

HIDROLISIS LIGNOSELULOSA PELEPAH DAN TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT DENGAN KATALIS ZIRKONIA TERSULFATASI

LIGNOCELLULOSIC HYDROLYSIS OF FROND AND EMPTY FRUIT BUNCHES USING SULFATED ZIRCONIA CATALYST

Anis Kristiani^{*)}, Kiky Corneliasari Sembiring, Haznan Abimanyu, dan Fauzan Aulia

Pusat Penelitian Kimia – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI)
Kawasan PUSPIPEK Serpong, Tangerang Selatan 15314
E-mail: anis.kristiani87@gmail.com

Diterima: 19 Agustus 2013, Direvisi: 8 Agustus 2013, Disetujui: 6 September 2013

ABSTRAK

Biomasa lignoselulosa yang berupa pelepah dan Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) merupakan bahan baku generasi kedua yang potensial sebagai bahan alternatif pengganti bahan baku fosil untuk produksi etanol. Penggunaan lignoselulosa diharapkan mampu menciptakan proses yang lebih ramah lingkungan. Pemanfaatan bahan-bahan lignoselulosa untuk diubah menjadi etanol melalui empat proses utama, yakni pretreatment, hidrolisis/sakarifikasi, fermentasi, serta pemisahan dan pemurnian produk etanol. Penelitian ini ditujukan untuk melakukan optimasi proses hidrolisis TKKS dan pelepah dengan bantuan zirkonia tersulfatasi yang telah dikarakterisasi sifat fisika dan kimianya sebagai katalis asam padat. Proses hidrolisis terkatalisis zirkonia tersulfatasi pada suhu 160 °C memberikan hasil gula pereduksi (TRS/Total Reducing Sugar) tertinggi, yakni sebesar 17,51 % dengan waktu hidrolisis 3 jam untuk bahan baku TKKS, sedangkan untuk bahan baku pelepah memberikan hasil gula pereduksi tertinggi, yakni sebesar 19,23 % dengan waktu hidrolisis 2 jam.

Kata kunci : Hidrolisis, katalis asam padat, lignoselulosa, pelepah, TKKS, zirkonia tersulfatasi

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass which are frond and empty fruit bunches (EFB) is second generation raw material for ethanol production. Lignocellulose usage is expected to create a green process. Utilization of lignocellulose materials into ethanol involved four main processes, i.e pretreatment, hydrolysis/sacharification, fermentation, distillation and dehydration ethanol that was product. This research aims to optimize hydrolysis process of EFB and frond by using sulfated zirconia catalyst characterized its physical and chemical properties as a solid acid catalyst. Catalytic hydrolysis process conducted at 160 °C for 3 hours gave the highest TRS (Total Reducing Sugar) which is 17,51 % for EFB while for frond for 2 hours which is 19,23 % .

Keyword: Hydrolysis, solid acid catalyst, lignocellulose, frond, EFB, sulfated zirconia.

PENDAHULUAN

Biomasa lignoselulosa yang tersusun dari selulosa, lignin, hemiselulosa, dan ekstraktif merupakan sumber terbarukan yang keberadaannya melimpah dan bersifat ramah lingkungan. Seiring dengan meningkatnya pemahaman mengenai pemanasan global dan keterbatasan bahan bakar fosil, berbagai usaha untuk menggunakan lignoselulosa

sebagai bahan alternatif untuk bahan bakar dan bahan kimia terus dilakukan^(1,2). Hidrolisa selulosa menjadi gula terfermentasi merupakan tahapan penting di berbagai proses produksi biofuel dari selulosa melalui jalur biologi. Hidrolisa merupakan suatu proses kimia untuk mengkonversi polisakarida menjadi monosakarida. Proses hidrolisa lignoselulosa meliputi hidrolisa secara enzimatik (menggunakan enzim selulase) dan hidrolisa secara asam (menggunakan asam encer pada temperatur tinggi dan asam kuat pada temperatur dan tekanan rendah)⁽³⁾. Selanjutnya, beberapa proses kimia juga mulai dilakukan untuk mengubah monosakarida menjadi bahan bakar dan bahan kimia bernilai tambah^(4,5).

