserol berdasarkan barier energi kinetika dan termodinamika yang lebih rendah, sehingga berpotensi untuk diaplikasikan pada kondisi operasional yang lebih moderat.

**Kata Kunci:** ChCl:Gliserol, ChCl:Asam Laktat, Nades, kinetika, jerami padi

#### ABSTRACT

*This study aims to evaluate the kinetic and thermodynamic aspects of the rice straw delignification process using a simultaneous hydrothermal heating and sonication method with the aid of a Natural Deep Eutectic Solvent (NADES). Two types of Choline Chloride (ChCl) based solvents with Hydrogen Bond Donors (HBDs) in the form of glycerol and lactic acid were used to degrade the lignocellulose structure at temperatures of 30, 55, and 80 °C for 40 minutes. Kinetic analysis showed that the delignification process followed a pseudo-first-order kinetic model, with the highest reaction rate constant (*k*) achieved by the ChCl:Lactic Acid solvent. The activation energy (*E<sub>a</sub>*) values obtained for ChCl:Glycerol and ChCl:Lactic Acid were 8.96 kJ/mol and 4.05 kJ/mol, respectively. *E<sub>a</sub>* values below 40 kJ/mol confirm that the delignification mechanism was controlled by the mass transfer (diffusion) of the solvent into the biomass matrix. Thermodynamic analysis revealed that the process is non-spontaneous ( $\Delta G^\circ > 0$ ) and endothermic ( $\Delta H^\circ > 0$ ), where an increase in temperature effectively reduces the Gibbs free energy barrier. A positive entropy change ( $\Delta S^\circ$ ) indicates an increase in system disorder as the primary driving force for lignin fragmentation. Overall, ChCl:Lactic Acid demonstrates higher efficiency compared to ChCl:Glycerol due to lower kinetic and thermodynamic energy barriers, making it potentially applicable under more moderate operating conditions.*

**Keywords:** ChCl:Glycerol, ChCl:Lactic acid, Nades, kinetics, rice straw

© Author(s) 2026. This is an open access article under the Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License (CC BY-SA 4.0).

### 1. Pendahuluan

Lignoselulosa merupakan sumber biomassa terbarukan yang melimpah dan berpotensi besar sebagai bahan baku

dalam produksi bioenergi dan bioproduk. Salah satu limbah lignoselulosa yang banyak tersedia di Indonesia adalah jerami padi, yang dihasilkan dalam jumlah besar dari sektor

pertanian. Namun, pemanfaatannya masih terbatas dan sebagian besar hanya dibakar atau digunakan sebagai pakan ternak, sehingga menimbulkan permasalahan lingkungan. Padahal, jerami padi mengandung komponen utama berupa selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang berpotensi untuk dikonversi menjadi produk bernilai tambah seperti sunscreen dan bioethanol (Baharuddin et al., 2016; Nugraha et al., 2025). Keberadaan lignin dalam struktur lignoselulosa menjadi hambatan utama dalam proses konversi biomassa. Lignin berfungsi sebagai matriks pelindung yang mengikat selulosa dan hemiselulosa sehingga mengurangi aksesibilitas enzim maupun pelarut terhadap struktur tersebut (Maharani et al., 2017). Selain itu, lignin juga banyak ditemukan pada limbah dari industri *pulp* namun pemanfaatannya sebagai material adsorben menunjukkan potensi dalam pengolahan limbah organik, khususnya pada sistem yang mengandung komponen lignoselulosa (Ilmiah et al., 2024).

Oleh karena itu, proses pretreatment atau delignifikasi diperlukan untuk mengurangi kandungan lignin dan meningkatkan efisiensi proses konversi biomassa menjadi produk seperti bioethanol atau bahan kimia lainnya. Berbagai metode konvensional seperti penggunaan basa kuat (NaOH) dan asam mineral telah digunakan untuk delignifikasi, namun metode tersebut memiliki kelemahan seperti bersifat korosif, tidak ramah lingkungan, dan menghasilkan limbah berbahaya.

