

**PEMBAIKAN DELIGNIFIKASI OKSIGEN DENGAN
PRA-RAWATAN ASIDIK BAGI PULPA SODA-AQ
TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT**

Oleh

KOAY LEY YEE

**Tesis yang diserahkan untuk
memenuhi keperluan bagi Ijazah
Sarjana Sains**

Jun 2008

PENGHARGAAN

Ucapan terima kasih yang tidak terhingga dan setinggi-tinggi penghormatan ditujukan kepada Dr Leh Cheu Peng yang selaku penyelia utama projek penyelidikan pada peringkat ijazah saujana saya telah memberi bimbingan, tunjuk ajar, dorongan dan sokongan penuh kepada saya di sepanjang tempoh projek penyelidikan ini.

Terima kasih juga kepada Prof Wan Rosli Wan Daud selaku penyelia bersama saya yang turut memberikan pendapat dan panduan pada saat-saat saya memerlukannya. Segala pengetahuan yang diperolehi amat dihargai.

Tidak dilupakan, ribuan terima kasih saya ucapkan kepada pembantu-pembantu makmal, Encik Abu Mangsor Mat Sari, Encik Azizan Che Adnan dan Encik Azli Sufryzal Bunizan yang telah banyak membantu dalam projek penyelidikan saya. Segala panduan yang diberikan terutama sekali cara-cara pengendalian alat-alat dan pengukuran bahan kerja amatlah saya hargai.

Seterusnya, penghormatan kepada ibu bapa, abang-abang dan kakak yang dikasihi telah banyak memberikan sokongan moral untuk saya meneruskan projek penyelidikan ini. Segala kasih sayang yang diberikan tidak dapat saya lupakan buat selama-lamanya.

Saya juga amat terhutang budi kepada rakan-rakan seperjuangan, Koay Wee Ching, Annie Ng Su Nie, Chee Chin Aun dan rakan sebilik saya, Christine Lee Mei Chin yang sentiasa memberi sokongan dan nasihat sehingga saya mengakhiri projek penyelidikan ini.

Akhir kata, sekalung penghargaan kepada pemeriksa dalaman dan pemeriksa luaran bagi thesis ini dan sesiapa yang telah terlibat secara langsung atau tidak langsung sepanjang saya

menjalani projek penyelidikan ini. Pengalaman yang telah diperoleh akan saya manfaatkan sebaik mungkin supaya pengetahuan ini tidak sia-sia begitu sahaja.

Sekian, terima kasih.

Ikhlas daripada,

KOAY LEY YEE

KANDUNGAN

PENGHARGAAN	ii
KANDUNGAN	iv
SENARAI RAJAH	ix
SENARAI JADUAL	xii
SINGKATAN DAN SIMBOL	xiii
ABSTRAK	xvi
ABSTRACT	xvii
BAB 1 PENGENALAN	1
1.1 Objektif	4
BAB 2 TINJAUAN LITERATUR	5
2.1 Sejarah Pelunturan	5
2.2 Prinsip pelunturan Pulpa	7
2.3 Pelunturan Konvensional	9
2.3.1 Masalah Alam Sekitar	11
2.4 Pelunturan Bebas Unsur Klorin (ECF)	13
2.5 Pelunturan Bebas Klorin Sepenuhnya (TCF)	15
2.6 Delignifikasi Oksigen	16
2.6.1 Perkembangan Delignifikasi Oksigen	17
2.6.2 Faktor-faktor Yang Mempengaruhi Delignifikasi Oksigen	21
2.6.2.1 Masa dan Suhu Tindak Balas	21
2.6.2.2 Konsistensi Pulpa	23
2.6.2.3 Medium Operasi	25
2.6.2.4 Tekanan Oksigen	27
2.6.3 Aspek Kimia Delignifikasi Oksigen	27
2.6.3.1 Tindak Balas Degradasi Karbohidrat	32

2.7	Pra-rawatan Delignifikasi Oksigen	36
2.7.1	Pra-rawatan Hidrogen Peroksida Dalam Medium Berasid	38
2.7.1.1	Mekanisme Tindak Balas	39
2.7.1.2	Kelebihan dan Kelemahan Proses	40
2.7.2	Pra-rawatan Asid Perasetik	41
2.7.2.1	Mekanisme Tindak Balas	41
2.7.2.2	Kelebihan dan Kelemahan Proses	42
2.8	Gentian Bukan Kayu Dalam Industri Pembuatan Kertas	44
2.8.1	Kajian Penghasilan Pulpa Daripada Gentian EFB	45
2.8.2	Proses Pemulpaan	46
2.8.3	Pemulpaan Dengan Kehadiran Antrakuinon	48
2.8.3.1	Mekanisme AQ Dalam Proses Pemulpaan	49
2.8.4	Kebolehlunturan Pulpa Antrakuinon	50
2.9	Rekabentuk Ujikaji	52
2.9.1	Metodologi Permukaan Sambutan	52
BAB 3 METODOLOGI		59
3.1	Penyediaan Pulpa Soda-AQ daripada EFB	59
3.1.1	Penyediaan EFB	59
3.1.2	Penyediaan Likur Pemulpaan	59
3.1.3	Proses Pemulpaan	60
3.2	Penyediaan Bahan Kimia	61
3.2.1	Penyediaan dan Pempiawaan Larutan Natrium Hidroksida, NaOH	61
	(a) Penyediaan	61
	(b) Pempiawaan	61

3.2.2	Penyediaan dan Pempiawaan Larutan Kalium Permanganat, $KMnO_4$	62
	(a) Penyediaan	62
	(b) Pempiawaan	62
3.2.3	Penyediaan dan Pempiawaan Larutan Natrium Tiosulfat, $Na_2S_2O_3$	63
	(a) Penyediaan	63
	(b) Pempiawaan	63
3.2.4	Penyediaan Larutan Magnesium Sulfat, $MgSO_4$	64
3.2.5	Penyediaan Asid Sulfurik	64
3.2.6	Penyediaan Larutan Kalium Iodida, KI	64
3.2.7	Penyediaan Larutan Kanji	65
3.3	Penentuan Hidrogen Peroksida	65
3.4	Penentuan Hidrogen Peroksida Dan Asid Perasetik Dalam Larutan	66
3.5	Penentuan Nombor Kappa	67
3.6	Kelikatan Selulosa	69
3.7	Kajian Awal	69
	3.7.1 Pra-rawatan Hidrogen Peroksida Dalam Medium Berasid	69
3.8	Pra-rawatan Asid Perasetik Dengan Penggunaan RSM	71
3.9	Delignifikasi Oksigen	72
3.10	Pembuatan Kertas Makmal	74
3.11	Pengujian Sifat-sifat Kertas Makmal	75
	3.11.1 Ujian Ketebalan	75
	3.11.2 Cara Pemetongan Kertas Makmal	76
	3.11.3 Kegraman	76
	3.11.4 Ujian Kecerahan dan Kelegapan	76

3.11.5	Ujian Kekuatan Tensil Kertas	77
3.11.6	Ujian Kekuatan Koyakan Kertas	77
BAB 4	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	78
4.1	Pemulpaan Kimia Bagi EFB	78
4.2	Delignifikasi Oksigen	79
4.3	Kajian Awal	83
4.3.1	Pra-rawatan Hidrogen Peroksida Dalam Medium Berasid	83
4.3.2	Kepilihan Bagi Pra-rawatan Hidrogen Peroksida Dalam Medium Berasid	85
4.4	Pra-rawatan Asid Perasetik	89
4.4.1	Regresi Analisis	90
4.4.2	Pemeriksaan Pepadanan Model	94
4.4.3	Analisis Keberkesanan Terhadap Faktor Pra-rawatan Asid Perasetik	100
4.4.3.1	Kesan Terhadap Nombor Kappa	100
4.4.3.2	Kesan Terhadap Kelikatan Selulosa	104
4.4.3.3	Kesan Terhadap Kecerahan	105
4.4.3.4	Kesan Terhadap Indeks Koyakan	108
4.4.3.5	Kesan Terhadap Indeks Tensil	110
4.5	Pengoptimuman	111
4.6	Pemendekan Masa Tindak Balas Bagi Pra-rawatan Asid Perasetik	114
4.7	Penambahan Magnesium Sulfat Dalam Pra-rawatan Asid Perasetik	116
BAB 5	KESIMPULAN	119
5.1	Cadangan	121

RUJUKAN	122
LAMPIRAN	138
LAMPIRAN A	139
LAMPIRAN B	140
LAMPIRAN C	142
LAMPIRAN D	144
LAMPIRAN E	146
LAMPIRAN F	148

SENARAI RAJAH

Rajah 2.1:	Contoh komponen tak tepu yang dihasilkan dalam keadaan alkali bagi glukosa atau xylose (Dence and Reeve, 1996).	7
Rajah 2.2:	Tindak balas klorin dengan contoh-contoh pecahan lignin (Dence and Reeve, 1996).	10
Rajah 2.3:	Pembelahan ikatan glikosida di dalam selulosa sejurus selepas diserang oleh radikal klorin. R menandakan rantai selulosa (Sjöström, 1993).	11
Rajah 2.4:	Struktur poli-terklorin-dibenzo-p-dioksin dan poli-terklorin-dibenzofuran.	12
Rajah 2.5:	Lignin-lignin baki yang bertindak balas dengan klorin dioksida. Struktur asid fenolik bebas (1) membawa kepada pembentukan radikal (2) dan seterusnya dioksidakan kepada perantaraan (3). Ia akan mengalami pembelahan kepada struktur asid mukonik (4) atau ditukarkan kepada struktur o-kuinon (5) (Sjöström, 1993).	14
Rajah 2.6:	Lengkungan kepilihan bagi pulpa kraft delignifikasi oksigen tanpa pra-rawatan (Fossum and Marklund, 1988).	20
Rajah 2.7:	Nombor Kappa bagi delignifikasi oksigen pada 110°C, 0.02 mol NaOH, 0.98 MPa tekanan oksigen (Olm and Teder, 1979).	22
Rajah 2.8:	Kesan suhu terhadap kadar delignifikasi oksigen (McDonough, 1989).	23
Rajah 2.9:	Pemindahan jisim dalam delignifikasi oksigen (Reeve, 1989).	24
Rajah 2.10:	Kesan masa, caj NaOH dan konsistensi terhadap nombor Kappa; nombor Kappa asal 30.6 (McDonough, 1989).	26
Rajah 2.11:	Langkah penurunan molekul oksigen (Dence and Reeve, 1996).	27
Rajah 2.12:	Pusat berketumpatan elektron tinggi dan rendah dalam unit C ₉ pada lignin. Inilah tempat yang akan diserang oleh elektrofil dan nukleofil (Asgari and Argyropoulos, 1998).	28
Rajah 2.13:	Pembelahan struktur β-O-4 dalam lignin semasa pemulpaan alkali (Dence and Reeve, 1996).	30
Rajah 2.14:	Tindak balas utama yang melibatkan unit fenolik dengan spesies radikal bebas semasa delignifikasi oksigen (Asgari and Argyropoulos, 1998).	31
Rajah 2.15:	Tindak balas pengupasan karbohidrat semasa delignifikasi oksigen-alkali. Selulosa dan glukomanan (R'=CH ₂ OH): 3,4- dihidroksibutanoik (1), asid glikolik (2), asid formik (3) dan asid gliserik (4). Xilan (R'=H), asid 3-hidroksipropanoik (asid 2-deoksiglikerik) (1), asid glikolik (2), asid formik (3) dan asid gliserik (4) (Sjöström, 1993).	33