Berbagai teknologi proses, seperti pemisahan dan depolimerisasi maupun konversi secara katalitik dilakukan berkaitan dengan lignoselulosa ini. Secara umum, sulit untuk melarutkan lignoselulosa dalam bentuk aslinya karena jaringan lignin yang terhubung secara tiga dimensi dan ikatan hidrogen yang kuat di antara matriks polimerik. Tidak dapat diaksesnya lignoselulosa oleh media pelarut tersebut sangat menghambat efisiensi pemanfaatan biomasa lignoselulosa⁽⁶⁾. Penggunaan teknologi berbasis *ionic liquid* telah membuka metode pengolahan lignoselulosa yang ramah lingkungan. Rogers dkk⁽⁷⁾ melaporkan bahwa *ionic liquid* berbasis imidazolium dapat melarutkan selulosa hingga 20% dan selulosa amorf dapat dipisahkan dari lignoselulosa dengan menambahkan anti solven, seperti air dan etanol, pada larutan *ionic liquid*. Sejak saat itu, *ionic liquid* telah disintesis untuk mengembangkan sistem solven yang lebih efisien dan ramah lingkungan untuk melarutkan selulosa⁽⁸⁻¹¹⁾ dan lignoselulosa⁽⁹⁾.

Penggunaan katalis asam sangat berkembang pesat di dalam industri kimia. Teknologi yang melibatkan cairan asam yang bersifat sangat korosif, berbahaya dan berpolusi telah digantikan dengan padatan asam, seperti lempung yang diasamkan, zeolit, resin penukar ion dan oksida logam.

Tidak hanya kekuatan asam namun juga tipe keasaman (Bronsted dan Lewis) yang mempengaruhi aktivitas dan selektivitas. Zirkonia tersulfatasi telah digunakan dalam berbagai aplikasi dan memegang peranan penting dalam reaksi di sejumlah industri. Permukaan zirkonia oksida diketahui memiliki aktivitas katalitik. Zirkonia oksida atau zirkonia yang dimodifikasi dengan anion, seperti ion sulfat, membentuk katalis super asam yang menunjukkan aktivitas katalitik yang luar biasa untuk mengkatalisis berbagai reaksi⁽¹²⁾.

Katalis Zeolit-H dan katalis tersulfatasi serta tersulfonasi seperti zirkonia tersulfatasi, diharapkan memiliki aktivitas katalitik pada hidrolisa selulosa⁽¹³⁾. Zirkonia bersifat non-korosi, aktif dan stabil secara katalitik di berbagai kondisi. Katalis dapat disintesis dengan beberapa metode, tetapi metode sol-gel yang paling sering digunakan saat ini. Zirkonia yang diperoleh dengan metode ini memiliki sifat yang sangat diharapkan berkaitan dengan partikelnya yang berukuran nano dan porositasnya yang baik. Sifat katalis berbasis zirkonia yang diperoleh dengan metode sintesis sol-gel tergantung pada sejumlah parameter, yakni prekursor senyawa, suhu dan pH, konsentrasi larutan, *aging* padatan, jenis pelarut, dan promotor yang digunakan⁽¹⁴⁾.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk melakukan optimasi proses hidrolisa lignoselulosa dengan bantuan zirkonia tersulfatasi sebagai katalis asam padat. Optimasi proses hidrolisa lignoselulosa dilakukan dengan melakukan variasi waktu hidrolisa.