Sebagai alternatif terhadap metode konvensional, penggunaan pelarut hijau seperti *Natural Deep Eutectic Solvent* (NADES) mulai banyak dikembangkan dalam proses pretreatment biomassa lignoselulosa. NADES merupakan sistem pelarut yang terbentuk dari campuran dua atau lebih komponen, umumnya terdiri atas *hydrogen bond acceptor* (HBA) seperti kolin klorida dan *hydrogen bond donor* (HBD) seperti asam organik atau alkohol, yang berinteraksi melalui ikatan hidrogen sehingga menghasilkan titik leleh yang lebih rendah dibandingkan masing-masing komponennya (Dai et al., 2013). Beberapa penelitian menunjukkan bahwa NADES mampu meningkatkan efisiensi delignifikasi melalui mekanisme disrupti jaringan ikatan hidrogen serta pemutusan ikatan eter dominan pada lignin, terutama ikatan  $\beta$ -O-4, yang merupakan struktur utama dalam polimer lignin (Y. Liu et al., 2019)(J. Liu et al., 2020). Selain itu, sifat polaritas dan kemampuan pembentukan ikatan hidrogen pada NADES memungkinkan terjadinya interaksi kuat antara pelarut dan struktur aromatik lignin, sehingga meningkatkan kelarutan lignin dalam fase cair (Y. Liu et al., 2019). Oleh karena itu, NADES dianggap sebagai salah satu pelarut yang menjanjikan dalam pengolahan biomassa berbasis konsep green chemistry (Dai et al., 2013).

Meskipun berbagai penelitian telah menunjukkan efektivitas NADES dalam meningkatkan efisiensi delignifikasi, sebagian besar studi masih berfokus pada

persentase penghilangan lignin tanpa membahas secara mendalam aspek kinetika dan termodinamika proses. Padahal, analisis kinetika sangat penting untuk memahami laju reaksi dan mekanisme yang mengontrol proses delignifikasi, apakah didominasi oleh difusi atau reaksi kimia. Selain itu, analisis termodinamika diperlukan untuk mengevaluasi sifat energi dari proses, seperti spontanitas reaksi ( $\Delta G$ ), perubahan entalpi ( $\Delta H$ ), dan perubahan entropi ( $\Delta S$ ), yang memberikan informasi mengenai kebutuhan energi dan kestabilan sistem selama proses berlangsung. Namun demikian, sebagian besar penelitian terkait NADES masih berfokus pada peningkatan efisiensi delignifikasi tanpa mengevaluasi aspek kinetika dan termodinamika secara mendalam. Padahal, pemahaman mengenai laju reaksi, energi aktivasi, serta perubahan energi sistem sangat penting untuk menjelaskan mekanisme pelarutan lignin secara kuantitatif dan untuk mendukung pengembangan skala proses yang lebih efisien (Deng & Zhang, 2014). Oleh karena itu, integrasi analisis kinetika dan termodinamika menjadi pendekatan yang penting dalam memahami fenomena delignifikasi berbasis NADES secara lebih komprehensif.

Kajian kinetika dan termodinamika pada sistem lignoselulosa menjadi semakin penting karena proses delignifikasi melibatkan fenomena kompleks seperti perpindahan massa, reaksi kimia, dan interaksi pelarut-biomassa. Studi sebelumnya menunjukkan bahwa peningkatan suhu berpengaruh signifikan terhadap laju degradasi lignin serta efisiensi *pretreatment*, yang mengindikasikan adanya keterkaitan erat antara parameter kinetika dan termodinamika dalam sistem tersebut (Xu et al., 2021). Oleh karena itu, pendekatan yang menggabungkan analisis kinetika dan termodinamika diperlukan untuk memberikan pemahaman yang lebih komprehensif terhadap mekanisme delignifikasi menggunakan pelarut hijau seperti NADES. Berdasarkan hal tersebut, penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi perilaku kinetika dan termodinamika pada proses delignifikasi jerami padi menggunakan NADES pada berbagai kondisi suhu. Analisis kinetika dilakukan menggunakan pendekatan *pseudo-first order* untuk menentukan konstanta laju reaksi dan energi aktivasi, sedangkan analisis termodinamika dilakukan untuk menentukan parameter energi bebas *Gibbs* ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ), dan entropi ( $\Delta S$ ). Pendekatan ini diharapkan dapat memberikan pemahaman yang lebih mendalam mengenai mekanisme proses serta potensi pengembangan teknologi delignifikasi yang lebih efisien dan berkelanjutan.

## 2. Data dan Metodologi

Untuk menganalisis pengaruh suhu terhadap laju delignifikasi, model kinetika reaksi orde satu semu (*pseudo first order*) dan persamaan *Arrhenius* akan digunakan

mengasumsikan bahwa konsentrasi NADES dan waktu perlakuan dijaga konstan.

