



Kementerian Riset Teknologi Dan Pendidikan Tinggi
Jurnal Katalisator
Kopertis Wilayah X

Website: <http://ejournal.kopertis10.or.id/index.php/Katalisator>



Efektifitas Penggunaan Amoniak Berulang Pada Proses Penghilangan Lignin Bagas Tebu Untuk Meningkatkan Perolehan Hidrolisat Gula Sebagai Sumber Bioetanol

Silvi Octavia*, Erti Praputri, Jeni Novita Sari, Ridho Ilahi, Rahmad Fuadi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Bung Hatta, Jl. Gajah Mada No. 19

Gunung Panggilun, Padang, Sumatera Barat, Indonesia

email: silvioctavia@bunghatta.ac.id

Submitted : 04-11-2016, Reviewed: 08-11-2016, Accepted: 10-11-2016

ABSTRAK

Pengembangan teknologi penghilangan lignin merupakan bagian krusial/kritikal dalam upaya pengembangan teknologi komersial pembuatan bioetanol dari bahan lignoselulosa. Penelitian sebelumnya meraih hasil sangat memuaskan pada penghilangan lignin (delignifikasi) yang terdapat dalam tandan kosong sawit pada suhu kamar di dalam larutan amoniak encer. Kondisi pengolahan yang ringan ini sangat dikehendaki di negara berkembang seperti Indonesia, karena sesuai dengan kemampuan teknologi fabrikasi peralatan di dalam negeri dan sumber daya manusia yang tersedia. Penerapan bahan sekali pakai jika diaplikasikan pada industri kecil mengakibatkan pembengkakan biaya operasional industri. Oleh karena itu, penelitian tentang efektifitas penggunaan pelarut amoniak berulang perlu dikaji lebih jauh, sehingga teknologi ini bernilai ekonomis tinggi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa besarnya jumlah penggunaan amoniak sebagai reagen pendelignifikasi dapat dikurangi dengan jalan pemakaian kembali residual atau sisa-sisa amoniak bekas perendaman tersebut. Tanpa aliran *make up* amoniak dapat digunakan maksimal hingga 4 (empat) kali perulangan. Sedangkan dengan penambahan aliran *make up* maka amoniak dapat digunakan berulang-ulang dan memberikan hasil pengurangan lignin yang sama dengan perendaman pertama.

ABSTRACT

Delignification technology as a crucial part in bioethanol conversion from lignocellulosic biomass was highly developed recently, due to its effort to commercial technology. Previous research achieved very satisfactory results in the removal of lignin (delignification) from oil palm empty fruit bunches at room temperature in a aqueous ammonia solution (SAA process). Mild processing conditions are highly desired in developing countries such as Indonesia, due to the technological capabilities of domestic fabrication equipment and human resources available. Application of disposable materials when applied in small industry resulted in cost overruns industrial operations. Therefore, research on the effectiveness of using residual of ammonia solution need to be explored further, so the technology is of high economic value. The results showed that the amount of use of ammonia as a delignification reagent in a single process can be reduced with the reuse of residual ammonia. The residual ammonia can be used a maximum of four (4) times without followed by additional make up ammonia solution. Meanwhile, with the addition of the ammonia make up stream can be used over and over again and give the results of the presence of lignin as same as at the first immersion

Kata kunci : delignifikasi, larutan amoniak encer, amoniak bekas perendaman, *make up* amoniak

PENDAHULUAN

Pengolahan awal bahan lignoselulosa merupakan suatu unit proses amat penting dalam teknologi pemanfaatan biomassa untuk memproduksi bioetanol. Unit proses ini diperlukan untuk memungkinkan konversi/sakarifikasi enzimatik selulosa menjadi glukosa yang selanjutnya bisa di fermentasi menjadi etanol. Proses pengolahan awal sesungguhnya meliputi penyingkiran lignin dan hemiselulosa, akan tetapi, karena hemiselulosa sudah diketahui mudah disingkirkan melalui hidrolisis dengan asam encer, maka fokus dari kebanyakan penelitian dan pengembangan teknologi pengolahan awal adalah terwujudnya proses delignifikasi yang efektif dan hemat biaya. Tujuan pengolahan awal bukan hanya untuk mengubah struktur dan komposisi kimia bahan lignoselulosa sehingga dapat membuka akses yang lapang bagi enzim untuk mencapai selulosa (Laureano-Perez dkk., 2005), tetapi juga meningkatkan kecepatan hidrolisis selulosa menjadi glukosa (Silverstein dkk., 2007)

