

Delignifikasi Batang Sawit Nonproduktif secara Organosolv dengan Asam Formiat

Delignification of Nonproductive Palm Trunk by Organosolv Process with Formic Acid

Fatmayati*, Nur Asma Deli
Palm Oil Processing Department, Polytechnic of Kampar
Jl. Tengku Muhammad, Kampar 28463, Indonesia
*fatmayati80@gmail.com

Received: 12th April, 2017; 1st Revision: 19th June, 2017; 2nd Revision: 17th July, 2017; Accepted: 04th September, 2017

Abstrak

Batang sawit nonproduktif adalah salah satu biomassa lignoselulosa, sumber bioetanol generasi kedua. *Pretreatment* dibutuhkan untuk mendapatkan perbandingan selulosa cukup besar terhadap lignin yang kemudian dihidrolisis dan difermentasi untuk menghasilkan bioetanol. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari proses delignifikasi batang sawit nonproduktif untuk mengurangi atau menghilangkan kandungan lignin sehingga perbandingan selulosa terhadap lignin cukup besar dan mendapatkan kondisi waktu reaksi terbaik pada proses delignifikasi batang sawit nonproduktif menggunakan pelarut asam formiat. Pelaksanaan penelitian terdiri dari tiga tahapan, yaitu karakterisasi batang sawit nonproduktif sebagai bahan baku, proses delignifikasi batang sawit nonproduktif dan tahap karakterisasi *pulp* hasil delignifikasi. Berdasarkan hasil penelitian, didapatkan waktu reaksi delignifikasi terbaik pada penelitian ini yaitu 120 menit, dimana terjadi perolehan kadar lignin sebesar 8%. Pada waktu reaksi tersebut juga diperoleh kadar selulosa cukup maksimal yaitu 82,5%.

Kata kunci: asam formiat, batang sawit, delignifikasi, organosolv, *pretreatment* bioetanol

Abstract

Non-productive palm oil trunk is one of the lignocellulose biomass, second generation bioethanol source. Pretreatment is needed to obtain a considerable cellulose ratio of lignin which is then hydrolyzed and fermented to produce bioethanol. The purpose of this study was to study the process of delignification of non-productive palm oil trunk to reduce or eliminate the lignin content so that the cellulose to lignin ratio is large and obtain the best reaction time condition in the process of delignification of non-productive palm oil trunk using formic acid solvent. The research implementation consists of three stages. There are the characterization of non-productive palm oil trunk as raw material, the process of delignification of non-productive palm oil trunk and pulp characterization stage of a delignification result. Based on the result of the research, the best delignification reaction time in this research is 120 minutes, where the lignin content is 8%. At the time of the reaction also obtained a maximum cellulose content of 82.5%.

Keywords: delignification, formic acid, organosolv, palm oil trunks, pretreatment bioethanol

PENDAHULUAN

Pemerintah Indonesia melalui PP RI No. 5 Tahun 2006 telah mengatur tentang pentingnya pengembangan sumber energi alternatif sebagai jaminan keamanan ketersediaan energi dalam negeri. Peraturan tersebut juga didukung dengan Peraturan Menteri ESDM No. 25 Tahun 2013 tentang Penyediaan dan Pemanfaatan Bahan Bakar Nabati (BBN/*Biofuel*) sebagai bahan bakar lain. Salah satu bahan bakar nabati yang sedang dikembangkan adalah bioetanol. Bioetanol telah banyak dimanfaatkan sebagai bahan kimia dan memiliki potensi pemanfaatan cukup besar sebagai pengganti produk turunan minyak bumi seperti bensin.

Besarnya nilai komposisi holoselulosa pada batang sawit membuat batang sawit sangat berpotensi sebagai bahan baku bioetanol. Diperlukan proses hidrolisis pada selulosa dan/atau hemiselulosa batang sawit supaya menghasilkan kadar monosakarida maksimal untuk kemudian dikonversi menjadi bioetanol (Yamada *et al.*, 2010). Sebelum dilakukan proses hidrolisis, perlu dilakukan optimalisasi teknologi proses produksi pendahuluan (*pretreatment*) berupa proses delignifikasi lignoselulosa batang sawit untuk meningkatkan perolehan bioetanol (Yuanisa, Ulum, & Wardani, 2015).