### 2.1. Perhitungan Konversi

Laju delignifikasi akan dikuantifikasi berdasarkan fraksi konversi menggunakan kadar lignin setelah pretreatment.

$$X (\%) = \frac{\text{Delignifikasi}}{100} \quad (1)$$

### 2.2. Pemodelan Kinetika Orde Satu

Proses delignifikasi sering dimodelkan sebagai reaksi orde satu karena mengasumsikan reaksi heterogen dikendalikan oleh transfer massa dan konsentrasi lignin padat. Persamaan laju reaksi yang dimodifikasi adalah:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k \cdot t \quad (2)$$

Dimana  $k$  adalah konstanta laju reaksi ( $\text{min}^{-1}$ ) pada suhu  $T$  dan  $t$  adalah waktu reaksi (menit). Karena waktu ( $t$ ) perlakuan diasumsikan konstan untuk semua variasi suhu (303 K, 328K, dan 353K), nilai perbandingan  $\ln(1/(1-X))$  akan digunakan sebagai proksi relatif terhadap konstanta laju reaksi ( $k$ ) untuk analisis *Arrhenius* (Deng & Zhang, 2014).

### 2.3. Analisis Aktivitas Termal dan Energi Aktivasi ( $E_a$ )

Aktivitas termal delignifikasi akan ditentukan dengan menghitung Energi Aktivasi ( $E_a$ ) untuk setiap jenis NADES (ChCl:Asam Laktat dan ChCl:Gliserol) menggunakan persamaan *Arrhenius*. Persamaan ini menghubungkan konstanta laju reaksi ( $k$ ) dengan suhu mutlak ( $T$ ):

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

Bentuk linear dari Persamaan *Arrhenius* yang akan diplot adalah:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

Dimana  $A$  adalah faktor pre-eksponensial (frekuensi tabrakan),  $E_a$  adalah Energi Aktivasi ( $\text{kJ/mol}$ ),  $R$  adalah konstanta gas ideal ( $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ),  $T$  adalah suhu mutlak (Kelvin). Nilai  $E_a$  akan diperoleh dari kemiringan (*slope*) plot  $\ln(k)$  terhadap  $1/T$ , dimana kemiringan tersebut sama dengan  $-E_a/R$  (Atkins, P. de Paula, 2014).

### 2.4. Analisis Termodinamika Proses Delignifikasi

Analisis termodinamika dilakukan untuk mengevaluasi spontanitas, sifat termal, dan perubahan derajat ketidakteraturan sistem selama proses delignifikasi jerami

padi menggunakan pelarut NADES. Parameter termodinamika yang ditentukan meliputi energi bebas Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ), dan entropi ( $\Delta S^\circ$ ) mengacu pada prinsip dasar dalam Smith dkk. (2018). Spontanitas proses delignifikasi ditentukan melalui perhitungan energi bebas Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) pada setiap variasi suhu ( $T$ ) berdasarkan persamaan fundamental yang dikemukakan oleh *Josiah Willard Gibbs*:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

Dimana  $R$  adalah konstanta gas ideal ( $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ),  $T$  adalah suhu mutlak (K), dan  $K$  merupakan konstanta kesetimbangan proses yang diperoleh dari rasio lignin terlarut terhadap lignin sisa. Nilai  $\Delta G^\circ$  negatif menunjukkan bahwa proses berlangsung secara spontan, sedangkan nilai positif menunjukkan kondisi tidak spontan. Selanjutnya, pengaruh suhu terhadap konstanta kesetimbangan dianalisis menggunakan persamaan *Van't Hoff* untuk menentukan nilai  $\Delta H^\circ$  dan  $\Delta S^\circ$ . Persamaan tersebut disusun dalam bentuk linear sebagai berikut:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