Berbagai kegiatan penelitian dan pengembangan teknologi delignifikasi dewasa ini sedang intensif dilakukan di berbagai lembaga penelitian di seluruh dunia. Beberapa teknologi delignifikasi yang dikembangkan di negara-negara maju dan boleh dikatakan sudah lebih dekat ke

komersialisasi, menggunakan reagen dan kondisi operasi yang berat sampai sangat berat (misalnya kondisi asam, temperatur tinggi, tekanan tinggi, superkritik, dsb), diantaranya pirolisis (Karagöz dkk., 2005), *steam explosion* (Öhgren dkk., 2007), *ammonia fiber expansion/AFEX* (Li dkk., 2010), pelarutan dengan asam (Dien dkk., 2006), dan lain sebagainya. Untuk bangsa berkembang seperti Indonesia, rute proses seperti itu kurang menguntungkan, karena bahan konstruksi dan kemampuan fabrikasi peralatan prosesnya jarang-jarang terdapat di dalam negeri dan masyarakat umum yang belum mampu mengoperasikan peralatan proses dengan kondisi operasi tersebut.

Berdasar pertimbangan di atas, maka perlu dicari rute proses delignifikasi yang efektif tetapi berkondisi ringan, sehingga jika berhasil dikembangkan mencapai tahap komersialisasi, maka baik perangkat lunak maupun perangkat keras dari teknologi itu ada di dalam negeri. Sifat lignin yang terpenting yang digunakan dalam pemilihan pelarut adalah kelarutannya dalam larutan basa. Dalam konteks ini, Cao dkk (1996) melaporkan suatu metoda *pretreatment* baru, yaitu dengan cara perendaman dengan larutan encer NH_4OH (larutan amoniak) pada kondisi ruang untuk memisahkan lignin dari bahan lignoselulosa berupa tongkol jagung, kemudian dilanjutkan dengan hidrolisis hemiselulosa menggunakan asam klorida. Amoniak merupakan senyawa anorganik yang mempunyai derajat kebasahan yang tinggi. Namun disayangkan, amoniak merupakan senyawa yang mudah menguap, karena dalam keadaan ruang berupa gas. Oleh karena itu, selama penggunaannya maka kemungkinan kehilangan amoniak tinggi, sehingga konsentrasi larutan yang digunakan makin berkurang, terutama jika digunakan secara berulang-ulang.. Padatan sisa berupa selulosa selanjutnya disakarifikasi dan difermentasi sehingga menghasilkan alkohol. Proses ini disebut proses $\text{NH}_3/\text{HCl}/\text{SSF}$ (Cao dkk., 1996).

Namun demikian, proses ini menghasilkan limbah baru berupa larutan encer amoniak sisa perendaman yang kaya lignin. Larutan amoniak ini sesungguhnya dapat diambil kembali melalui proses evaporasi pada kondisi vakum, tetapi energi yang diperlukan cukup besar. Penjumlahan kembali amoniak memberikan hasil samping berupa pemisahan lignin. Lignin yang terpisah dapat digunakan untuk keperluan lainnya, seperti pupuk dan karet. Untuk menghindari pemakaian energi yang besar, perlu dikaji pemanfaatan larutan encer amoniak berulang dan keefektifannya dalam menghilangkan kandungan lignin, sehingga akan lebih banyak menghasilkan lignin yang terpisah.