Proses teknologi konversi biomassa lignoselulosa menjadi bioetanol memiliki kendala utama pada tahap awal proses produksi bioetanol yaitu

pada tahap delignifikasi (Hidayat, 2013). Pada tahap tersebut sangat menentukan kualitas dan kuantitas bioetanol yang dihasilkan. Proses *pretreatment* pada delignifikasi dapat meningkatkan hasil gula yang diperoleh. Gula yang diperoleh tanpa proses *pretreatment* kurang dari 20%, sedangkan dengan proses *pretreatment* dapat meningkat menjadi 90% dibandingkan hasil teoritis (Hamelinck, Van Hooijdonk, & Faaij, 2005).

Banyaknya jenis bahan baku lignoselulosa, menyebabkan beragam pula metode *pretreatment* tahap delignifikasi yang diperlukan. Proses delignifikasi batang sawit nonproduktif belum banyak diteliti sehingga belum dapat disimpulkan delignifikator yang dapat menghasilkan penurunan kadar lignin cukup besar di dalam batang sawit nonproduktif. Sehingga diperlukan penelitian tentang delignifikasi batang sawit nonproduktif agar dapat menghasilkan bahan baku bioetanol dengan penurunan kadar lignin cukup besar sehingga bisa mengoptimalkan proses konversi batang sawit nonproduktif menjadi bioetanol.

Pada tahun 2008, Ligerio *et al.*, melakukan proses delignifikasi secara *organosolv* menggunakan pelarut asam formiat dan asam asetat untuk proses produksi *pulping* dari batang eukaliptus (Ligerio, Villaverde, de Vega, & Bao, 2008). Pelarut asam formiat merupakan asam organik yang dapat dijadikan cairan pemasak (media fraksionasi) untuk berbagai biomassa bukan kayu seperti batang gandum (Kham, Le Bigot, Delmas, & Avignon, 2005). Asam formiat memiliki keunggulan dibandingkan pelarut organik lainnya karena penggunaan pelarut asam formiat dapat dilakukan dengan proses tanpa atau menggunakan katalis, pada suhu dan tekanan rendah dengan harganya yang relatif murah.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bagian dalam batang sawit tua nonproduktif (umur batang sawit sekitar lebih dari 20 tahun) yang berada 1 meter dari bagian bawah batang sawit. Sebelum digunakan sebagai bahan baku, batang sawit dibersihkan agar diperoleh bagian dalamnya yang selanjutnya dirajang menggunakan mesin *cutter mill*. Larutan pemasak sekaligus sebagai pelarut menggunakan asam formiat *technical grade*. NaOH yang digunakan sebagai katalis adalah *pro analyst* dengan kadar 99% dari Merck. Bahan kimia untuk analisa kadar lignin dan selulosa yaitu asam sulfat *pro*

analyst dengan kemurnian 99% dari Merck. Pelaksanaan penelitian terdiri dari tiga tahap, yaitu karakterisasi batang sawit nonproduktif sebagai bahan baku, proses delignifikasi batang sawit nonproduktif dan tahap karakterisasi *pulp* hasil delignifikasi. Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Batang Sawit Nonproduktif

Sampai saat ini belum ada standar minimal kadar selulosa dan kadar lignin yang harus dimiliki oleh suatu biomassa yang akan dikonversi menjadi bioetanol. Namun, salah satu faktor penting dalam seleksi bahan biomassa lignoselulosa yang dapat dikonversi menjadi bioetanol adalah rasio yang cukup tinggi antara selulosa terhadap lignin (McKendry, 2002). Tetapi nilai rasio tersebut sampai sekarang belum ada ketetapanannya. Hasil karakterisasi batang sawit nonproduktif pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 1.