Berdasarkan persamaan di atas, untuk menentukan nilai  $\Delta H^\circ$  dan  $\Delta S^\circ$  dilakukan plot linier antara  $\ln K$  terhadap  $1/T$  (plot *Van't Hoff*). Kemiringan (*slope*) dari garis regresi linier memberikan nilai  $-\Delta H^\circ/R$  sedangkan intersep (*intercept*) memberikan nilai  $\Delta S^\circ/R$ . Nilai  $\Delta H^\circ$  yang diperoleh digunakan untuk mengidentifikasi sifat termal proses, dimana  $\Delta H^\circ > 0$  menunjukkan bahwa proses bersifat endotermik (memerlukan energi panas), sedangkan  $\Delta H^\circ < 0$  menunjukkan proses eksotermik. Selain itu, nilai  $\Delta S^\circ$  memberikan informasi mengenai perubahan tingkat keteraturan sistem selama proses berlangsung (Smith, J. M., Van Ness, H.C., Abbot, M.M., Swihart, 2018). Dengan demikian, analisis parameter termodinamika ini memberikan gambaran menyeluruh mengenai pengaruh suhu terhadap proses delignifikasi, serta menjelaskan kecenderungan energi dan kelayakan reaksi yang terjadi.

## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1 Analisis Kinetika Delignifikasi dan Energi Aktivasi ( $E_a$ )

Efektivitas delignifikasi jerami padi menggunakan metode simultan antara pemanasan hidrotermal dan kavitasi akustik melalui bantuan pelarut NADES telah dilaporkan mampu mendisrupsi struktur lignoselulosa secara signifikan. Pampang dkk, (2025) menunjukkan bahwa integrasi energi hidrotermal dan gelombang ultrasonik memberikan sinergi mekanis-termal yang mempercepat pemutusan ikatan kompleks lignin-karbohidrat, sehingga meningkatkan aksesibilitas pelarut

terhadap komponen target. Studi tersebut menegaskan bahwa kondisi operasional simultan memicu degradasi struktural biomassa yang lebih masif dibandingkan metode konvensional. Sebagai tindak lanjut untuk memahami mekanisme fundamental di balik fenomena pelarutan tersebut, penelitian ini melakukan analisis mendalam melalui pendekatan kinetika dan termodinamika untuk menentukan barrier energi serta spontanitas interaksi molekuler yang terjadi selama proses berlangsung. Berdasarkan hasil plot *Arrhenius* pada Gambar 1 terlihat hubungan linear antara  $\ln k$  terhadap  $1/T$  untuk kedua jenis pelarut NADES dalam rentang suhu 303 sampai 353 K. Model kinetika orde satu semu (*pseudo first order*) yang diterapkan menunjukkan tingkat korelasi yang memadai, meskipun terdapat deviasi pada suhu tinggi terutama pada pelarut ChCl:Gliserol. Evaluasi terhadap konstanta laju reaksi ( $k$ ) pada berbagai variasi suhu menunjukkan korelasi yang signifikan antara energi termal dengan efektivitas delignifikasi jerami padi. Secara umum, peningkatan suhu mengakibatkan kenaikan nilai  $k$  pada kedua jenis pelarut NADES. Fenomena ini mengindikasikan adanya percepatan kinetika reaksi akibat peningkatan frekuensi tumbukan molekuler serta penurunan viskositas pelarut, yang secara signifikan memfasilitasi penetrasi ke dalam struktur biomassa (Kalhor & Ghandi, 2019). Namun, pengamatan pada suhu 353 K menunjukkan anomali pada pelarut ChCl:Gliserol, di mana terjadi penurunan nilai  $k$  dari  $0,00673 \text{ min}^{-1}$  menjadi  $0,00626 \text{ min}^{-1}$  seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Penurunan laju delignifikasi pada suhu tinggi ini berkaitan erat dengan perubahan karakteristik fisikokimia pelarut dan stabilitas komponen biomassa. Sejalan dengan temuan Harun dkk (2021), peningkatan suhu operasional yang melampaui titik optimal dapat mengubah polaritas molekul serta interaksi ionik dalam sistem pelarut eutektik. Kondisi tersebut berpotensi memicu reaksi kondensasi ulang (*recondensation*) fragmen lignin ke permukaan selulosa, yang secara kinetika menghambat proses pelarutan lebih lanjut. Selain itu, melalui simulasi dinamika molekul menjelaskan bahwa meskipun suhu tinggi dapat mempercepat pemutusan ikatan  $\beta$ -O-4 eter dan ikatan glikosidik, terdapat ambang batas suhu optimal di mana efisiensi delignifikasi dapat menurun akibat penurunan stabilitas termal pelarut atau meningkatnya interaksi balik antar komponen penyusun biomassa (Xu et al., 2021).