Rajah 2.16:	Pengoksidaan dan pembelahan rangkaian selulosa (Dence and Reeve, 1996).	34
Rajah 2.17:	Peranan yang dimainkan oleh magnesium dalam perlindungan karbohidrat semasa delignifikasi oksigen (Yokoyama, 1999).	36
Rajah 2.18:	Tindak balas ion hidroxonium terhadap struktur fenolik dan bukan fenolik lignin (Gierer, 1986).	38
Rajah 2.19:	Penghasilan kumpulan karbonil dalam selulosa yang tidak stabil terhadap alkali melalui pengoksidaan (Virkola, 1977).	44
Rajah 2.20:	Penurunan elektro-kimia dalam pemulpaan AQ (Blain, 1993).	50
Rajah 2.21:	Tindak balas pemangkinan oleh AQ (Blain, 1993).	50
Rajah 2.22:	Kaedah pendakian tercuram bagi menerangkan proses menghampiri titik optimum (Montgomery, 1997).	54
Rajah 2.23:	Gambaran kedudukan titik-titik eksperimen CCD bagi eksperimen yang mempunyai 3 faktor (Montgomery, 1997).	55
Rajah 2.24:	Plot kebarangkalian normal melawan hasil ujikaji.	56
Rajah 2.25:	Plot hasil ujikaji melawan nilai ramalan.	57
Rajah 2.26:	Plot hasil ujikaji melawan nilai ramalan.	58
Rajah 3.1:	Pembahagian kawasan pada kertas makmal untuk ujian-ujian kertas.	76
Rajah 4.1:	Lengkungan kepilihan delignifikasi oksigen terhadap pulpa soda-AQ EFB.	80
Rajah 4.2:	Lengkungan kepilihan pra-rawatan H ₂ O ₂ dalam medium berasid terhadap pulpa soda-AQ EFB selepas delignifikasi oksigen.	86
Rajah 4.3:	Pembentukan asid perasetik melalui pencampuran antara hidrogen peroksida dan asid asetik mengikut jangka masa masing-masing.	89
Rajah 4.4-1:	Plot kebarangkalian normal bagi hasil ujikaji nombor Kappa.	96
Rajah 4.4-2:	Plot hasil ujikaji lawan nilai ramalan bagi nombor Kappa.	96
Rajah 4.4-3:	Plot kebarangkalian normal bagi hasil ujikaji kelikatan selulosa..	97
Rajah 4.4-4:	Plot hasil ujikaji lawan nilai ramalan bagi kelikatan selulosa.	97
Rajah 4.4-5:	Plot kebarangkalian normal bagi hasil ujikaji kecerahan.	98
Rajah 4.4-6:	Plot hasil ujikaji lawan nilai ramalan bagi kecerahan.	98
Rajah 4.4-7:	Plot kebarangkalian normal bagi hasil ujikaji indeks koyakan.	99
Rajah 4.4-8:	Plot hasil ujikaji lawan nilai ramalan bagi indeks koyakan.	99

Rajah 4.5-1:	Plot tiga dimensi bagi faktor peratus PAA dan pH terhadap nombor Kappa pada suhu 60°C.	101
Rajah 4.6:	Skema tindak balas bagi depolimerisasi struktur β -O-4 dan polimerisasi semula yang melibatkan struktur lignin mempunyai karbon aromatik yang reaktif (Li <i>et al.</i> , 2007).	102
Rajah 4.5-2:	Plot tiga dimensi bagi faktor suhu dan pH terhadap nombor Kappa pada peratusan PAA 0.1%.	103
Rajah 4.5-3:	Plot graf tiga dimensi bagi kesan pH dan peratusan asid perasetik terhadap kelikatan selulosa pada suhu 60°C.	105
Rajah 4.5-4:	Plot graf tiga dimensi bagi kesan pH dan peratusan asid perasetik terhadap kecerahan pada suhu 50°C (warna hitam), 60°C (warna hijau) dan 70°C (warna merah).	107
Rajah 4.5-5:	Plot graf tiga dimensi bagi kesan pH dan peratusan asid perasetik terhadap indeks koyakan pada suhu 60°C.	109
Rajah 4.7:	Hubungan antara kelikatan selulosa dan indeks tensil.	111
Rajah 4.8:	Pemendekan masa tindak balas semasa pra-rawatan asid perasetik dan pengurangan kepekatan NaOH dalam delignifikasi oksigen.	115
Rajah 4.9:	Penambahan magnesium sulfat dalam pra-rawatan bagi masa tertentu dan kepekatan NaOH tertentu dalam delignifikasi oksigen yang seterusnya.	117
Rajah 4.10:	Lengkungan kepilihan delignifikasi oksigen dengan pra rawatan asid perasetik terhadap pulpa soda-AQ EFB.	117

SENARAI JADUAL

Jadual 2.1:	Kereaktifan lignin dan karbohidrat dengan agen pelunturan yang berlainan (Hosoya, 1992).	30
Jadual 2.2:	Unsur kimia dalam EFB dan kayu keras di Malaysia (Hoi and Ho, 2003).	46
Jadual 3.1:	Faktor-faktor bagi pra-rawatan hidrogen peroksida dalam medium berasid untuk kajian awal.	70
Jadual 3.2:	Faktor-faktor bagi pra-rawatan asid perasetik.	71
Jadual 3.3:	Penyediaan sampel untuk delignifikasi oksigen tanpa pra-rawatan asid perasetik.	73
Jadual 4.1:	Peratus hasil dan nombor Kappa bagi pulpa soda dan soda-AQ yang dihasilkan.	78
Jadual 4.2:	Keputusan delignifikasi oksigen dengan pelbagai keadaan tindak balas.	79
Jadual 4.3:	Keputusan delignifikasi oksigen (2% NaOH, 95°C, 10% konsistensi dan 60 minit) dengan pulpa yang dipra-rawatan dengan hidrogen peroksida mengikut keadaan masing-masing.	84
Jadual 4.4:	Perbandingan nilai F antara faktor-faktor dengan sambutan yang telah dijalankan.	85
Jadual 4.5:	Kepilihan bagi pra-rawatan H ₂ O ₂ sebelum delignifikasi oksigen mengikut keadaan masing-masing.	86
Jadual 4.6:	Lima aras pembolehubah bagi pra-rawatan asid perasetik.	90
Jadual 4.7:	Statistik untuk model linear, min dan kuadratik bagi pra-rawatan asid perasetik delignifikasi oksigen.	91
Jadual 4.8:	Faktor-faktor dan sambutan yang berkenaan bagi pra-rawatan asid perasetik diikuti dengan delignifikasi oksigen.	92
Jadual 4.9:	Analisis secara statistik bagi model terturun dan koefisien bagi nombor Kappa, kelikatan, kecerahan, indeks koyakan dan indeks tensil.	95
Jadual 4.10:	Julat bagi setiap sambutan yang dikehendaki untuk memenuhi pengoptimuman pra-rawatan asid perasetik.	112
Jadual 4.11:	Penyelesaian bagi pra-rawatan asid perasetik yang disediakan daripada DESIGN-EXPERT®.	113
Jadual 4.12:	Perbandingan antara nilai optimum yang dijangkakan dengan nilai yang diperolehi daripada eksperimen pengoptimuman.	114

SINGKATAN DAN SIMBOL

%	peratus
(-)	aras paling rendah
(+)	aras paling tinggi
±	lebih kurang
°C	darjah Celcius
AD	tahun Masihi
AHQ	antrahidrokuinon
ANOVA	analisis varians
AOX	absorbable organic halogens
AQ	antrakuinon
BOD	keperluan oksigen biologi
C	gas klorin
C+D	pencampuran klorin dengan klorin dioksida
CCD	Central Composite Design
CE	jangkaan koefisien
CED	kuprietenadiamina
Co	cobalt
COD	keperluan oksigen kimia
cP	centipoint
Cu	kuprum
D	klorin dioksida
D ₁₀	10% klorin dioksida dalam pencampuran
DP	darjah pempolimeran
E	pengekstrakan alkali
ECF	Elementary Chlorine Free
EDTA	Ethylene diamine tetraacetic acid

EFB	tandan buah kosong kelapa sawit
Fe	ferum
g	gram
g/m ²	gram per meter persegi
H	hipoklorit
H ₂ O ₂	hidrogen peroksida
H ₂ SO ₄	asid sulfurik
ISO	International Organisation for Standardization
kg	kilogram
KHP	kalium hidrogen ftalat
KI	kalium iodida
KMnO ₄	kalium permanganate
kPa	kilopascal
L	liter
LCC	lignin-carbohydrate complex
LOF	ujian ketidaksamaan
M	molar
ml	mililiter
mm	milimeter
Mn	mangan
mN.m ² /g	miliNewton meter persegi per gram
psi	pascal
MSS	Statistik Ringkasan Model
N	kenormalan
Na ₂ O	natrium oksida
Na ₂ S	natrium sulfida
Na ₂ SO ₄	natrium sulfat
NaCO ₃	natrium karbonat

NaOH	natrium hidroksida
NaSH	natrium hidrosulfid
NGO	badan bukan kerajaan
Nm/g	Newton meter per gram
NTA	nitriilo triacetikasid
OO	2-peringkat delignifikasi oksigen
OOO	3-peringkat delignifikasi oksigen
OPF	pelepah kelapa sawit
OPT	batang kelapa sawit
PRESS	Jangkaan Residul Hasil Tambah Kuasa Dua
R ²	Koefisien Korelasi Berganda
RSM	Metodologi Permukaan Sambutan
Sdn Bhd	Sendirian Berhad
SMSS	Model Berjujuk Hasil Tambah Kuasa Dua
SO ₂	sulfur dioksida
TCDD	tetra-chloro-dibenzo-p-dioxin
TCDF	tetra-chloro-di-benzo-furan
TCF	Totally Chlorine Free
Z	ozon

**PEMBAIKAN DELIGNIFIKASI OKSIGEN DENGAN
PRA-RAWATAN ASIDIK BAGI PULPA SODA-AQ
TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT**

ABSTRAK

Kesan dua jenis pra-rawatan asidik yang berlainan iaitu hidrogen peroksida (H_2O_2) dan asid perasetik (PAA) terhadap pulpa soda-AQ tandan kelapa sawit telah dikaji. Tanpa pra-rawatan, delignifikasi oksigen hanya dapat menyingkirkan sebanyak 36.72% lignin tanpa penurunan kelikatan selulosa yang ketara. Kesan pra-rawatan H_2O_2 adalah kurang memuaskan kerana walaupun darjah delignifikasi oksigen meningkat tetapi kelikatan selulosa turut diturunkan. Kesan pra-rawatan PAA iaitu pH (3-5), peratusan PAA (0.05-0.15%) dan suhu tindak balas ($50-70^\circ C$) terhadap sifat-sifat pulpa dan kertas telah dikaji berdasarkan rekabentuk ujikaji Metodologi Permukaan Sambutan (RSM). Faktor pH menunjukkan kesan yang paling ketara terhadap sifat-sifat pulpa dan kertas diikuti dengan faktor peratusan asid perasetik dan suhu tindak balas. Sifat-sifat pulpa dan kertas yang dihasilkan pada keadaan optimum bagi pra-rawatan PAA (pH 5, peratusan PAA 0.05% dan suhu tindak balas $51^\circ C$) menunjukkan sisihan piawai yang kurang daripada 3.2% berbanding dengan nilai ramalan bagi sifat-sifat pulpa dan kertas. Maka, model-model yang dibina oleh RSM adalah boleh dipercayai dan digunakan untuk meramal kesan faktor terhadap sifat-sifat pulpa dan kertas. Pemendekan masa tindak balas dan penambahan magnesium sulfat semasa pra-rawatan PAA serta pengurangan caj NaOH semasa delignifikasi oksigen menunjukkan kesan positif terhadap pengekal kelikatan selulosa (10-11.5 cP) dan nombor Kappa (4.6-5.4) yang rendah dapat ditunjukkan. Penyingkiran lignin sebanyak 58-66% dapat dicapai tanpa penurunan kelikatan selulosa yang teruk.