Bagas tebu adalah bahan lignoselulosa yang merupakan salah satu limbah perkebunan terbesar di Sumatera Barat dan belum termanfaatkan. Sebagaimana bahan lignoselulosa lainnya,

bagas tebu dapat dijadikan sebagai bahan mentah pembuatan bioetanol (Cheng dkk., 2008). Jika varian atau modifikasi dari proses delignifikasi Cao dkk bisa dikembangkan dengan menggunakan bahan ini, maka akan dapat dihasilkan manfaat serta dampak yang amat signifikan bagi perkembangan IPTEK maupun industri di dalam negeri.

METODOLOGI

Bagas tebu dikumpulkan dari beberapa pedagang jus tebu di kota Padang, Sumatera Barat. Bahan ini kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 40°C. Bahan yang telah kering ditimbang sebanyak 20 gram, kemudian direndam ke dalam larutan amoniak 5% dengan perbandingan 1:20 terhadap bahan. Campuran tersebut diinkubasi pada kondisi ruang selama 24 jam. Proses selanjutnya adalah penyaringan dengan menggunakan penyaring vakum. Padatan sisa hasil penyaringan kemudian dicuci beberapa kali untuk menghilangkan sisa-sisa pelarut amoniak hingga dicapai pH ± 7 (pH normal). Padatan kemudian dikeringkan kembali pada temperatur 40°C, dan selanjutnya dianalisis kadar lignin yang tertinggal dalam padatan setelah perendaman.

Larutan hasil perendaman pertama ini yang telah dipisahkan mengalami penurunan volume (jumlah) dari volume awal sebelum perendaman, kemudian dikenai dua perlakuan berbeda (metode). Pertama, langsung digunakan kembali untuk perendaman bagas tebu selanjutnya dengan komposisi tetap 1:20 untuk bagas, demikian seterusnya hingga larutan tidak dapat lagi digunakan. Kedua, larutan hasil perendaman pertama ditambahkan dengan *make-up* larutan amoniak segar hingga mencapai volume yang sama dengan larutan awal dan digunakan untuk perendaman selanjutnya. Proses ini berlangsung berulang-ulang hingga 6 kali percobaan. Kondisi operasi perendaman baik pada metode langsung (pertama) maupun metode *make-up* (kedua) diberikan sama dengan kondisi operasi perendaman tahap awal (amoniak segar). Padatan hasil perendaman pada setiap proses dianalisis terkait kandungan lignin yang masih tersisa. Pelaksanaan kegiatan dilakukan secara duplo (dua kali pengulangan).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Langkah pertama yang dilakukan adalah menganalisis komponen-komponen yang ada dalam bagas tebu. Hasil analisis ditunjukkan oleh Tabel 1.

Tabel 1 Komposisi Bagas Tebu

Komponen	Komposisi (%)
Lignin	22,83
Hemiselulosa	25,43
Selulosa	41,99

Hasil analisis yang ditampilkan terlihat bahwa kandungan lignin yang ada dalam bagas tebu adalah sebesar 22,83%. Keberadaan lignin yang cukup tinggi ini dapat menghambat proses lanjutan pemanfaatan bagas tebu untuk menghasilkan produk-produk yang diinginkan. Penyebab utamanya adalah karakter lignin yang melingkupi atau menutupi komponen-komponen lainnya dalam bahan lignoselulosik biomassa. Untuk itulah diperlukan perlakuan pendahuluan untuk mengoyak ataupun menghilangkan lignin tersebut, sehingga hemiselulosa maupun selulosa mudah diserang oleh enzim ataupun bahan kimia lainnya

Analisis keefektifan penghilangan lignin menggunakan larutan amoniak encer berulang dilakukan dengan 2 (dua) cara. Hasilnya ditampilkan pada Table 2 dan Tabel 3.

1. Melalui pengurangan berat bahan bagas tebu:

Tabel 2 memperlihatkan bahwa terjadi perbedaan pengurangan berat yang besar dengan menggunakan metode langsung. Kemampuan reagen amoniak berulang semakin berkurang, hingga pada pemakaian larutan keempat kali perulangan, amoniak tidak dapat lagi digunakan sebagai pelarut. Pengurangan berat bahan setelah pemakaian perulangan amoniak keempat adalah sebesar 0,75 gram, dibandingkan dengan pengurangan bahan menggunakan amoniak segar (3,2 gram). Dalam hal ini berarti bahwa larutan amoniak sudah habis terpakai dan menyisakan larutan yang sangat kaya lignin dalam sedikit amoniak.