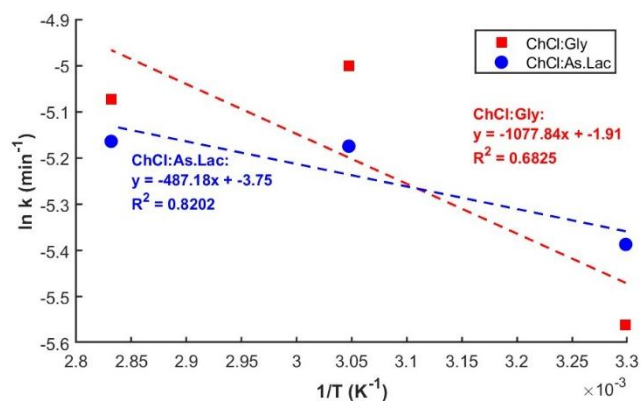
Besarnya hambatan energi dalam proses delignifikasi diinterpretasikan melalui nilai Energi Aktivasi. Berdasarkan persamaan (3) dan (4) didapatkan nilai  $E_a$  yaitu kemiringan dari plot antara  $\ln k$  dan  $1/T$  dengan persamaan seperti pada Gambar 1. Sehingga  $E_a$  untuk ChCl:Gliserol dan ChCl:Asam Laktat masing-masing diperoleh sebesar  $8,96 \text{ kJ/mol}$  dan  $4,05 \text{ kJ/mol}$ . Nilai ini berada di bawah ambang batas  $40 \text{ kJ/mol}$ , hal ini mengonfirmasi bahwa mekanisme delignifikasi pada

sistem sonikasi-NADES ini dikendalikan oleh transfer massa atau difusi. Hal ini selaras dengan studi kinetika oleh Yu dan Zhimin (2014) yang menyatakan bahwa pada proses ekstraksi lignin menggunakan cairan ionik atau pelarut serupa, tahap penentu laju reaksi (*rate-determining step*) sering kali didominasi oleh kemampuan difusi pelarut ke dalam matriks lignoselulosa yang rapat.

Tabel 1 Hasil perhitungan kinetika delignifikasi

| Jenis NADES      | Suhu (K) | $k \text{ (min}^{-1}) \cdot 10^{-3}$ | $R^2$  |
|------------------|----------|--------------------------------------|--------|
| ChCl:Gliserol    | 303      | 3,8434                               | 0,6825 |
|                  | 328      | 6,733                                |        |
|                  | 353      | 6,2629                               |        |
| ChCl:Asam Laktat | 303      | 4,577                                | 0,8202 |
|                  | 328      | 5,66                                 |        |
|                  | 353      | 5,7196                               |        |

Selain itu, rendahnya energi aktivasi pada ChCl:Asam Laktat menunjukkan superioritas HBD berbasis asam organik dibandingkan kelompok alkohol polihidrik seperti gliserol. Zhang menjelaskan bahwa karakteristik unik pelarut eutektik sangat ditentukan oleh kemampuan komponennya untuk membentuk asosiasi mandiri melalui interaksi ikatan hidrogen yang intens, yang secara signifikan menurunkan titik leleh campuran dan mempengaruhi sifat pelarutannya (Zhang et al., 2012).



Gambar 1. Plotting *Arrhenius* antara  $\ln k$  dengan  $1/T$

Dalam konteks ini, Xu dkk menegaskan bahwa keberadaan proton bebas dalam NADES asam merupakan faktor kritis dalam memfasilitasi hidrolisis ikatan kompleks lignin-karbohidrat (Xu et al., 2021). Karakteristik asam laktat yang memiliki ukuran molekul lebih kecil dan kemampuan menyumbangkan proton yang lebih tinggi memungkinkan penetrasi yang lebih efisien ke dalam pori biomassa dibandingkan gliserol. Hal ini juga didukung oleh nilai koefisien determinasi  $R^2$  sebesar  $0,8202$  pada ChCl:Asam Laktat yang menunjukkan stabilitas laju reaksi

yang lebih terprediksi dalam rentang suhu operasional dibandingkan dengan ChCl:Gliserol.