IMPROVED OXYGEN DELIGNIFICATION WITH ACIDIC PRETREATMENTS FOR OIL PALM EFB SODA-AQ PULP

ABSTRACT

The effect of two different acidic pretreatments, namely hydrogen peroxide (H_2O_2) and peracetic acid (PAA) for oil palm empty fruit bunches (EFB) soda-AQ pulp were studied. Oxygen delignification without pretreatment was performed to remove 36.72% of the lignin without serious cellulose degradation. The effects of H_2O_2 pretreatment was not satisfactory since the cellulose viscosity was dropped even the degree of delignification was improved. The effect of PAA pretreatment variables viz, pH (3-5), concentration of PAA (0.05-0.15%) and reaction temperature (50-70°C) toward pulp and paper properties was studied based on the experimental design of Response Surface Methodology (RSM). The factor of pH was the most influential to pulp and paper properties followed by concentration of PAA and reaction temperature. The properties of pulp and paper obtained by employing the optimum condition calculated (pH 5, concentration of PAA 0.05% and reaction temperature on 51°C) showed very little difference compared to the predicted values with standard deviation less than 3.2%. Thus, models built by RSM were adequate and can be use to predict the effect of factor for pulp and paper properties. Shorter reaction time and addition of magnesium sulphate during pretreatment of PAA and reduction of NaOH charge during oxygen delignification produced better pulp properties in term of viscosity cellulose preservation (10-11.5 cP) and acceptable Kappa number (4.6-5.4). The degree of delignification increased up to 58-66% without serious degradation of cellulose.

BAB 1 PENGENALAN

Pulpa yang dihasilkan selepas proses pemulpaan adalah berwarna perang. Penghasilan jenis kertas yang bergred tinggi seperti kertas penulisan dan kertas percetakan memerlukan kecerahan pulpa yang tinggi maka proses pelunturan pulpa adalah diperlukan untuk meningkatkan kecerahan pulpa. Pelunturan merupakan pengolahan kayu atau bahan lignoselulosik yang lain dengan bahan kimia supaya kecerahan pulpa dapat dipertingkatkan sama ada dengan menyingkirkan lignin secara terus atau memusnahkan struktur penyerap cahaya iaitu struktur kromofor daripada lignin pulpa.

Pelunturan konvensional telah diguna pakai sebelum tahun 1930-an. Pelunturan konvensional yang melibatkan penggunaan unsur klorin telah dijalankan secara meluas kerana dipercayai dapat meningkatkan keberkesanan pelunturan dengan menghasilkan pulpa yang berkecerahan tinggi di samping memberikan kesan negatif yang minima terhadap komposisi karbohidrat iaitu mengurangkan degradasi karbohidrat (Rushdan, 1999). Menurut Smook (1992), proses pelunturan konvensional yang dijalankan secara berperingkat seperti CEDED telah memberikan kesan kecerahan yang tinggi malah tidak menurunkan sifat-sifat kekuatan pulpa atau kertas.

Namun, penggunaan unsur gas klorin dan pengekstrakan alkali pada peringkat pertama dan ke-dua dalam turutan pelunturan konvensional terbukti menghasilkan sebatian-sebatian organik terklorin yang bertoksik seperti dioksin dan furan yang boleh memudaratkan kesihatan manusia dan menyebabkan masalah pencemaran alam sekitar. Semasa proses pelunturan dengan klorin, dioksin dan furan akan mengalami pengklorinan yang menyebabkan pembentukan 210 sebatian kimia (75 isomer dioksin dan 135 isomer furan) yang sangat berbahaya. Antara bahan yang paling bertoksik dalam kumpulan masing-masing ialah 2,3,7,8-TCDD (*tetra-chloro-dibenzo-p-dioxin*) biasanya dipanggil dioksin dan 2,3,7,8-TCDF (*tetra-chloro-di-benzo-furan*). Dioksin dan furan boleh menyebabkan kanser,

kecacatan bayi dalam kandungan, kerosakan sistem imun dan masalah kesihatan lain yang boleh membawa maut kepada manusia dan haiwan. Selain itu, kumpulan lignin berklorin terlarut juga merupakan pencemar alam sekitar yang utama kerana kumpulan ini berkekalan dan sukar diuraikan oleh bakteria.

Oleh sebab peningkatan tekanan daripada pencinta alam bagi Badan Bukan Kerajaan (NGO) terhadap isu-isu pencemaran alam sekitar, pihak berkuasa telah menguatkuasakan peraturan-peraturan alam sekitar yang berkaitan tentang pengawalan penggunaan gas klorin dalam proses pelunturan terhadap pihak industri. Berikutan daripada keadaan tersebut, penggunaan pelunturan bebas unsur klorin (*Elementary Chlorine Free*, ECF) dan pelunturan bebas klorin sepenuhnya (*Totally Chlorine Free*, TCF) telah diperkenalkan dalam turutan pelunturan pulpa. Agen pelunturan seperti oksigen, hidrogen peroksida, ozon dan pengolahan asid telah digunakan untuk menggantikan klorin dalam turutan pelunturan (Nelson, 1998).

Pada tahun 1980-an, penggunaan delignifikasi oksigen untuk menggantikan pelunturan klorin pada tahap yang pertama dalam turutan pelunturan telah terbukti dapat mengurangkan pengeluaran sebatian organik terklorin, keperluan oksigen biologi (BOD) dan keperluan oksigen kimia (COD) dalam kumbahan sisa air kerana dapat mengurangkan penggunaan gas klorin dalam turutan pelunturan (Agarwal *et al.*, 1999). Di samping itu, sifat-sifat oksigen yang murah, tidak bertoksik, boleh diperbaharui, reagen yang sedia ada dan sebagai reagen alternatif yang baik berbanding dengan bahan kimia tak organik yang merupakan pencemar alam sekitar telah mendorong delignifikasi oksigen dijalankan secara komersil (Evtuguin *et al.*, 1998).

Namun, untuk delignifikasi oksigen, didapati kadar delignifikasi maksimum yang dapat dicapai hanya 50% sebelum degradasi selulosa yang teruk serta penurunan kekuatan pulpa berlaku (Tran, 2000; Argyropoulos, 2003; Leroy *et al.*, 2004; Yokoyama *et al.*, 2005). Oleh itu, pra-rawatan atau pengubahsuaian sebelum delignifikasi oksigen perlu dijalankan supaya

kadar delignifikasi dapat dipertingkatkan (Chang *et al.*, 1974; Olm and Teder, 1979; Fossum and Marklund, 1988; Iribane and Schroeder, 1995; Argyropoulos and Liu, 2000; Tran, 2000; Argyropoulos, 2003; Leh, 2003; Leroy *et al.*, 2004; Yokoyama *et al.*, 2005).

Banyak kajian telah menyatakan bahawa pelbagai pra-rawatan dijalankan sebelum delignifikasi oksigen dalam turutan pelunturan ECF supaya kadar delignifikasi dapat dipertingkatkan. Fossum dan Marklund (1988) menyatakan bahawa pra-rawatan adalah lebih sesuai dijalankan dalam medium berasid berbanding dengan medium alkali. Dalam pelunturan TCF, rawatan asid merupakan peringkat yang biasa digunakan untuk menyingkirkan logam-logam peralihan dalam pulpa. Asid juga bertindak sebagai agen pendeligninan yang agak berkesan dan tidak mencemarkan alam sekitar kerana tidak menghasilkan bahan-bahan sampingan yang berbahaya. Selain itu, pra-rawatan dengan nitrogen dioksida bagi pulpa kraft sebelum delignifikasi oksigen juga dapat memperluaskan kadar delignifikasi tanpa berlakunya degradasi selulosa yang teruk (Samuelson and Ojteg, 1990).

Para pengkaji mula menumpukan perhatian terhadap serabut kelapa sawit sebagai sumber bahan mentah baru untuk menggantikan sumber kayu dalam pembuatan kertas pada awal tahun 1980-an (Mohd. Nor, 1985). Walaubagaimanapun, kebanyakan kajian hanya menumpukan perhatian terhadap proses pemulpaan dan keadaan optimum yang dapat dicapai (Akamatsu *et al.*, 1987; Khoo and Lee, 1991; Tanaka and Wan Rosli, 1999; Wan Rosli *et al.*, 1998; Law and Wan Rosli, 2001; Rushdan, 2003). Berdasarkan kajian yang telah dijalankan sebelum ini, antara jenis pulpa yang berlainan (pulpa soda, soda-AQ, kraft, kraft-AQ), pulpa soda-AQ memberikan nombor kappa yang lebih rendah bagi pulpa tak terluntur serta mengekalkan sifat-sifat pulpa dan hasil yang memuaskan sebelum proses pelunturan dijalankan (Blain, 1993; Khristova *et al.*, 1998a,b; Khristova and Karar, 1999; Feng and Alén, 2000; Rushdan, 2002; Finell and Nilsson, 2003; Leh *et al.*, 2004; Alaejos *et al.*, 2005). Pulpa soda-AQ mempunyai kadar delignifikasi yang lebih baik dalam delignifikasi oksigen

berbanding dengan pulpa kraft dalam keadaan yang sama (Andrews and Yethon, 1979; Evans *et al.*, 1979). Selain itu, kajian terhadap delignifikasi oksigen bagi pulpa EFB juga adalah sangat terhad. Hanya segelintir pengkaji telah menjalankan kajian terhadap keberkesanan pelunturan bebas klorin sepenuhnya ke atas pulpa soda-AQ EFB. Di samping itu, pra-rawatan delignifikasi oksigen seperti hidrolisis air dan asid juga dijalankan (Leh *et al.*, 2004). Oleh itu, penyelidikan ini dijalankan bertujuan mengkaji dengan lebih mendalam lagi terhadap kadar delignifikasi oksigen bagi pulpa tersebut.

1.1 OBJEKTIF

Penyelidikan ini dijalankan untuk mencapai objektif-objektif yang berikut:

- Mengkaji kesan delignifikasi oksigen terhadap pulpa soda-AQ EFB dan seterusnya menentukan keadaan delignifikasi yang optimum berdasarkan ujian nombor Kappa dan kelikatan selulosa.
- Meningkatkan keberkesanan delignifikasi oksigen dengan menggunakan pra-rawatan asidik.
- Mengkaji kesan dan menentukan faktor-faktor utama bagi pelbagai pra-rawatan asidik yang mempengaruhi keberkesanan delignifikasi oksigen.
- Mengkaji faktor-faktor pra-rawatan asid perasetik berpandukan rekabentuk ujikaji iaitu Metodologi Permukaan Sambutan (RSM).