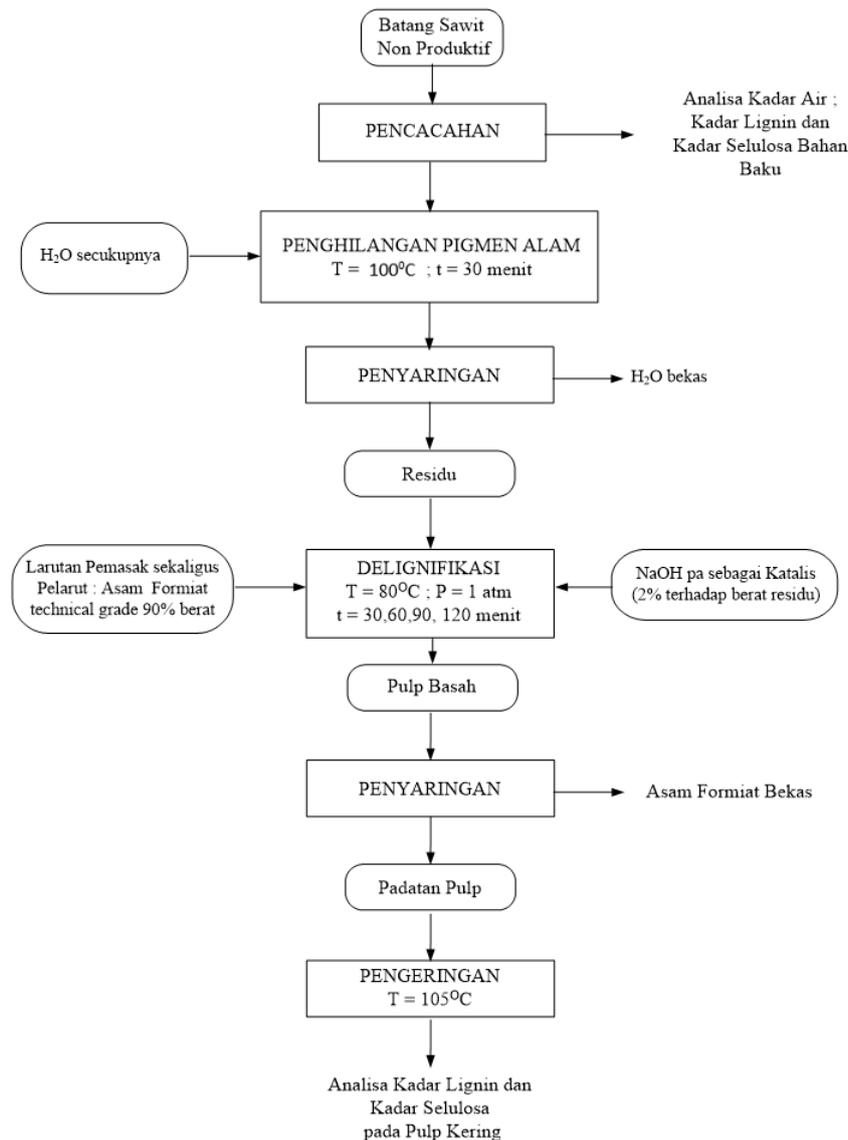
Tabel 1. Hasil analisa karakteristik batang sawit nonproduktif

Parameter	Ulangan 1	Ulangan 2	Nilai rata-rata
Kadar air (%)	9,84	9,78	9,80
Kadar selulosa (%)	63,02	62,75	62,88
Kadar lignin (%)	19,23	19,17	19,20

Dari Tabel 1 bisa dilihat bahwa perbandingan kadar selulosa terhadap kadar lignin pada batang sawit nonproduktif cukup besar yaitu sebesar 3,28. Nilai perbandingan ini cukup besar dibandingkan nilai perbandingan kadar selulosa terhadap kadar lignin pada batang jarak yaitu 42,99% terhadap 24,11% atau sebesar 1,78 (Vaithanomsat & Apiwatanapiwat, 2009). Sehingga bisa disimpulkan bahwa batang sawit nonproduktif sangat berpotensi sebagai bahan baku bioetanol.