### 3.2 Analisis Termodinamika Delignifikasi

Analisis termodinamika memberikan pemahaman fundamental mengenai aspek energetika dan mekanisme interaksi antara pelarut NADES dengan komponen lignoselulosa jerami padi. Parameter termodinamika yang dievaluasi meliputi energi bebas *Gibbs*, entalpi, dan entropi sebagaimana disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 2. Berdasarkan hasil perhitungan pada Tabel 2, nilai  $\Delta G^\circ$  untuk kedua pelarut bernilai positif pada seluruh rentang suhu operasional (303 – 353 K). Secara teoritis, nilai  $\Delta G^\circ$  yang positif mengindikasikan bahwa proses delignifikasi dalam sistem NADES-sonikasi ini bersifat tidak spontan. Hal ini mengonfirmasi bahwa pelarutan lignin memerlukan input energi eksternal, baik melalui pemanasan maupun kavitasi akustik atau energi dari sonikasi, untuk mengatasi barrier potensial kimia antara struktur makromolekul lignin dan pelarut (Kalhor & Ghandi, 2019).

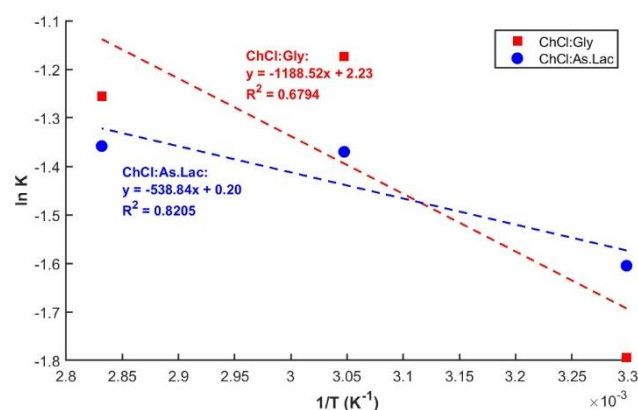
Tabel 2. Hasil perhitungan parameter termodinamika delignifikasi

| Jenis NADES      | Suhu (K) | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (J/mol.K) | $R^2$  |
|------------------|----------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|--------|
| ChCl:Gliserol    | 303      | 4,5233                    | 9,88                      | 18,52                      | 0,6794 |
|                  | 328      | 3,2034                    |                           |                            |        |
|                  | 353      | 3,6888                    |                           |                            |        |
| ChCl:Asam Laktat | 303      | 4,0449                    | 4,48                      | 1,70                       | 0,8205 |
|                  | 328      | 3,738                     |                           |                            |        |
|                  | 353      | 3,9884                    |                           |                            |        |

Meskipun demikian, terdapat tren penurunan nilai  $\Delta G^\circ$  yang konsisten seiring dengan kenaikan suhu. Pada pelarut ChCl:Gliserol, nilai  $\Delta G^\circ$  menurun dari 4,5233 kJ/mol (303 K) menjadi 3,2034 kJ/mol (328 K). Penurunan ini menunjukkan bahwa peningkatan energi termal secara efektif mereduksi hambatan termodinamika sistem. Peningkatan suhu memicu penurunan viskositas NADES, yang menurut Zhang dkk. (2012), akan meningkatkan mobilitas molekul pelarut untuk melakukan penetrasi lebih dalam ke jaringan ikatan hidrogen biomassa melalui mekanisme asosiasi mandiri pelarut eutektik. Nilai entalpi yang diperoleh dari *slope* plot *Van't Hoff* bernilai positif untuk kedua sistem, yaitu 9,88 kJ/mol untuk ChCl:Gliserol dan 4,48 kJ/mol untuk ChCl:Asam Laktat. Sifat endotermik ini mengonfirmasi bahwa proses delignifikasi memerlukan absorpsi energi panas untuk mendestabilisasi ikatan kimia yang mengikat lignin dalam matriks lignoselulosa.

Xu dkk. (2021) melalui simulasi dinamika molekul menjelaskan bahwa energi endotermik ini dialokasikan secara spesifik untuk memutus ikatan  $\beta$ -O-4 eter serta mengatasi gaya tarik-menarik dalam kompleks lignin-karbohidrat (LCC). Nilai  $\Delta H^\circ$  yang jauh lebih rendah pada

ChCl:Asam Laktat menunjukkan keunggulan termodinamika asam laktat dibandingkan gliserol. Hal ini juga sejalan dengan hasil penelitian Harun dkk (2025), kombinasi hidrotermal dan sonikasi mampu mengurangi lignin hingga 31% dan menghasilkan glukosa lebih baik dari gliserol. Keberadaan proton bebas pada NADES berbasis asam organik memfasilitasi pemutusan ikatan eter dengan input energi panas yang lebih efisien dibandingkan gliserol yang bersifat alkohol polihidrik (Xu dkk., 2021). Hal ini diperkuat oleh studi Yu & Zhimin (2013) yang menyatakan bahwa efisiensi ekstraksi sangat bergantung pada kemampuan pelarut dalam mendisrupsi struktur kristalin biomassa.