BAHAN DAN METODA

Bahan

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah TKKS dan pelepah yang belum dan sudah mengalami proses *pretreatment* dengan menggunakan NaOH 10%; *ionic liquid* 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) sebagai pelarut, dan akuades. Sedangkan

katalis yang digunakan adalah zirkonia tersulfatasi hasil preparasi dengan metode sol gel termodifikasi surfaktan. Prekursor zirkonia yang digunakan dalam preparasi katalis adalah zirkonia (IV) butoxide. Katalis zirkonia tersulfatasi tersebut sudah dikarakterisasi sifat fisik dan kimianya, yakni kristalinitas dengan menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*), luas permukaan spesifik dengan Sorptomatic 1800 Carlo Erba Instrument, keasaman dengan metode gravimetri dan keberadaan situs asam dengan FTIR (*Fourier Transformed Infra Red*)⁽¹⁵⁾.

Metoda

Proses Hidrolisa

Uji aktivitas hidrolisa dilakukan pada suhu 160 °C dengan komposisi bahan baku sebanyak 0,2 g; *ionic liquid* BMIMCl sebagai pelarut sebanyak 3,8 g; air sebagai anti solven sebanyak 0,25 ml; dan katalis sebanyak 0,1 g. Variasi waktu hidrolisa dilakukan pada 2, 3, 4, dan 8 jam. Setelah reaksi, campuran selulosa, *ionic liquid*, dan katalis, dipisahkan dengan menambahkan air sebanyak 10 mL. Larutan akhir ditampung dan dianalisa konsentrasi TRSnya dengan metode DNS. Reaksi hidrolisa dilakukan pada reaktor bertekanan seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaktor Hidrolisis

Tabel 1. Hasil Analisa Komponen Kimia Bahan Baku

Bahan Baku	Lignin (%)	Selulosa (%)	Hemiselulosa (%)
TKKS	36,40	30,85	13,94
TKKS hasil pretreatment	21,97	52,30	21,32
Pelepah	29,50	40,01	30,78
Pelepah hasil pretreatment	26,36	47,84	8,23

Analisa Produk Cair

Metode DNS (*3,5-dinitrosalicylic acid*) merupakan metode yang digunakan untuk menganalisa total gula pereduksi (TRS) dilakukan sebagai berikut: sebanyak 0,25 mL reagen DNS dan 0,25 mL dari sampel hasil reaksi dicampur dan dipanaskan di dalam penangas air pada suhu 95-100°C selama 5 menit, kemudian didinginkan sampai suhu kamar. Campuran tersebut kemudian diencerkan dengan 2 mL air. Intensitas warna dari campuran akhir tersebut kemudian diukur dengan menggunakan UV-Vis Spektrofotometer pada panjang gelombang 540 nm. Konsentrasi TRS dihitung berdasarkan kurva standar yang diperoleh dari glukosa⁽¹⁶⁾.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komponen kimia terbesar TKKS dan pelepah terdiri dari selulosa, hemiselulosa dan lignin sehingga limbah kelapa sawit ini disebut lignoselulosa. Pretreatment dilakukan untuk menurunkan kandungan lignin dan hemiselulosa pada bahan baku. Hal tersebut dilakukan karena keberadaan lignin akan mengganggu aktivitas katalis. Untuk menentukan perbedaan TKKS dan pelepah yang sudah mengalami proses pretreatment, bahan baku sebelum dan setelah pretreatment dianalisa komponen kimia penyusunnya, yakni lignin, selulosa dan hemiselulosa. Hasil analisa komponen bahan baku ditunjukkan pada Tabel 1.

Hasil analisa komponen menunjukkan bahwa pretreatment dengan NaOH mampu menghilangkan 14,5% lignin pada TKKS dan 3,1% lignin pada pelepah. Bahan baku tersebut kemudian digunakan untuk mengetahui pengaruh pretreatment pada proses hidrolisa oleh katalis zirkonia tersulfatasi dan hasil uji aktivitasnya ditunjukkan pada Tabel 2.