BAB 2 TINJAUAN LITERATUR

2.1 Sejarah Pelunturan

Pelunturan bukan merupakan suatu teknologi yang baru atau moden. Terdapat bukti yang menunjukkan sejarah pelunturan telah bermula pada masa kuno untuk melunturkan kapas dan linen, iaitu sebuah kapal buatan 300 sebelum Masihi untuk pengangkutan batu kapur pelunturan telah dijumpai. Selain itu, terdapat literatur yang pernah menyatakan bahawa pelunturan juga telah dijalankan dengan penggunaan abu sayuran sebagai alkali atau penggunaan kapur dan diikuti dengan pembasuhan air selepas itu didedahkan kepada cahaya matahari pada 100 AD. Cara ini bukan sahaja menunjukkan penggunaan alkali dalam proses pelunturan tetapi juga menunjukkan pelunturan secara berperingkat telah lama dijalankan. Di Belanda pula, terdapat suatu cara pelunturan yang biasa digunakan dipanggil '*grass bleaching*' iaitu pelunturan kain dijalankan dengan meletakkannya di padang rumput yang luas untuk dikenakan cahaya matahari dalam masa yang lama semasa musim panas dan musim bunga (Rapson, 1963; Dence and Reeve, 1996).

Pada tahun 1774, Scheele di Sweden telah menemui klorin dan mendapati keupayaannya untuk memusnahkan bahan berwarna pada tumbuhan sayuran. Oleh itu, pengeluar tekstil telah menggantikan '*grass bleaching*' dengan pelunturan klorin. Sepuluh tahun kemudian, seorang ahli kimia dari Perancis yang bernama Berthollet telah mendapati bahawa jika klorin dilarutkan dalam larutan potassium karbonat, suatu larutan pelunturan yang kuat dan berkesan akan dihasilkan tetapi penggunaan klorin secara berlebihan akan merendahkan keberkesanan pada produk akhir. Pada tahun 1799 pula, Charles Tennant dari Scotland telah menemui cara penghasilan kalsium hipoklorit dengan melarutkan klorin dalam serbuk kapur yang kering. Kalsium hipoklorit merupakan agen pelunturan yang utama pada abad ke-19 untuk pelunturan pulpa (Rapson, 1963; Dence and Reeve, 1996).

Dalam 30 tahun yang awal pada abad ke-20 (1900-1930), beberapa teknik pelunturan yang utama telah dibangunkan. Pada mulanya, hipoklorit (H) digunakan pada peringkat pertama dalam siri pelunturan, diikuti dengan pengekstrakan alkali (E) dan diakhiri dengan hipoklorit (H) yang dikenali sebagai HEH telah digunakan di tapak pelunturan multi-peringkat. Tetapi penemuan cara untuk menggunakan gas klorin (C) secara terus dalam proses pelunturan dapat menjimatkan kos berbanding dengan peringkat hipoklorit maka siri pelunturan telah digantikan dengan CEH (Komarov, 1961; Rapson, 1963; Pieczonkowski and Sandt, 1966).

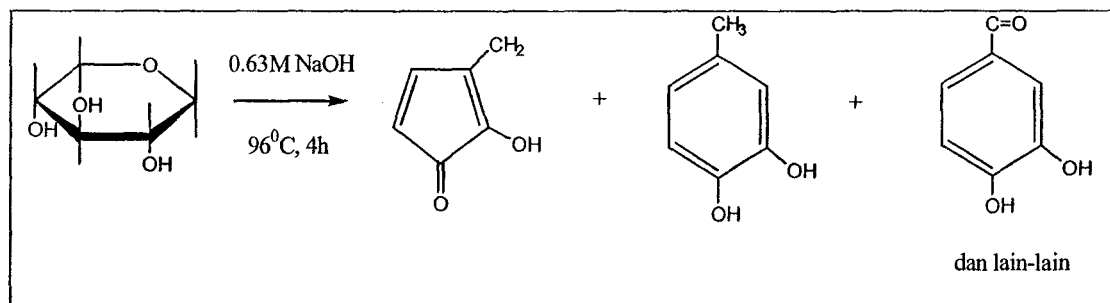
Penghasilan dan pelunturan klorin dioksida (D) telah dilakukan secara besar-besaran pada tahun 1940-an. Perkembangan ini telah memandukan perkembangan pelunturan 5 peringkat (CEDED) pada tahun 1950-an yang membolehkan penghasilan pulpa yang mempunyai kecerahan yang lebih tinggi daripada pulpa kraft dengan kehilangan kekuatan pulpa yang minima. Pada awal tahun 1970-an pula, pelunturan oksigen telah dikomersilkan. Sebuah tapak pelunturan oksigen telah didirikan di Afrika Selatan pada tahun 1970 (Jalkanen, 1960; Andrews, 1961; Berthier, 1965; Muzychenko *et al.*, 1967; Christie, 1969; Casey, 1981; Dence and Reeve, 1996).

Sehingga tahun 1980-an, pelunturan klorin dioksida hanya diterima secara meluas walaupun pelunturan alternatif telah diperkenalkan pada tahun 1960-an. Hal ini adalah disebabkan kesedaran ke atas pembentukan sebatian organik terklorin yang merbahaya semasa pelunturan klorin. Aktiviti masyarakat telah merangsangkan perkembangan turutan pelunturan yang tidak menggunakan klorin untuk menghasilkan pulpa kimia terluntur pada awal tahun 1990-an (Kleppe *et al.*, 1970; Worster *et al.*, 1971; Chang *et al.*, 1976; Chang and Kleepe, 1973; Marton and Leopold, 1973; Philips and McIntosh, 1975; Saukkonen and Palenius, 1975; Ghosh *et al.*, 1977; Andrews and Yethon, 1979; Abson and Volker, 1979; Evans *et al.*, 1979; Schwanters and McDonough, 1993; Govers, 1994; Lagergren, 1994; Pryke, 1994; McDonough, 1995).

2.2 Prinsip Pelunturan Pulpa

Objektif utama pelunturan pulpa adalah untuk meningkatkan kecerahan pulpa. Pulpa yang dihasilkan selepas pemulpaan adalah berwarna perang. Oleh itu, pelunturan adalah diperlukan supaya kecerahan/keputihan pulpa dapat dipertingkatkan.

Juzuk-juzuk utama dalam sesuatu bahan lignoselulosik adalah terdiri daripada selulosa, hemiselulosa, lignin dan sebahagian kecil bahan ekstraktif. Antara juzuk-juzuk ini, selulosa dan hemiselulosa merupakan bahan yang tidak berwarna. Maka warna perang pulpa kemungkinan besar adalah disebabkan kehadiran struktur kromofor yang terdapat pada lignin dan bahan ekstraktif yang mengandungi surihan ion logam seperti kalsium, kalium, magnesium, besi dan mangan yang masih tertinggal dalam pulpa. Kromofor merupakan struktur yang tidak tepu yang berkeupayaan menyerap cahaya dan seterusnya memberikan warna kepada pulpa. Kadang-kala, proses pemulpaan beralkali yang terlampau contohnya masa pemulpaan yang panjang atau penggunaan jumlah alkali yang berlebihan juga akan menggelapkan pulpa. Fenomena ini adalah disebabkan pembentukan beberapa struktur kromofor berlaku semasa proses pemulpaan. Selain itu, tindak balas polisakarida yang berlaku semasa proses pemulpaan alkali akan menukarkan sebahagian gula kepada struktur yang mengandungi ikatan dubel dan gelang aromatik seperti enol siklik yang berwarna dan katekols (Rajah 2.1). Kumpulan kromofor yang wujud pada polisakarida seperti kumpulan karbonil akan memberikan warna perang pada pulpa (Sjöström, 1993).



Rajah 2.1: Contoh komponen tak tepu yang dihasilkan dalam keadaan alkali bagi glukosa atau xylose (Dence and Reeve, 1996).

Terdapat dua jenis pendekatan dalam pelunturan pulpa iaitu (a) pelunturan penyingkiran lignin dan (b) pelunturan pengekal lignin. Pelunturan penyingkiran lignin digunakan untuk kebanyakan pulpa kimia supaya lignin yang tertinggal selepas proses pemulpaan dapat disingkirkan sebanyak yang mungkin. Pelunturan pengekal lignin pula digunakan untuk pulpa mekanik dan kemimekanik iaitu pulpa yang dihasilkan dengan sedikit atau tiada penyingkiran lignin. Ia hanya menyingkirkan kromofor-kromofor pada lignin yang menyebabkan pulpa menjadi gelap. Bahan kimia yang digunakan hanya akan menukarkan struktur kromofor ke bentuk bukan struktur kromofor iaitu leukokromofor yang tidak menyerap cahaya tetapi tidak menyingkirkan lignin. Walaubagaimanapun, pelunturan ini tidak memberikan kesan kecerahan yang kekal. Leukokromofor merupakan suatu struktur yang berpotensi menjadi kromofor apabila pengoksidaan berlaku. Kehadiran oksigen dan pendedahan terhadap cahaya akan menyebabkan pewarnaan semula di mana ion-ion metalik tertentu akan bertukar menjadi kuning (Casey, 1981; Sjöström, 1993).

Bagi pulpa kimia, penyingkiran lignin dalam pelunturan boleh dianggap sebagai penerusan kepada proses pemulpaan. Biasanya tidak mungkin penyingkiran lignin kepada suatu tahap kecerahan yang memuaskan dalam proses pemulpaan. Hal ini adalah kerana hasil dan kekuatan pulpa akan menurun jika ia dimasak berlebihan. Maka residul lignin perlu disingkirkan melalui pelunturan (Casey, 1981). Proses pelunturan merupakan kesinambungan kepada proses pemulpaan dengan menyingkirkan residul lignin selepas proses pemulpaan untuk mencapai kecerahan yang diinginkan (Rushdan, 1999).

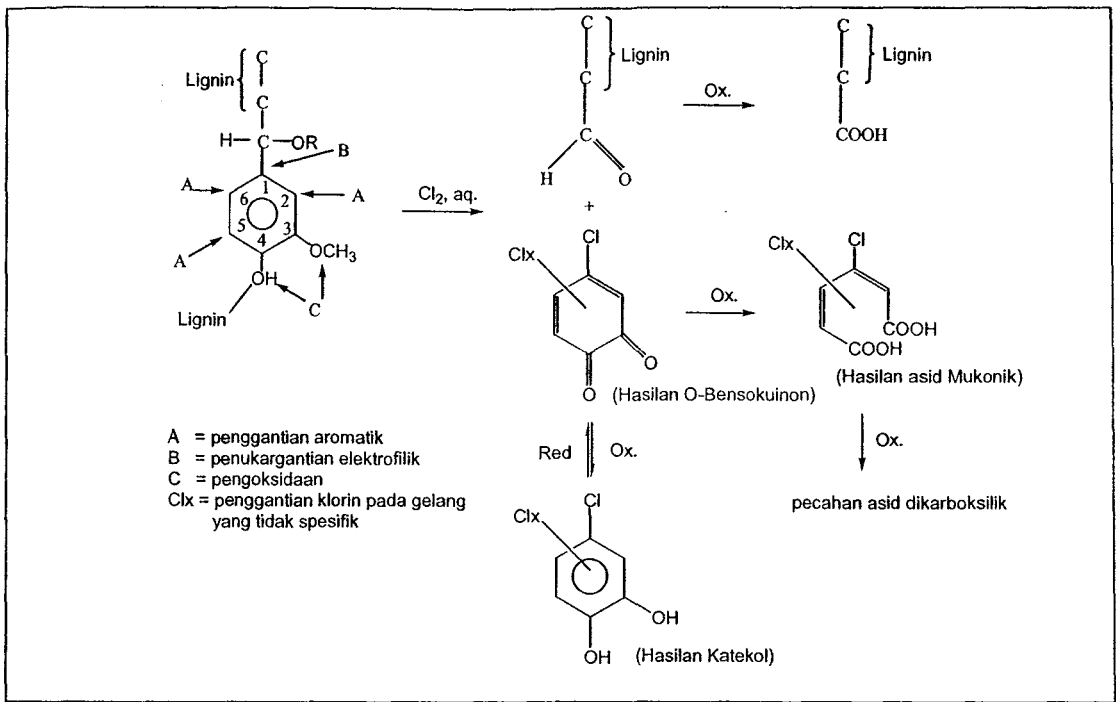
Penyingkiran residul lignin bagi pelunturan dalam keadaan yang bersesuaian (tidak berlebihan) dapat meningkatkan kekuatan kertas. Apabila lignin yang merupakan penghalang kepada pengikatan antara gentian disingkirkan, lebih banyak kumpulan hidroksil daripada karbohidrat akan terdedah pada permukaan gentian. Dengan ini, lebih banyak pengikatan hidrogen akan terbina di antara gentian-gentian bersebelahan. Selain itu, penyingkiran lignin juga dapat meningkatkan kebolehlenturan gentian dan menyebabkan gentian dapat tersusun

lebih rapat semasa pembentukan kertas dan hal ini juga akan meningkatkan kemungkinan pembentukan ikatan hidrogen pada gentian. Namun, adalah tidak dapat dielakkan bahawa pelunturan pulpa juga akan mengurangkan komposisi hemiselulosa dan akan menyebabkan pengembangan gentian menjadi berkurangan dan seterusnya kebolehan ikatan permukaan gentian dikurangkan. Selain itu, sekiranya keadaan pelunturan yang keterlaluan dilakukan, degradasi selulosa yang teruk akan berlaku maka kertas yang dihasilkan mempunyai sifat-sifat kekuatan yang rendah (Casey, 1981; Dence and Reeve, 1996).