Gambar 2. Plotting *Van't Hoff* antara  $\ln K$  dengan  $1/T$

Nilai entropi ( $\Delta S^\circ$ ) pada kedua sistem bernilai positif, yang menjadi gaya dorong (*driving force*) utama kompensasi sifat endotermik proses. Namun, terdapat perbedaan signifikan pada nilai entropi antara kedua pelarut dimana ChCl:Gliserol menghasilkan  $\Delta S^\circ$  sebesar 18,52 J/mol.K, sementara ChCl:Asam Laktat hanya sebesar 1,7 J/mol.K. Tingginya nilai entropi pada gliserol mengindikasikan terjadinya peningkatan ketidakteraturan sistem yang jauh lebih besar akibat fragmentasi polimer lignin yang awalnya kaku menjadi fragmen bebas dalam fasa cair. Secara visual, pengamatan pada suhu 353K menunjukkan perubahan warna pelarut yang menjadi jauh lebih gelap dan pekat. Fenomena ini, dikombinasikan dengan deviasi linearitas pada plot *Van't Hoff* gliserol, menunjukkan adanya perubahan interaksi ionik dan polaritas pelarut pada suhu tinggi (Harun, S., Tajuddin, A. M., Latif, A. A., Mahmod, S. S., Sajab, M. S., Markom, M., & Jahim, 2021). Meskipun gliserol menyebabkan perubahan struktur yang lebih acak atau  $\Delta S^\circ$  yang tinggi, asam laktat terbukti jauh lebih unggul secara keseluruhan karena mampu mencapai delignifikasi dengan barrier entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) yang jauh lebih rendah, sehingga lebih stabil dan efisien untuk diaplikasikan pada rentang suhu operasional yang lebih luas.

#### 4. Kesimpulan

Penelitian ini berhasil menganalisis aktivitas termal dan kinetika delignifikasi jerami padi menggunakan dua jenis NADES dengan mekanisme reaksi yang kontras. Proses delignifikasi mengikuti model kinetika orde satu. Pelarut ChCl:Asam Laktat menunjukkan stabilitas laju reaksi ( $k$ ) yang lebih konsisten pada rentang suhu 30 sampai 80°C dibandingkan ChCl:Gliserol yang mengalami penurunan efisiensi pada suhu tinggi akibat adanya perubahan karakteristik fisikokimia pelarut. Nilai energi aktivasi untuk ChCl:Gliserol adalah 8,96 kJ/mol dan ChCl:Asam Laktat penentu laju delignifikasi pada sistem ini dikendalikan oleh transfer massa atau difusi pelarut ke dalam matriks lignoselulosa. Proses delignifikasi bersifat non-spontan ( $\Delta G^\circ > 0$ ) dan endotermik ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Meskipun memerlukan input energi eksternal, nilai entropi ( $\Delta S^\circ$ ) yang positif menunjukkan adanya peningkatan ketidakteraturan sistem sebagai gaya dorong utama yang memfasilitasi fragmentasi lignin ke dalam fasa cair NADES. Secara keseluruhan, ChCl:Asam Laktat merupakan pelarut yang lebih unggul secara termodinamika dan kinetika karena memiliki barrier energi ( $E_a^\circ$  dan  $\Delta H^\circ$ ) yang lebih rendah, sehingga lebih efisien untuk diaplikasikan pada suhu operasional yang moderat. Mengingat proses dikendalikan oleh mekanisme difusi, perlu dilakukan studi lebih lanjut mengenai variasi kadar air atau rasio molar HBD (asam laktat atau gliserol) untuk menurunkan viskositas NADES guna meminimalkan hambatan transfer massa. Untuk penelitian kedepan perlu dilakukan analisis lanjutan seperti *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) pada residu padatan untuk memverifikasi secara visual perubahan morfologi dan pemutusan ikatan kimia pasca delignifikasi. Selain itu, diperlukan studi mengenai stabilitas termal pelarut NADES pada suhu di atas 353 K untuk mengidentifikasi ambang batas degradasi pelarut yang dapat mempengaruhi linearitas laju reaksi dan termodinamika sistem.