Delignifikasi Batang Sawit Nonproduktif

Proses delignifikasi batang sawit nonproduktif diawali dengan tahap pencacahan bahan baku yaitu pemotongan batang sawit menjadi bentuk yang lebih kecil. Tahap selanjutnya yaitu perendaman bahan baku di dalam air pada suhu 100°C selama 30 menit. Tahapan perendaman



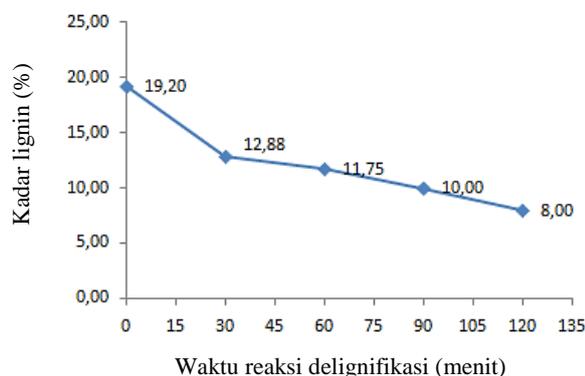
Gambar 1. Diagram alir penelitian

dalam air tersebut bertujuan untuk menghilangkan pigmen alam yang terdapat dalam limbah batang sawit nonproduktif sehingga akan memudahkan proses fraksinasi lignoselulosa selanjutnya (Eriningsih, Yulina, & Mutia, 2011). Pada tahapan delignifikasi, pelarut asam formiat dapat melarutkan lignin yang telah terpisah dari senyawa makromolekul lignin seperti lignoselulosa. Selama proses delignifikasi berlangsung, terjadi reaksi pemutusan ikatan makromolekul lignin/lignoselulosa. Reaksi pemutusan tersebut terjadi karena adanya ion H^+ yang berasal dari pelarut yang menyebabkan ikatan lignin lepas dari lignoselulosa dan menghasilkan fraksi lignin. Fraksi lignin ini kemudian larut dalam pelarut, menyebabkan lignin mudah dipisahkan dari bahan baku (Villaverde, Liger, & de Vega, 2010).

Hasil Delignifikasi Batang Sawit Nonproduktif Kadar Lignin Hasil Delignifikasi Batang Sawit Nonproduktif

Lignin merupakan suatu senyawa yang berfungsi sebagai pelindung selulosa dan hemiselulosa pada organisme yang masih hidup. Namun keberadaan lignin dapat mengganggu proses penguraian senyawa selulosa menjadi glukosa dan dapat mengganggu aktivitas enzim di dalam ragi pada proses konversi glukosa menjadi etanol (Wiratmaja, Bagus, Kusuma, & Winaya, 2011). Pada proses delignifikasi akan terjadi proses perombakan struktur lignoselulosa agar selulosa lebih mudah diakses pada proses konversi menjadi etanol. Pada proses delignifikasi terjadi proses pelarutan kandungan lignin sehingga memudahkan pemisahan lignin dengan serat dan akhirnya dapat menurunkan kadar lignin pada

bahan (Sumada, Erka Tamara, & Alqani, 2011). Hasil analisa kadar lignin dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik pengaruh variasi waktu reaksi delignifikasi terhadap kadar lignin batang sawit non-produktif

Pada Gambar 2 terlihat bahwa kadar lignin mengalami penurunan. Penurunan tersebut terjadi seiring penambahan waktu reaksi delignifikasi yang telah dilakukan. Perolehan kadar lignin paling kecil sebesar 8% pada waktu reaksi 120 menit. Semakin lama waktu reaksi terjadi, maka akan semakin lama pelarut asam formiat dalam mendegradasi lignoselulosa. Proses degradasi lignoselulosa oleh asam formiat dilakukan dengan keberadaan ion H^+ yang dapat memutuskan ikatan lignoselulosa di dalam makromolekul batang sawit nonproduktif.

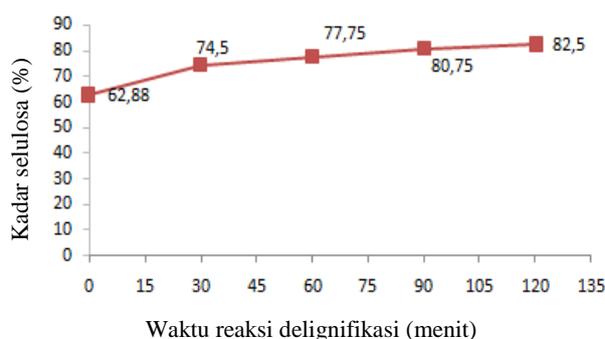
Dari hasil analisa ragam pada analisa statistik ($\alpha=0.05$) yang telah dilakukan, perlakuan peningkatan waktu reaksi delignifikasi batang sawit nonproduktif yang telah dilakukan memberikan pengaruh nyata terhadap penurunan kadar lignin *pulp* yang dihasilkan. Sedangkan berdasarkan hasil uji lanjut BNT ($\alpha=0.05$) pada analisa statistik yang telah dilakukan, faktor variasi waktu reaksi delignifikasi tersebut terhadap kadar lignin *pulp* yang dihasilkan saling berbeda nyata satu sama lain.