2.3 Pelunturan Konvensional

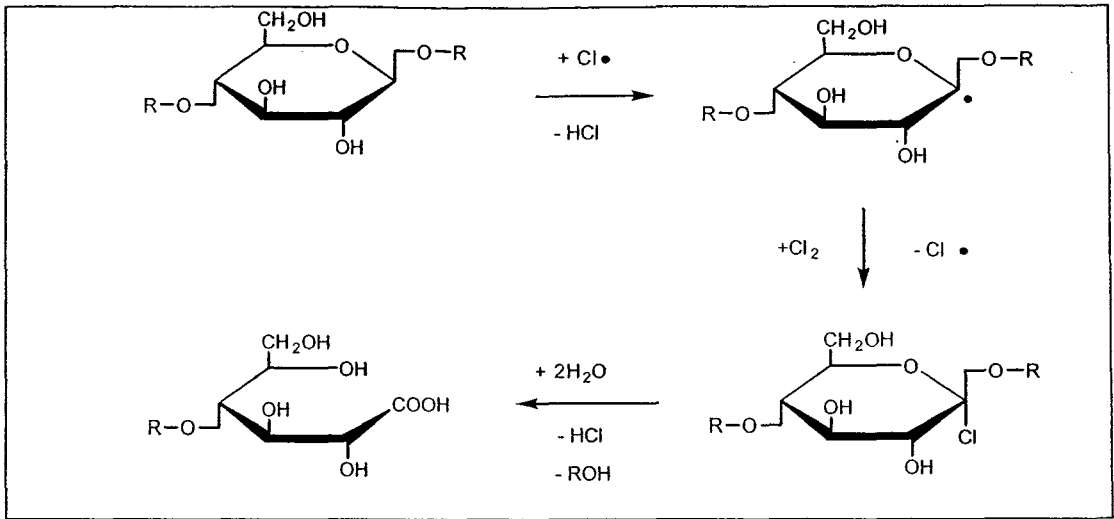
Pelunturan konvensional biasanya melibatkan penggunaan klorin dalam peringkat awal pelunturan. Penggunaan klorin (C) dalam proses pelunturan banyak dijalankan kerana memberikan hasil pelunturan yang amat baik dengan melarutkan kebanyakan lignin dalam pulpa tetapi hanya sedikit mempengaruhi sifat-sifat selulosa. Oleh itu, kekuatan kertas dapat dikekalkan supaya menghasilkan produk kertas yang diinginkan (Bettis, 1991).

Klorin bertindak balas dengan struktur lignin aromatik terutamanya melalui penukargantian dan pengoksidaan. Penukargantian pada C-1 mengakibatkan penyingkiran rantai sisi dan penyerpihan lignin. Pengoksidaan klorin menghasilkan pembelahan gelang aromatik secara meluas dan menjana struktur asid dikarboksilik tak tepu berjenis asid mukonik dalam polimer lignin (Rajah 2.2). Selain itu, pengklorinan menyebabkan ikatan glikosida dalam karbohidrat dibelah secara terus, contohnya selepas serangan radikal klorin pada C-1, kedudukan ini kemudiannya dioksidakan kepada kumpulan hujung asid aldonik yang lebih stabil (Rajah 2.3). Maka sifat-sifat selulosa dapat dikekalkan selepas proses pelunturan.



Rajah 2.2: Tindak balas klorin dengan contoh-contoh pecahan lignin (Dence and Reeve, 1996).

Dalam pelunturan konvensional, turutan CEH, CEDED, CEHDED atau CEHD masih luas digunakan. Biasanya tahap C adalah diikuti dengan pengekstrakan alkali (E) supaya penyingkiran lignin dapat berlaku dengan lebih berkesan. Turutan ini dapat menyingkirkan 75-90% residul lignin dalam pulpa kraft selepas pelunturan (Lierop *et al.*, 1987; Dence and Reeve, 1996). Selepas tahap C, kebanyakan residul lignin berklorin masih tertinggal dalam pulpa. Maka pengekstrakan alkali dijalankan selepas tahap C adalah berfungsi untuk mengekstrakkan komponen berwarna terlarut dan residul lignin berklorin yang dihasilkan dalam tahap C serta meneutralkan asid yang terbentuk. Maka dengan peneutralan alkali, kumpulan-kumpulan berasid seperti hasilan asid mukonik dan pecahan asid karboksilik daripada residul lignin dapat dikeluarkan daripada pulpa. Fenomena ini dapat meningkatkan keberkesanan peringkat pengoksidaan dalam turutan pelunturan seterusnya. Maka pulpa yang mempunyai kecerahan tinggi dapat dihasilkan (Parthasarathy, 1991; Smook, 1992; Sjöström, 1993).

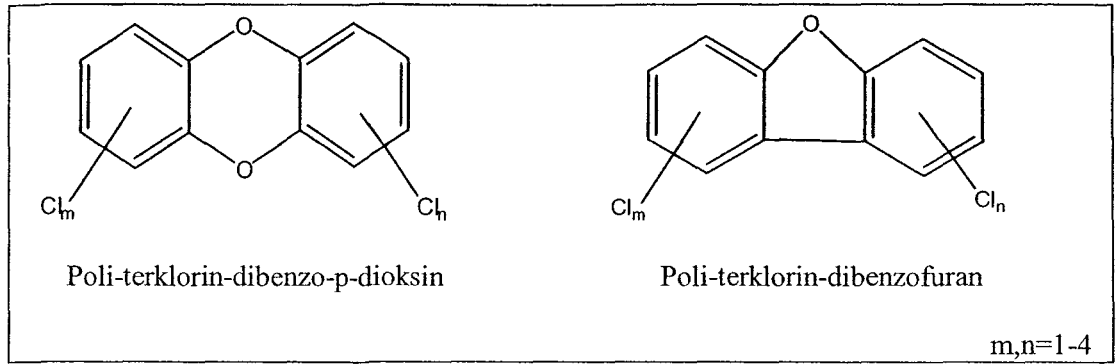


Rajah 2.3: Pembelahan ikatan glikosida di dalam selulosa sejurus selepas diserang oleh radikal klorin. R menandakan rantai selulosa (Sjöström, 1993).

2.3.1 Masalah Alam Sekitar

Untuk memperolehi kertas yang berkecerahan tinggi, pelunturan penyingkiran lignin biasanya dilakukan ke atas pulpa kimia. Namun, proses pelunturan konvensional yang digunakan biasanya membawa kesan negatif kepada alam sekitar. Pada tahun 1980-an, tahap C yang diamalkan dalam proses pelunturan telah dijumpai menghasilkan sebatian-sebatian organoklorin yang amat berbahaya (Berry *et al.*, 1989; Filipe *et al.*, 1989; Bettis, 1991; Smook, 1992; Dence and Reeve, 1996).

Lebih daripada 1000 jenis organoklorin didapati dalam sisa kumbahan kilang pelunturan klorin. Antara organoklorin yang paling berbahaya ialah dioksin dan furans. Kedua-dua bahan kimia ini boleh membentuk sebanyak 210 sebatian terklorin iaitu 75 isomer dioksin dan 135 isomer furan yang amat berbahaya. Mereka adalah sangat bertoksik dan bersifat karsinogenik (Smook, 1992; Oanh *et al.*, 1999). Dioksin boleh menyebabkan kanser, kecacatan bayi dalam kandungan, kerosakan sistem imun dan lain-lain masalah kesihatan yang boleh menyebabkan maut kepada manusia dan haiwan (Nelder, 1995).



Rajah 2.4: Struktur poli-terklorin-dibenzo-p-dioksin dan poli-terklorin-dibenzofuran.

Selain dioksin, kumpulan lignin berklorin terlarut (*dissolved chlorinated lignin*) yang dihasilkan dalam pelunturan konvensional juga merupakan salah satu pencemaran terhadap alam sekitar. Ia merupakan sebatian yang sukar diuraikan oleh bakteria. Amapun sebatian klorin organik yang terlarut dalam sisa kumbahan air kilang dianggarkan sebagai halogen organik terserap (*absorbable organic halogens, AOX*). Dalam proses pelunturan klorin, sebanyak tiga hingga lima kilogram AOX per tan pulpa di atas 50 kg discas organik per tan pulpa dihasilkan (Mohta *et al.*, 1998; Johnson, 1993a).