2. Melalui analisis Klason lignin:

Lignin yang tersisa pada padatan setelah perendaman dianalisis dengan menggunakan metode Klason Lignin. Hasil analisis yang ditampilkan dalam Tabel 3 memperlihatkan bahwa pada metode pertama penggunaan amoniak sisa perendaman tanpa penambahan

amoniak segar, kandungan lignin yang tersisa pada padatan setelah perendaman memiliki nilai yang mendekati jumlah kandungan lignin awal pada penggunaan keempat kalinya. Hal ini membuktikan bahwa amoniak telah jenuh dan tidak dapat lagi melarutkan lignin setelah penggunaan keempat. Dengan demikian, larutan amoniak yang kaya lignin ini selanjutnya dibuang atau dilakukan penjumlahan kembali kandungan amoniaknya.

Tabel 2 Pengurangan Berat Bagas Tebu Setelah Perendaman

No.	Metode Langsung			Metode <i>Make-up</i>		
	Berat awal (gram)	Berat akhir (gram)	Pengurangan Berat (gram)	Pengurangan Berat (gram)	Penambahan larutan (mL)	
0	A	20	16,8	3,2	(Reagen Amoniak Segar)	
	B	20	16,8	3,2		
	Rata2	20	16,8	3,20		
1	A	15,1	12,6	2,5	3,0	106
	B	15,2	12,6	2,6	2,9	107
	Rata2	15,15	12,6	2,55	2,95	106,5
2	A	11,3	9,7	1,6	2,8	104
	B	11,4	9,6	1,8	2,8	106
	Rata2	11,35	9,65	1,7	2,8	105,0
3	A	8,6	7,5	1,1	2,6	104
	B	8,8	7,5	1,3	2,7	104
	Rata2	8,7	7,5	1,2	2,65	104,0
4	A	6,4	5,6	0,8	2,4	105
	B	6,4	5,7	0,7	2,4	102
	Rata2	6,4	5,65	0,75	2,4	103,5
5	A	-	-	-	2,1	101
	B	-	-	-	2,1	100
	Rata2	-	-	-	2,1	100,5

Sedangkan pada metode kedua, pengurangan lignin yang terjadi selama perendaman memperlihatkan kecenderungan yang sama untuk semua run percobaan. Hal ini membuktikan bahwa amoniak yang hilang selama proses bereaksi dengan lignin, dan kemampuan amoniak 5% dapat dipertahankan dengan mencukupkan larutan kembali sejumlah larutan awal. Dengan kata lain, jumlah amoniak yang hilang selama proses perendaman adalah jumlah amoniak yang bereaksi dengan lignin. Sehingga dengan penambahan amoniak pada jumlah tertentu (Tabel 2) memberikan hasil pengurangan kadar

lignin yang hamper sama. Dari Tabel 2 diperoleh data bahwa perbedaan penambahan jumlah larutan amoniak tidak terlalu signifikan pada setiap run percobaan.

Tabel 3 Kadar Lignin Padatan Sisa Perendaman

Pengulangan Ke Kadar Lignin	Metode Pertama (%)	Metode Kedua (%)
Amoniak segar	20,28	
1	21,11	20,27
2	21,29	20,27
3	21,53	20,25
4	22,98	20,24
5	-	20,24

Meskipun percobaan ini dihentikan setelah lima kali pengulangan pemakaian amoniak, jika dilihat dari trennya, maka perulangan dapat dilakukan berkali-kali hanya dengan penambahan sejumlah kecil larutan *make-up* amoniak. Diharapkan teknologi ini dapat memberikan keuntungan berupa: 1) penghematan pemakaian larutan amoniak, 2) pengurangan limbah larutan amoniak, 3) penghematan energi tanpa melalui proses penjumlahan kembali amoniak, 4) mengurangi ongkos-produksi sehingga bernilai ekonomis, dan 5) dapat diterapkan pada industri kecil.