Keberadaan lignin pada bahan biomassa yang akan dikonversi menjadi bioetanol tidak akan dapat dihilangkan seluruhnya sehingga pada proses produksi bioetanol akan tetap terdapat lignin yang merupakan residu produk bioetanol. Kandungan lignin tidak harus dihilangkan secara keseluruhan karena keberadaan lignin dalam jumlah tidak banyak tidak akan mempengaruhi pada proses produksi bioetanol. Lignin perlu dikurangi kadarnya pada biomassa lignoselulosa untuk efisiensi produksi dan lignin sendiri juga memiliki beberapa manfaat (Singh, Shukla, Tiwari, & Srivastava, 2014). Lignin memiliki

manfaat diantaranya dapat digunakan pada bahan bakar kelas rendah yang memiliki sifat pembakaran langsung tetapi tingkatan bahan bakar tidak dapat ditingkatkan dengan penambahan minyak, gas atau bahan kimia lainnya. Air pada kondisi superkritik dapat digunakan sebagai pelarut polar lemah yang dapat melarutkan dan menghidrolisis lignin untuk meningkatkan *grade* bahan bakar kelas rendah tersebut (Fang *et al.*, 2008).

Kadar Selulosa Hasil Delignifikasi Batang Sawit Nonproduktif

Hasil analisa kadar selulosa bisa dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3, diketahui kadar selulosa mengalami peningkatan. Peningkatan terjadi seiring penambahan waktu reaksi delignifikasi yang telah dilakukan. Perolehan kadar selulosa paling besar sebesar 82,5% pada waktu reaksi 120 menit. Tetapi waktu reaksi terbaik delignifikasi pada penelitian ini yaitu pada waktu reaksi 90 menit. Hal ini karena peningkatan kadar selulosa setelah 90 menit tidak sebesar peningkatan kadar selulosa sebelum 90 menit. Menurut Hidayat (2013), peningkatan kadar selulosa terjadi karena semakin lamanya waktu kontak pelarut dengan struktur lignoselulosa di dalam bahan maka akan meningkatkan aksesibilitas selulosa, proses ekstraksi lignin yang dilakukan oleh pelarut asam formiat juga semakin lama terjadi.



Gambar 3. Pengaruh variasi waktu reaksi delignifikasi terhadap kadar selulosa batang sawit non-produktif

Dari hasil analisa ragam pada analisa statistik ($\alpha=0.05$) yang telah dilakukan, perlakuan peningkatan waktu reaksi delignifikasi batang sawit nonproduktif yang telah dilakukan memberikan pengaruh nyata terhadap peningkatan kadar selulosa *pulp* yang dihasilkan. Berdasarkan hasil uji lanjut BNT ($\alpha=0.05$) pada analisa statistik yang telah dilakukan, faktor variasi waktu reaksi delignifikasi tersebut terhadap kadar selulosa *pulp* yang dihasilkan saling berbeda nyata satu sama lain.

Peningkatan kadar selulosa pada penelitian ini masih belum maksimal jika dibandingkan peningkatan kadar selulosa yang telah dilakukan oleh Akanksha *et al.*, (2014). Hasil penelitian Akanksha *et al.*, (2014) tentang konversi biomassa lignoselulosa sorghum menggunakan *pretreatment* (proses delignifikasi) asam sulfat menghasilkan kadar selulosa yang mengalami peningkatan sebesar 43,37% pada kondisi optimum yang telah dilakukan. Salah satu penyebab tidak terjadinya peningkatan kadar selulosa yang cukup besar karena ukuran bahan baku yang belum kecil optimal sehingga luas kontak antara pelarut dengan serat di dalam batang sawit nonproduktif tidak maksimal terjadi. Hal tersebut menyebabkan pelarut menjadi lebih sulit untuk mendegradasi atau memutuskan ikatan lignoselulosa yang terjadi pada proses delignifikasi (Hidayat, 2013).