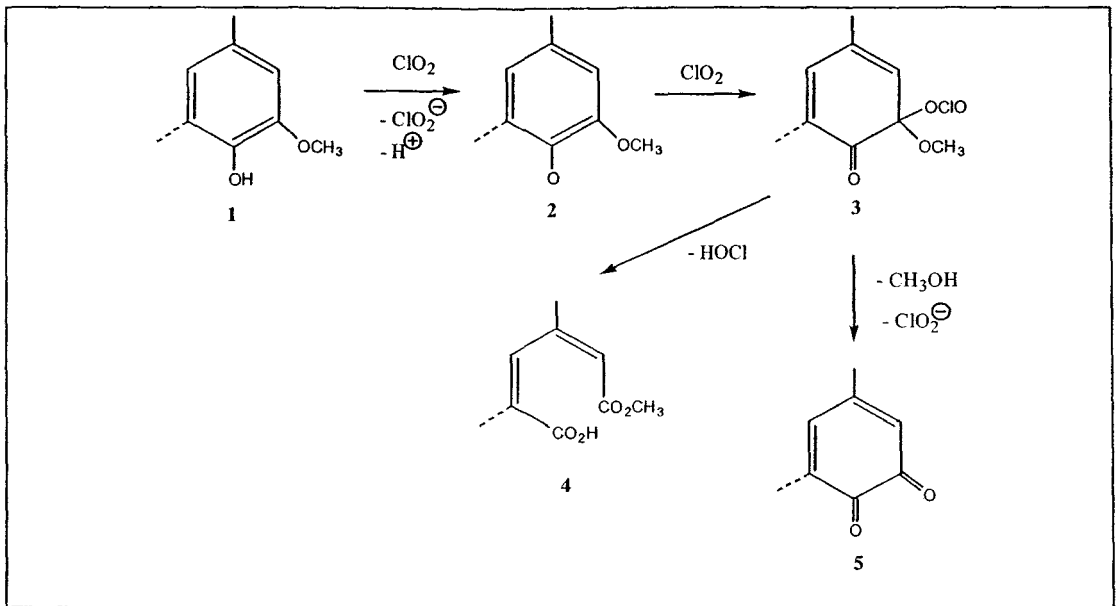
Demi mengurangkan pembentukan dan pengeluaran sebatian organoklorin ke dalam kawasan hidupan air serta mematuhi peraturan-peraturan yang semakin diketatkan dan tekanan yang besar daripada golongan pencinta alam, industri pulpa dan kertas telah menjalankan perubahan yang besar terhadap teknologi pemulpaan dan pelunturan. Di tapak pelunturan, penggantian unsur klorin dengan klorin dioksida telah dilakukan untuk mengurangkan penggunaan klorin dalam proses pelunturan. Terdapat banyak kajian telah dijalankan dan menunjukkan bahawa pencampuran klorin dengan klorin dioksida (C+D) dalam peratus 10-90% (D₁₀, D₁₅...D₉₀) atau penggantian klorin sepenuhnya dengan klorin dioksida dalam proses pelunturan dapat melindungi kelikatan selulosa (Dence and Annergren, 1979; Bowen *et al.*, 1990; Dillner *et al.*, 1990; Sherban, 1990). Rapson dan Strumila (1979) menyatakan bahawa penurunan kelikatan kayu keras dari 16.4 cP ke 8 cP apabila tahap C dijalankan tanpa klorin dioksida. Namun, penggantian 5% daripada caj

klorin dengan klorin dioksida dapat meningkatkan kelikatan selulosa sebanyak 10 cP bagi pulpa kraft kayu lembut dan kayu keras. Hal ini telah menunjukkan penambahan sedikit klorin dioksida dalam tahap C dapat melindungi kelikatan pulpa. Selain itu, penggantian klorin dengan klorin dioksida bukan saja mengurangkan AOX tetapi juga berlakunya perubahan terhadap pembentukan organoklorin semasa proses pelunturan. Menurut Solomon *et al.* (1994), dioksin dalam sisa kumbahan kilang telah dikurangkan ke tahap yang rendah atau pada bawah had pengesanan apabila penggantian klorin dioksida sepenuhnya digunakan dalam proses pelunturan. Jadi, pelunturan bebas unsur klorin (*Elementally Chlorine-Free, ECF*) telah diperkenalkan (Berry *et al.*, 1989; Johnson, 1993b; Neil, 1995; Nelson *et al.*, 1995; Jennifer *et al.*, 1995; Pryke, 1997) dan permintaan terhadap pulpa ECF juga semakin meningkat di pasaran dunia (Pryke, 1987; Johnson, 1993b).

2.4 Pelunturan Bebas Unsur Klorin (ECF)

Pulpa ECF didefinisikan sebagai pulpa terluntur yang dihasilkan dengan penggantian gas klorin dengan klorin dioksida (D) pada tahap pelunturan pertama. Pulpa yang dilunturkan dengan hipoklorit, asid hipoklorus, oksigen, peroksida atau hidrosulfit juga dikenali sebagai pulpa ECF. Biasanya kaedah yang digunakan untuk mengurangkan penggunaan klorin dalam pelunturan pulpa adalah melalui: a) proses delignifikasi lanjutan samada dengan memperbaiki delignifikasi semasa proses pemulpaan atau penambahan delignifikasi oksigen sebelum proses pelunturan, b) penggantian sebahagian atau sepenuhnya klorin dengan bahan kimia yang lain seperti klorin dioksida (Heimbürger *et al.*, 1988; Pryke, 1989).

Klorin dioksida merupakan agen pengoksidaan yang kuat dan menyerang gelang aromatik berkumpulan hidroksil fenolik bebas yang terdapat dengan banyaknya dalam residul lignin pulpa kraft (Sjöström, 1993; Nelson, 1998). Mekanisme yang berlaku dalam klorin dioksida dapat dilihat melalui Rajah 2.5 di muka surat sebelah.



Rajah 2.5: Lignin-lignin baki yang bertindak balas dengan klorin dioksida. Struktur asid fenolik bebas (1) membawa kepada pembentukan radikal (2) dan seterusnya dioksidakan kepada perantaraan (3). Ia akan mengalami pembelahan kepada struktur asid mukonik (4) atau ditukarkan kepada struktur o-kuinon (5) (Sjöström, 1993).

Walaupun klorin dioksida merupakan agen pelunturan yang mahal tetapi ia mampu mengoksidakan kandungan lignin sebanyak tiga kali ganda berbanding dengan penggunaan klorin. Oleh itu, ia tidak memberikan perbelanjaan besar seperti yang dijangkakan. Selain itu, terdapat banyak kajian yang menunjukkan bahawa penggantian klorin dioksida dalam proses pelunturan dapat menghapuskan pembentukan 2,3,7,8-TCDD dan 2,3,7,8-TCDF yang berbahaya terhadap alam sekitar (Berry *et al.*, 1989; Filipe *et al.*, 1989; Bowen *et al.*, 1990; Terry, 1991; Pryke *et al.*, 1995; Renberg, 1995; Pryke, 1997). Di samping itu, penggantian klorin dengan klorin dioksida dalam turutan pelunturan juga dapat mengurangkan penggunaan sodium hidroksida dalam pengekstrakan alkali yang berikutnya (Bettis, 1991).

Kadar delignifikasi yang paling baik berlaku apabila penggantian klorin dioksida sebanyak 50% dalam tahap C pertama pelunturan. Namun, penggantian sebanyak 100% klorin dioksida dalam tahap pertama pelunturan (tahap D) memberikan keberkesanan yang rendah terhadap kecerahan pulpa kerana didapati masih mempunyai kandungan lignin yang banyak dalam pulpa selepas tahap DE. Pada suhu 10-50°C, klorin dioksida bertindak balas dengan

lebih lambat jika dibandingkan dengan tindak balas klorin atau pencampuran klorin dan klorin dioksida. Dengan ini dapat disimpulkan bahawa kadar delignifikasi klorin dioksida adalah lebih rendah daripada klorin atau pencampuran klorin dan klorin dioksida (Reeve and Weishar, 1991). Selain itu, walaupun penggantian klorin dioksida dalam proses pelunturan dapat menghapuskan pembentukan 2,3,7,8-TCDD dan 2,3,7,8-TCDF yang berbahaya tetapi masih dapat mengesan amaun yang kecil organoklorin lain dalam sisa kumbahan kilang. Ketoksinan yang rendah dalam sisa kumbahan kilang merupakan suatu tujuan yang amat penting bagi industri pulpa dan kertas dalam jangka masa yang panjang supaya keseimbangan alam sekitar dapat dipelihara (Albert, 1996). Oleh itu, pelunturan bebas klorin sepenuhnya (TCF) telah diperkenalkan.

2.5 Pelunturan Bebas Klorin Sepenuhnya (TCF)

Pada awal tahun 1990-an, aktiviti masyarakat yang semakin mengambil berat terhadap pencemaran alam sekitar dari kilang pulpa dan kertas telah merangsangkan perkembangan turutan pelunturan yang tidak melibatkan penggunaan gas klorin, termasuk klorin dioksida, hipoklorit. Agen-agen pelunturan seperti oksigen, ozon, hidrogen peroksida, enzim dan perasid yang bebas daripada klorin telah digunakan untuk menghasilkan pulpa kimia terluntur iaitu dikenali sebagai pelunturan bebas klorin sepenuhnya, TCF (*Totally Chlorine Free*). Pelunturan ini lebih mesra alam daripada pelunturan ECF kerana sisa kumbahan air yang dihasilkan tidak mengandungi sebarang sebatian terklorin yang bertoksik (Johnson, 1993b).

Antara sifat-sifat yang utama dalam suatu proses TCF adalah seperti berikut (Johnson, 1993b):

- i. delignifikasi lanjutan dalam proses pemulpaan
- ii. delignifikasi oksigen
- iii. delignifikasi ozon
- iv. pengolahan enzim

- v. pelunturan dengan penyantuman daripada oksigen, ozon, peroksida, alkali dan pengekstrakan yang diperlukan mengikut keadaan
- vi. meningkatkan pembasuhan dan pengawalan sepanjang proses

Delignifikasi lanjutan dalam proses pemulpaan dapat menyingkirkan 35-40% lebih banyak lignin berbanding dengan pemulpaan konvensional. Dengan ini, kandungan residul lignin dapat dikurangkan sebelum disalurkan ke tapak pelunturan dan berupaya meningkatkan keberkesanan proses TCF. Oleh itu, kandungan pemelarutan lignin dalam sisa kumbahan di tapak pelunturan dapat dikurangkan. Di samping itu, pulpa yang dihasilkan dengan delignifikasi lanjutan dalam proses pemulpaan mempunyai nombor Kappa yang kurang daripada 20 terutamanya bagi pulpa kayu lembut. Keadaan ini memberi manfaat kepada kayu lembut agar proses TCF dapat dilakukan kerana kayu lembut tak terluntur biasanya mempunyai nombor Kappa yang agak tinggi (20-30) dan proses TCF pula mempunyai kepilihan yang rendah. Maka sekiranya tanpa delignifikasi lanjutan, adalah agak sukar bagi kayu lembut dilunturkan dengan proses TCF.

Terdapat banyak kajian telah dijalankan dengan penggunaan proses TCF terhadap pulpa sulfit alkali, kraft, soda dan soda-AQ bagi kayu keras, kayu lembut dan bukan kayu seperti jerami, jerami gandum, hempas tebu, EFB dan sebagainya (Mokfienski and Braz, 1994; Sixta *et al.*, 1994; Nelson *et al.*, 1996; Teder and Sjöström, 1996; David *et al.*, 1997; Roncero *et al.*, 2002; Khristova *et al.*, 2002, 2005; Dapia *et al.*, 2003; Gellerstedt and Waleed, 2003; Leh *et al.*, 2004). Menurut Khristova *et al.* (2005) yang menyatakan bahawa proses TCF terhadap pulpa hempas tebu dapat menghasilkan pulpa yang mencapai kecerahan 76.9% ISO yang sesuai dijadikan kertas penulisan dan pencetakan.

2.6 Delignifikasi Oksigen

Oksigen telah lama digunakan dalam pelbagai kegunaan industri dan kesan pelunturannya terhadap kapas telah diketahui sejak berzaman dahulu. Walaubagaimanapun, oksigen hanya diperkenalkan dalam teknologi pelunturan pulpa pada tahun 1970-an (Sjöström, 1993).

Ciri oksigen yang boleh diperbaharui dan senang diperolehi telah mendorong penggunaannya dalam proses pelunturan ECF dan TCF. Delignifikasi oksigen tidak dikenali sebagai suatu tahap pelunturan seperti tahap C, D atau E kerana ia hanya dijalankan sebagai pra-rawatan bagi pelunturan konvensional yang melanjutkan proses delignifikasi. Delignifikasi oksigen biasanya dilakukan untuk menyingkirkan sebanyak 50% kandungan lignin dalam pulpa tak terluntur sebelum proses pelunturan dengan klorin dan/atau klorin dioksida. Dengan ini, delignifikasi oksigen dapat mengurangkan penggunaan bahan kimia pelunturan dalam peringkat pelunturan yang seterusnya seperti pengurangan klorin dan alkali dalam pengekstrakan alkali atau membenarkan pelunturan penuh dalam tiga tahap sahaja (Lierop *et al.*, 1986). Pengurangan klorin dalam peringkat pelunturan dapat mengurangkan pembentukan dioksin (Bettis, 1991). Di samping itu, delignifikasi oksigen dalam proses pelunturan ECF dan TCF juga dapat mengurangkan sebatian organoklorin, COD dan BOD dalam sisa kumbahan kilang (Jamieson *et al.*, 1971; McDonough, 1983, 1995; Idner, 1988; Dence and Reeve, 1996).