#### 5. Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Politeknik Ujung Pandang dan Jurusan Teknik Kimia atas dukungan institusional dan fasilitas selama pelaksanaan penelitian. Selain itu, penulis mengucapkan terima kasih atas dukungan finansial melalui Hibah Penelitian PNUP Tahun 2025 sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan baik

#### 6. Referensi

Atkins, P. de Paula, J. (2014). *Physical Chemistry* (10th ed.). Oxford University Press.

- Baharuddin, M., Sappewali, S., Karisma, K., & Fitriyani, J. (2016). PRODUKSI BIOETANOL DARI JERAMI PADI (*Oryza sativa* L.) dan KULIT POHON DAO (*Dracontamelon*) MELALUI PROSES SAKARIFIKASI DAN FERMENTASI SERENTAK (SFS). *Chimica et Natura Acta*, 4(1), 1. <https://doi.org/10.24198/cna.v4.n1.10441>
- Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., & Choi, Y. H. (2013). Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, 766(2010), 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>
- Deng, Y., & Zhang, Z. (2014). Kinetic study on lignin extraction by ionic liquid. *Advanced Materials Research*, 864–867, 477–481. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.864-867.477>
- Harun, S., Tajuddin, A. M., Latif, A. A., Mahmod, S. S., Sajab, M. S., Markom, M., & Jahim, J. M. (2021). Insight into the Deep Eutectic Solvent Pretreatment of Oil Palm Empty Fruit Bunches: Effects of Temperature, Empty Fruit Bunch to Solvent Ratio, and Time. *Bioresources*, 67–82.
- Ilmiah, J., Adsorben, P., Chip, D., & Mengurangi, U. (2024). Pemanfaatan Adsorben Dari Chip dan Fines Untuk Mengurangi Kontaminan Pada Air Lindi. *Jurnal Ilmiah Teknik Dan Sains*, 2(2), 47–51. <https://doi.org/https://doi.org/10.62278/jits.v2i2.41>
- Kalhor, P., & Ghandi, K. (2019). Deep eutectic solvents for pretreatment, extraction, and catalysis of biomass and food waste. *Molecules*, 24(22). <https://doi.org/10.3390/molecules24224012>
- Liu, J., Qi, L., Yang, G., Xue, Y., He, M., Lucia, L. A., & Chen, J. (2020). Enhancement of lignin extraction of poplar by treatment of deep eutectic solvent with low halogen content. *Polymers*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/polym12071599>
- Liu, Y., Friesen, J. B., Mcalpine, J. B., Lankin, D. C., Chen, S., Pauli, G. F., States, U., States, U., States, U., States, U., Forest, R., & States, U. (2019). Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. *ACS Publications*, 81(3), 679–690. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00945.Review>
- Maharani, D. M., Normalasari, L., Kumalasari, D., Ardin, C., Prakoso, H., Kusumaningtyas, M., & Ramadhan, M. T. (2017). Pengaruh Pretreatment Secara Alkalisasi-Resistive Heating terhadap Kandungan Lignoselulosa Jerami Padi The Effect of Alkalization-Resistive Heating Pretreatment on Lignocellulose Content of Rice Straw. *Agrotech Ugm*, 37(2), 132–138.
- Nugraha, A. D. E., Dewi, L. C., Anggerta, L. A., & Sari, D. N. (2025). Ekstraksi Padat-Cair Lignin Dari Jerami Padi

- Dengan Penambahan Naoh 5% Pada Suhu Dan Waktu Tertentu. *DISTILAT: Jurnal Teknologi Separasi*, 11(1), 185–190.  
<https://doi.org/10.33795/distilat.v11i1.6880>
- Pampang, H., Ranggina, D., Raditya, A. D., Anugrawan, A. O., & Julianto, R. (2025). The Effect of Simultaneous Combination of Hydrothermal.
- Smith, J. M., Van Ness, H.C., Abbot, M.M., Swihart, M. T. (2018). Introduction to chemical engineering thermodynamics. In *Journal of Chemical Education* (8th ed., Vol. 27, Issue 10). McGraw-Hill Education.  
<https://doi.org/10.1021/ed027p584.3>
- Xu, H., Kong, Y., Peng, J., Wang, W., & Li, B. (2021). Mechanism of Deep Eutectic Solvent Delignification: Insights from Molecular Dynamics Simulations. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(20), 7101–7111.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01260>
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>