KESIMPULAN

Hasil yang diperoleh pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa batang sawit nonproduktif memiliki potensi sangat besar sebagai bahan baku bioetanol dan peningkatan waktu reaksi delignifikasi berpengaruh nyata terhadap penurunan kadar lignin serta peningkatan kadar selulosa batang sawit nonproduktif dimana waktu reaksi terbaik delignifikasibatang sawit nonproduktif menggunakan asam formiat sebagai pelarut pada penelitian ini yaitu 120 menit. Pada waktu reaksi tersebut dihasilkan perolehan kadar lignin sebesar 8% dan kadar selulosa sebesar 82,5%.

Daftar Pustaka

- Akanksha, K., Prasad, A., Sukumaran, R. K., Nampoothiri, M., Pandey, A., Rao, S. S., & Parameswaran, B. (2014). Dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of sorghum biomass for sugar recovery--a statistical approach. *Indian Journal of Experimental Biology*, 52(11), 1082–9. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25434103>
- Eriningsih, R., Yulina, R., & Mutia, T. (2011). Pembuatan karboksimetil selulosa dari limbah tongkol jagung untuk pengental pada proses pencapan tekstil producing of carboxymethyl cellulose from corn cobs. *Balai Besar Tekstil*, 26(2), 105–113.
- Fang, Z., Sato, T., Smith, R. L., Inomata, H., Arai, K., & Kozinski, J. A. (2008). Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. *Bioresource Technology*, 99(9), 3424–3430. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.008>
- Hamelinck, C. N., Van Hooijdonk, G., & Faaij, A. P. C. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, 28(4), 384–410. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.09.002>
- Hidayat, M. R. (2013). Bahan lignoselulosa dalam proses produksi bioetanol. *Biopropal Industri*, 4, 33–48.
- Kham, L., Le Bigot, Y., Delmas, M., & Avignon, G. (2005). Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acids and peroxyacids. *Industrial Crops and Products*, 21(1), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.12.002>
- Ligero, P., Villaverde, J. J., de Vega, A., & Bao, M. (2008). Delignification of Eucalyptus globulus saplings in two organosolv systems (formic and acetic acid). Preliminary analysis of dissolved lignins. *Industrial Crops and Products*, 27(1), 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.08.008>
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technol*, 83(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- Singh, R., Shukla, A., Tiwari, S., & Srivastava, M. (2014). A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 713–728. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.051>
- Sumada, K., Erka Tamara, P., & Alqani, F. (2011). Isolation study of efficient α -cellulose from waste plant stem manihot esculenta crantz kajian proses isolasi α -selulosa dari limbah batang tanaman manihot esculenta crantz yang efisien. *Jurnal Teknik Kimia*, 5(2), 434–438.
- Vaithanomsat, P., & Apiwatanapiwat, W. (2009). Feasibility study on vanillin production from *Jatropha curcas* stem using steam explosion as a pretreatment. *Inter J Chem Biolo Engr*, 3(5), 839–842. Retrieved from <http://www.waset.org/publications/15930>
- Villaverde, J. J., Ligero, P., & de Vega, A. (2010). Formic and acetic acid as agents for a cleaner fractionation of *Miscanthus x giganteus*. *Journal of Cleaner Production*, 18(4), 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.10.024>
- Wiratmaja, I. G., Bagus, I. G., Kusuma, W., & Winaya, I. N. S. (2011). Pembuatan etanol

- generasi kedua dengan memanfaatkan limbah rumput laut *Eucheuma Cottonii* sebagai bahan baku. *Jurnal Ilmiah Teknik Mesin Cakra*, 5(1), 75–84.
- Yamada, H., Tanaka, R., Sulaiman, O., Hashim, R., Hamid, Z. A. A., Yahya, M. K. A., ... Mori, Y. (2010). Old oil palm trunk: A promising source of sugars for bioethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 34(11), 1608–1613. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.06.011>
- Yuanisa, A., Ulum, K., & Wardani, A. K. (2015). Pretreatment of oil palm trunk lignocellulose as first step to produce second generation of bioethanol: a review. *Jurnal Pangan Dan Agroindustri*, 3(4), 1–12. <https://doi.org/10.1111/ejn.13001>