2.6.1 Perkembangan Delignifikasi Oksigen

Delignifikasi oksigen mula diberikan tumpuan yang sepenuhnya pada musim panas 1968 kerana dapat mengurangkan kesan pencemaran sekitar dan mempertingkatkan operasi ekonomi penghasilan pulpa kraft. Pada awal tahun 1970-an, pelunturan oksigen telah dikomersilkan. Sebuah tapak pelunturan oksigen yang pertama telah didirikan di Enstra, Afrika Selatan pada tahun 1970.

Walaupun bagaimanapun, degradasi karbohidrat yang teruk serta penurunan kekuatan pulpa dalam delignifikasi oksigen telah dilaporkan. Demi menangani masalah ini, Robert *et al.* (1963) telah menjalankan penyelidikan dan mendapati bahawa kekuatan pulpa dapat dikekalkan dengan penambahan garam magnesium dalam delignifikasi oksigen. Sebatian magnesium membantut depolimerisasi karbohidrat dengan menyahaktifkan pemangkinan logam peralihan yang hadir dalam pulpa seperti besi, mangan dan kuprum. Logam-logam

peralihan ini akan menjanakan spesies radikal yang merosakkan karbohidrat dalam pulpa. Magnesium membentuk suatu kompleks yang stabil dengan logam peralihan (Gilbert *et al.*, 1973; Dence and Reeve, 1996).

Sejak masalah tersebut telah ditangani, banyak penyelidikan terhadap delignifikasi oksigen telah dijalankan bagi mempertingkatkan lagi keberkesanannya pada tahun 1970-an. Faktor-faktor seperti konsistensi, suhu, masa dan caj alkali yang mempengaruhi kadar delignifikasi oksigen bagi pulpa soda, pulpa soda-AQ dan pulpa kraft (southern pine, kayu lembut, "Douglas fir chips" dan "eastern black spruce chips") telah banyak dikaji (Chang *et al.*, 1973; Thompson and Corbett, 1976; Jarrehult and Samuelson, 1978; Abson and Volker, 1979; Andrews and Yethon, 1979; Evans *et al.*, 1979; Olm and Teder, 1979).

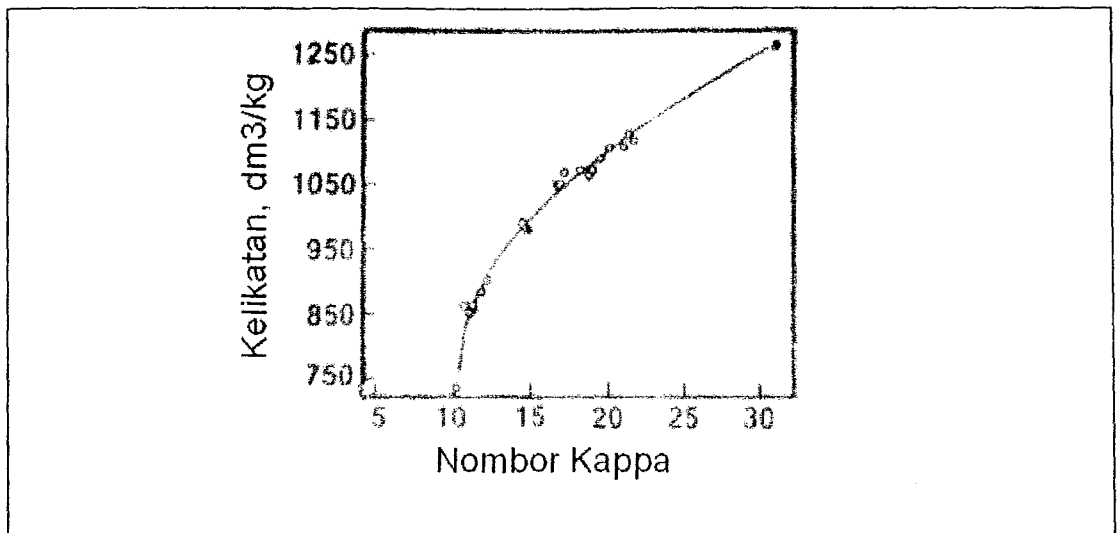
Di samping itu, modal dan kos operasi yang tinggi bagi konsistensi tinggi (22-30%) dalam delignifikasi oksigen telah mendorong perkembangan proses berkonsistensi rendah dan sederhana pada tahun 1980-an (Kirk *et al.*, 1978; Elton *et al.*, 1980; Nasman and Annergren, 1980; Hsu and Hsieh, 1985). Perbandingan antara konsistensi rendah (2-8%) dan sederhana (8-16%) bagi delignifikasi oksigen dari aspek teknikal dan ekonomi, didapati bahawa konsistensi sederhana adalah lebih berkesan maka ia mula dikomersilkan (Akim, 1981). Namun, penyelidikan terhadap konsistensi yang amat rendah (0.2-0.3%) juga dijalankan (Jarrehult and Samuelson, 1978; Olm and Teder, 1979; Hsu and Hsieh, 1987). Didapati bahawa gentian dapat diselerakkan dengan lebih seragam dalam fasa cecair bagi pulpa yang berkonsistensi amat rendah (Hsu and Hsieh, 1987).

Selain itu, delignifikasi oksigen sebelum tahap pertama pelunturan konvensional telah meningkatkan keberkesanan proses pelunturan berbanding pelunturan konvensional tanpa delignifikasi oksigen dengan menghasilkan pulpa yang mempunyai nombor Kappa yang rendah dan kecerahan yang tinggi. Ini adalah disebabkan penambahan delignifikasi oksigen sebelum tahap pertama pelunturan dapat mengurangkan kandungan lignin sebanyak 40-50%

bagi pulpa kraft dan pulpa sulfid (kayu keras dan kayu lembut) (Nasman *et al.*, 1980; Linbald *et al.*, 1981; Lindström *et al.*, 1981; Malinen and Välttilä, 1982; Berry and Fleming, 1985; Lierop *et al.*, 1985). Oleh itu, banyak kajian terhadap delignifikasi oksigen dalam turutan pelunturan telah dijalankan.

Pada awal tahun 1990-an, atas sebab kebimbangan dan kesedaran tentang pembentukan sebatian organik terklorin semasa pelunturan klorin, oleh itu ECF dan TCF telah diperkenalkan. Satu tinjauan terhadap delignifikasi oksigen telah dijalankan pada tahun 1996 menunjukkan insentif perkembangan teknologi ini pada masa depan disebabkan pengurangan AOX, COD dan BOD dalam sisa kumbahan kilang yang memenuhi permintaan untuk pulpa ECF dan TCF (Tran, 2004). Proses delignifikasi oksigen dalam sebuah kilang dapat mengurangkan sebanyak 50% COD dan 25-50% BOD dalam sisa kumbahan kilang tersebut. Di samping itu, delignifikasi oksigen juga dapat menjimatkan kos penggunaan bahan kimia sebanyak 25% (Hsu and Hsieh, 1987).

Namun begitu, delignifikasi oksigen menunjukkan satu kelemahan, iaitu kepilihannya adalah rendah jika dibandingkan dengan pelunturan klorin. Kepilihan bermaksud nisbah kadar delignifikasi terhadap kadar degradasi karbohidrat. Ia menentukan darjah delignifikasi yang boleh dicapai dengan tidak menjejaskan kekuatan pulpa. Ia juga boleh dikira berdasarkan formula seperti berikut: perubahan nombor Kappa sebelum dan selepas pelunturan dibahagikan dengan perubahan kelikatan pulpa sebelum dan selepas pelunturan. Delignifikasi oksigen hanya dapat menyingkirkan lebih kurang 50% kandungan lignin dalam pulpa sebelum degradasi karbohidrat yang teruk berlaku seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.6.



Rajah 2.6: Lengkungan kepilihan bagi pulpa kraft delignifikasi oksigen tanpa pra-rawatan (Fossum and Marklund, 1988).

Dengan ini, banyak teknik pemprosesan telah diperkembangkan demi meningkatkan kepilihan dan mengurangkan kehilangan kekuatan pulpa. Dengan 2-peringkat delignifikasi oksigen (OO), sebanyak 55-60% kadar delignifikasi dapat dicapai bagi pulpa kraft kayu lembut. Selain itu, suatu rawatan antara 2-peringkat delignifikasi oksigen dengan penggunaan agen pengaktifan seperti nitrogen dioksida, ozon dan peroksiasid juga dijalankan. Cara ini didapati dapat meningkatkan kadar delignifikasi jika dibandingkan dengan 2-peringkat delignifikasi oksigen secara terus (Wizani *et al.*, 1992; Andtbacka and Tibbling, 1994; Liebergott, 1994; Allison and McGrouther, 1995; Iribane and Shroeder, 1995; Pikka *et al.*, 1996; Li *et al.*, 1996; Bokström and Nordén, 1998). Penggunaan pra-rawatan enzim, peroksimonosulfat, perasid dan nitrogen dioksida bagi pulpa kraft kayu lembut juga telah dikaji demi mempertingkatkan kepilihan delignifikasi oksigen (Springer and McSweeney, 1993; Kim and Robert, 1994; Samuelson and Ojteg, 1994; Germer, 1995; Liebergott, 1996; Yan, 1999).

Pada abad ke-21 pula, banyak kajian terhadap delignifikasi oksigen telah dijalankan untuk menghasilkan pulpa terluntur (kappa nombor <16) daripada pulpa kraft pokok pain (kappa nombor asal 68) atau pulpa kraft kayu keras (Zou *et al.*, 2000; Tran, 2000, 2004; Anette and

Magnus, 2003; Nenkova *et al.*, 2003; Bouchard *et al.*, 2005; Danielewicz and Lusarska, 2006). Di samping itu, pembekalan kayu balak semakin berkurangan serta peningkatan harga kayu balak telah mendorong penggunaan gentian bukan kayu dalam industri pembuatan kertas. Pelbagai gentian bukan kayu seperti EFB, hempas tebu, batang bunga matahari, buluh, kenaf dan lain-lain lagi telah digunakan untuk menghasilkan pulpa (Tanaka *et al.*, 2004; Leh *et al.*, 2004; Khristova *et al.*, 2005). Kajian-kajian tersebut telah menunjukkan bahawa delignifikasi oksigen yang dijalankan dapat menurunkan nombor Kappa dan meningkatkan kecerahan kertas dengan jayanya.

Walaupun banyak penyelidikan telah dijalankan dengan tujuan untuk menyekat degradasi karbohidrat dan memahami mekanisme kimia bagi delignifikasi oksigen (Ericsson *et al.*, 1971; Gierer and Imsgard, 1977; Gierer, 1986; Ljunggren, 1986, 1990; Ek *et al.*, 1989; Gierer *et al.*, 1992, 1993; Yasumoto *et al.*, 1996; Yokoyama *et al.*, 1996, 1998, 1999a,b) tetapi kelemahan delignifikasi oksigen (kadar delignifikasi tidak melebihi 50%) belum ditangani dengan sepenuhnya. Oleh itu, sifat-sifat spesies reaktif oksigen, perubahan yang berlaku dalam gentian karbohidrat, pengetahuan mengenai struktur dan kereaktifan residul lignin semasa delignifikasi oksigen telah banyak dikaji kebelakangan ini (Argyropoulos and Liu, 2000; De Souza *et al.*, 2002; Argyropoulos, 2003; Yokoyama *et al.*, 2005).