SIMPULAN

Larutan amoniak encer sisa perendaman sebagai reagen pendelignifikasi (penghilangan lignin) dapat digunakan secara berulang, hingga pada jumlah pengulangan tertentu (dalam hal ini empat kali pengulangan). Hal ini dilakukan untuk menghemat bahan pelarut (larutan amoniak), sehingga untuk skala industri diharapkan dapat mencapai tahap ekonomis. Langkah lain yang dapat dilakukan adalah dengan melakukan penambahan pelarut amoniak segar dalam jumlah tertentu ke dalam larutan amoniak sisa perendaman, sehingga dapat meningkatkan penghilangan kandungan lignin dalam bahan lignoselulosa berupa bagas tebu. Hal ini diharapkan dapat meningkatkan perolehan gula monosakarida pada proses enzimatik ataupun hidrolisis kimia lainnya, sekaligus juga meningkatkan perolehan bioetanol, baik sebagai sumber bahan bakar

maupun sebagai bahan kimia lainnya. . Langkah ini memberikan hasil pengulangan dapat dilakukan berulang kali (hingga lima kali) dengan hasil yang sama dengan penggunaan larutan amoniak pertama kali, karena selalu ada penambahan amoniak segar sebanyak yang bereaksi. Penambahan ini (*make up*) dapat mengurangi *cost* produksi sehingga dapat meningkatkan keekonomisan proses.

DAFTAR PUSTAKA

- Cao, N. J., Krishnan, M. S., Du, J. X., Gong, C. S., Ho, N. W. Y., Chen, Z. D. dan Tsao, G. T. (1996) Ethanol Production From Corn Cob Pretreated By The Ammonia Steeping Process Using Genetically Engineered Yeast. *Biotechnology Letters* 18:1013 - 1018.
- Cheng, K.-K., Cai, B.-Y., Zhang, J.-A., Ling, H.-Z., Zhou, Y.-J., Ge, J.-P. dan Xu, J.-M. (2008) Short Communication: Sugarcane Bagasse Hemicellulose Hydrolysate for Ethanol Production by Acid Recovery Process. *Biochemical Engineereng* 38:105 - 109.
- Dien, B. S., H-J. G, J., Vogel, K. P., Casler, M. D., Lamb, J. F. S., Iten, L., Mitchell, R. B. dan Sarath, G. (2006) Chemical Composition and Response to Dilute-acid Pretreatment and Enzymatic Saccharification of Alfalfa, Red Canarygrass, and Switchgrass. *Biomass and Bioenergy* 30:880 - 891.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T. dan Kishimoto, T. (2005) Low-temperature Catalytic Hydrothermal Treatment of Wood Biomass: Analysis of Liquid Products. *Chemical Engineering Journal* 108:127 - 137.
- Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H. dan Dale, B. E. (2005) Understanding Factors That Limit Enzymatic Hydrolysis of Biomass: Characterization of Pretreated Corn Stover. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 121 - 124:1081 - 1099.
- Li, B., Balan, V., Yuan, Y. dan Dale, B. E. (2010) Process Optimization to Convert Forage and Sweet Sorghum Baggase to Ethanol Based-on Ammonia Fiber Expansion (AFEX) Pretreatment. *Bioresource Technology* 101:1285 - 1292.
- Silverstein, R. A., Chen, Y., Sharma-Shivappa, R. R., Boyette, M. D. dan Osborne, J. (2007) A Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Improving Saccharification of Cotton Stalks. *Bioresource Technology* 98:3000 - 3011.
- Öhgren, K., Bura, R., Saddler, J. dan Zacchi, G. (2007) Effect of Hemicellulose and Lignin Removal on Enzymatic Hydrolysis of Steam Pretreated Corn Stover. *Bioresource Technology* 98:2503 - 2510.