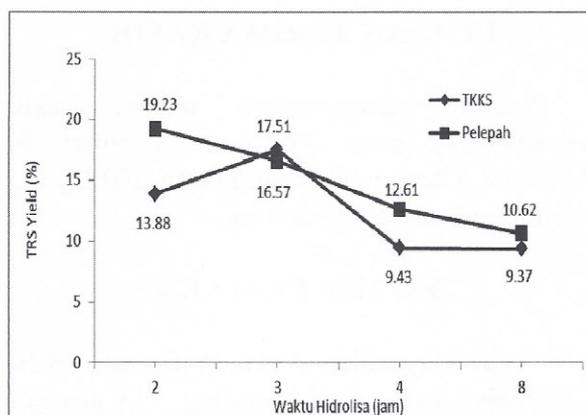
Tabel 2. Persentase Yield TRS Hidrolisa Lignoselulosa

Bahan Baku	Yield TRS (%)
TKKS	8,61
TKKS hasil pretreatment	17,51
Pelepah	9,37
Pelepah hasil pretreatment	16,57

(Bahan baku 0,2g, katalis 0,1 g, Ionic Liquid BMIMCl 3,8 g, hidrolisa 160°C; 3 jam)

Tabel 2 menunjukkan bahwa pretreatment dengan NaOH mengakibatkan kenaikan persentase yield TRS untuk bahan baku TKKS, yakni dari 8,61 % menjadi 17,51 % dan untuk pelepah, yakni 9,37 % menjadi 16,57 %. Adanya peningkatan persentase yield TRS ini berkaitan dengan kandungan lignin yang mengalami penurunan dan kandungan selulosa yang mengalami kenaikan setelah proses pretreatment dengan NaOH. Optimasi reaksi hidrolisa TKKS dan pelepah yang sudah mengalami proses pretreatment dengan NaOH dilakukan dengan melakukan variasi waktu hidrolisa seperti ditunjukkan pada Gambar 2.

Dari Gambar 2 tampak pada reaksi hidrolisa TKKS hasil pretreatment dengan NaOH bahwa kenaikan waktu hidrolisa dari 2 jam ke 3 jam berpengaruh pada peningkatan persentase yield TRS yaitu dari 13,88 % menjadi 17,51 %. Kenaikan waktu hidrolisa menjadi 4 dan 8 jam menunjukkan penurunan persentase TRS yang terdeteksi pada produk cair hasil reaksi, yaitu menjadi 9,43 % dan 9,37 %.



Gambar 2. Hidrolisa TKKS dan pelepah hasil pretreatment NaOH dengan variasi waktu hidrolisa dengan bahan baku 0,2g; katalis 0,1g; Ionic Liquid BMIMCl : 3,8g; suhu 160 °C

Sedangkan pada hidrolisa pelepah hasil pretreatment dengan NaOH menunjukkan bahwa persentase yield TRS tertinggi pada waktu hidrolisa 2 jam dan dengan perpanjangan waktu hidrolisa mengakibatkan penurunan persentase TRS yang terdeteksi setelah reaksi. Persentase yield TRS tertinggi pada hidrolisa pelepah yakni sebesar 19,23 % dan lebih tinggi daripada persentase yield TRS tertinggi pada TKKS yang hanya sebesar 17,51 %. Penurunan persentase yield TRS yang terjadi dengan penambahan waktu reaksi kemungkinan dikarenakan dekomposisi lanjut gula pereduksi yang sudah terbentuk.

KESIMPULAN

Hidrolisa dengan katalis zirkonia tersulfatasi terhadap bahan baku TKKS dan pelepah menunjukkan bahwa bahan baku yang telah mengalami pretreatment dengan NaOH menghasilkan gula pereduksi lebih tinggi pada larutan hasil hidrolisa daripada bahan baku yang tidak mengalami treatment. Hidrolisa pelepah hasil pretreatment memberikan gula pereduksi lebih tinggi (19,23 %) daripada hidrolisa TKKS (17,51 %).