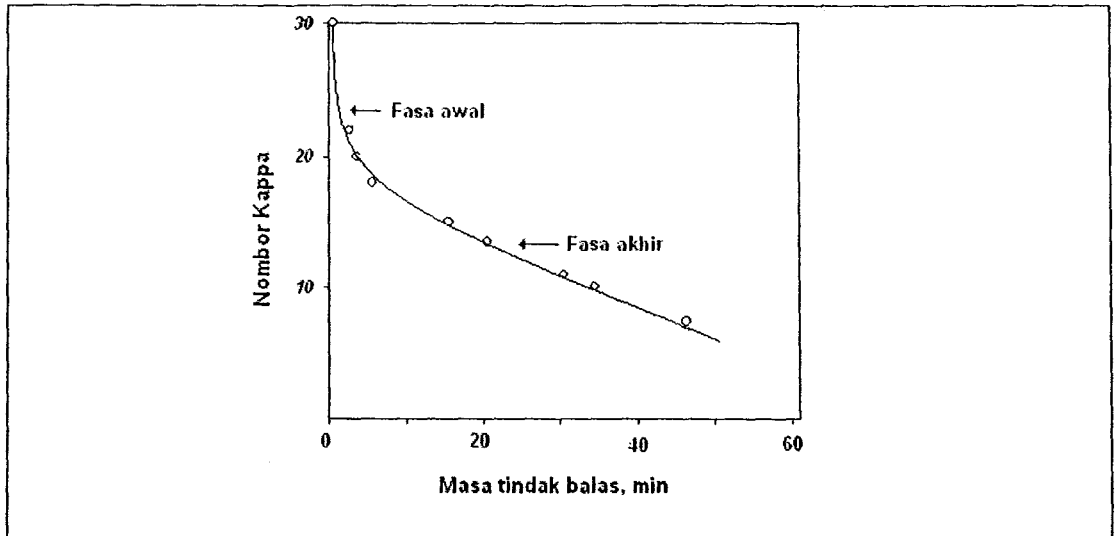
2.6.2 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Delignifikasi Oksigen

Antara faktor-faktor yang mempengaruhi delignifikasi oksigen adalah terdiri daripada suhu tindak balas, masa, konsistensi pulpa, medium operasi dan tekanan oksigen yang digunakan.

2.6.2.1 Masa dan Suhu Tindak Balas

Semasa proses delignifikasi, jumlah masa yang diperlukan dikira bermula ketika suhu maksimum dicapai sehingga tindak balas tamat. Pada caj alkali yang ditetapkan, pengurangan nombor Kappa terhadap masa tindak balas dibahagikan kepada dua fasa: fasa awal merupakan proses yang berlaku pada kadar yang cepat dan fasa akhir merupakan tindak

balas dengan kadar yang lambat selepas suatu titik peralihan yang wujud di antara kedua-dua fasa tersebut (Rajah 2.7). Namun, apabila masa tindak balas berlebihan dilakukan, penurunan nombor Kappa akan diberhentikan apabila kehabisan caj alkali. Jika caj alkali yang cukup dalam sepanjang tindak balas, nombor Kappa akan diturunkan sehingga tahap infiniti (Olm and Teder, 1979; McDonough, 1983, 1989).



Rajah 2.7: Nombor Kappa bagi delignifikasi oksigen pada 110°C, 0.02 mol NaOH, 0.98 MPa tekanan oksigen (Olm and Teder, 1979).

Di samping itu, suhu tindak balas juga memainkan peranan yang penting dalam proses delignifikasi oksigen. Secara amnya, kadar tindak balas oksigen amat bergantung kepada suhu tindak balas. Suhu yang semakin meningkat akan menambahkan kadar tindak balas kimia dari segi teori kinetik. Teori kinetik ini dihubungkan dengan persamaan Arrhenius seperti berikut:

$$k = A \cdot \exp(-E_A / RT)$$

di mana, k = pemalar kadar tindak balas

A = pemalar perkadaran

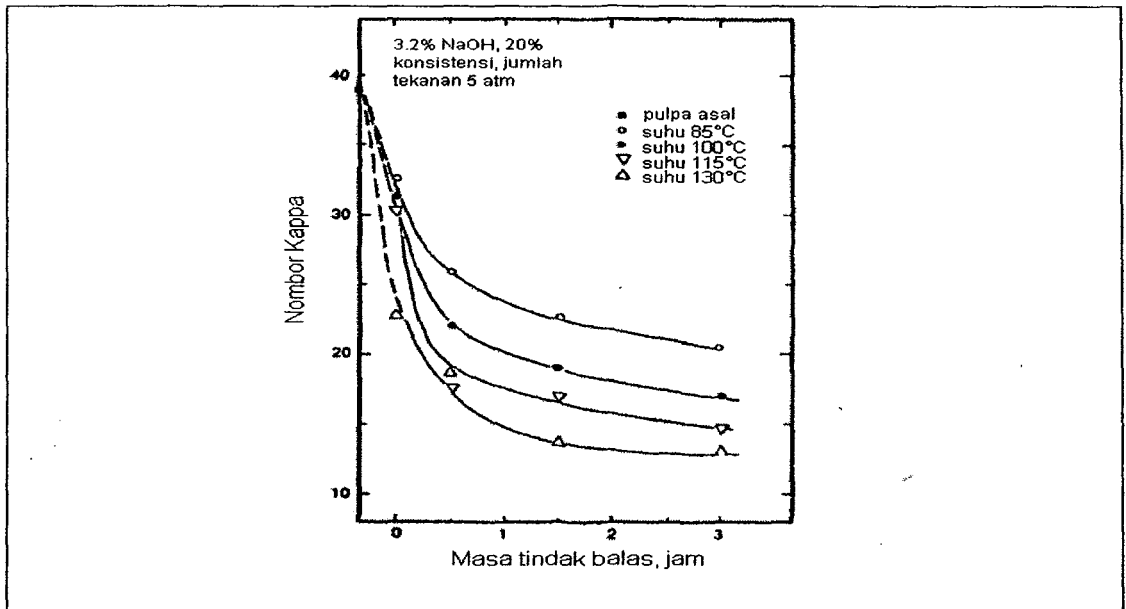
E_A = tenaga pengaktifan

R = pemalar gas

T = suhu

Tenaga pengaktifan dalam persamaan ini yang diperlukan dijangka 10kJ/mol untuk fasa awal dan 45kJ/mol untuk fasa akhir. Kadar suatu tindak balas kimia akan menjadi 2 kali ganda dengan kenaikan setiap 10°C (Olm and Teder, 1979).

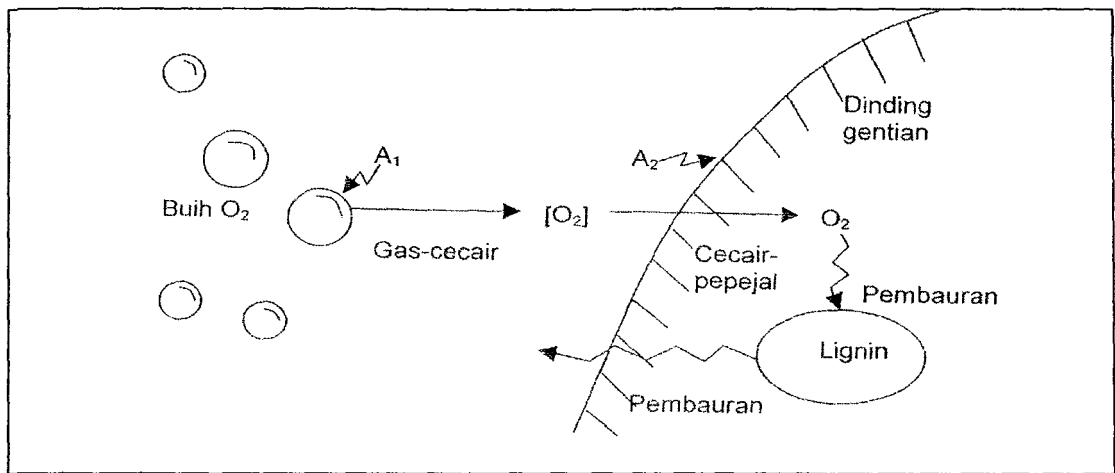
Biasanya delignifikasi oksigen dijalankan pada suhu dalam lingkungan 90-130°C. Menurut McDonough (1989), delignifikasi oksigen dipercepatkan dengan peningkatan suhu tindak balas. Hal ini dapat dilihat melalui nombor Kappa yang diperolehi pada suhu 130°C adalah lebih rendah berbanding nombor Kappa yang diperolehi pada suhu 85°C (Rajah 2.8).



Rajah 2.8: Kesan suhu terhadap kadar delignifikasi oksigen (McDonough, 1989).

2.6.2.2 Konsistensi Pulpa

Menurut Hsu dan Hsieh (1987), pemindahan jisim semasa delignifikasi oksigen adalah sangat penting. Delignifikasi oksigen merupakan suatu sistem heterogenus yang terdiri daripada pepejal (gentian), cecair (air) dan gas (oksigen) serta bergantung kepada kadar pemindahan oksigen yang akan menghadkan kadar keseluruhan proses. Oksigen mesti dipindahkan daripada gas kepada fasa cecair dan seterusnya daripada cecair kepada fasa pepejal seperti ditunjukkan dalam Rajah 2.9.



Rajah 2.9: Pemindahan jisim dalam delignifikasi oksigen (Reeve, 1989).

Peningkatan kawasan pemindahan jisim A_1 dan A_2 hanya sebahagiannya berkesan. Ini adalah disebabkan (a) kelembapan semula jadi fenomena pembauran (*diffusion*) yang terlibat dan (b) keterlarutan oksigen yang rendah dalam media akueus (Reeve, 1989).

Rintangannya pemindahan jisim oksigen pada fasa gas adalah kurang nyata berbanding dengan fasa cecair kerana keterlarutan oksigen yang rendah dalam fasa cecair. Kebolehan pemindahan jisim oksigen kepada fasa pepejal juga menghadkan kadar tindak balas. Untuk mengatasi masalah ini, campuran pulpa-gas dikenakan oleh daya ricihan yang tinggi dalam konsistensi sederhana ini. Ini akan membolehkan oksigen disebarkan sebagai gelembung-gelembung udara yang kecil dalam ampai pulpa dan seterusnya dilarutkan serta bertindak balas (Agarwal *et al.*, 1999; Bouchard *et al.*, 2005).

Terdapat dua sistem konsistensi yang biasa digunakan dalam delignifikasi oksigen iaitu konsistensi tinggi (20-30%) dan konsistensi sederhana (10-15%) (Biermann, 1993). Keterlarutan oksigen yang rendah dalam air menyebabkan delignifikasi oksigen patut dijalankan dalam jumlah kuantiti air yang banyak supaya semua oksigen dapat dilarutkan untuk proses delignifikasi atau sebaliknya, menggunakan jumlah kuantiti air yang sedikit supaya dapat menyediakan suatu keadaan gas oksigen menggantikan oksigen yang terlarut.