

## Optimasi Proses Perlakuan Awal NaOH Tandan Kosong Kelapa Sawit untuk menjadi Bioetanol

### *Optimization of NaOH Alkali Pretreatment of Oil Palm Empty Fruit Bunch for Bioethanol*

Muryanto<sup>1</sup>, Yanni Sudiyani<sup>1</sup> dan Haznan Abimanyu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pusat Penelitian Kimia – LIPI, Kawasan Puspiptek Serpong Tangerang Selatan, 15314

Corresponding author : [muryanto@lipi.go.id](mailto:muryanto@lipi.go.id)

#### ARTICLE INFO

##### Article history

Received date :22 December 2015

Revised date : 12 May 2016

Accepted date :10 June 2016

Available online at:

<http://kimia.lipi.go.id/inajac/index.php>

##### Kata kunci:

Bioetanol, NaOH, Perlakuan awal kimia, TKKS, suhu, waktu

##### Keywords:

*bioethanol, chemical pretreatment, EFB, NaOH, temperature, time*

#### Abstrak

Bioetanol dari bahan baku limbah lignoselulosa menjadi energi alternatif yang mulai dikembangkan. Perlakuan awal merupakan tahap awal dari proses konversi lignoselulosa menjadi bioetanol. Perlakuan awal kimia NaOH dilakukan dengan memasukkan TKKS berukuran 3 mm dan larutan NaOH 10 % pada reaktor bersuhu sedang dan tekanan 4 bar. Pada penelitian akan diketahui pengaruh suhu dan waktu proses pada perlakuan awal TKKS. Variasi suhu proses dimulai dari suhu 140, 150 dan 160 °C, sedangkan variasi waktu proses dimulai dari 20, 30 dan 40 menit. Hasil perolehan biomassa tertinggi didapatkan pada proses perlakuan awal dengan suhu 140 °C, 20 menit sebesar 42,83 % (basis berat kering), delignifikasi tertinggi pada suhu 160 °C, 40 menit yaitu sebesar 86,92 %. Namun kondisi optimal perlakuan awal TKKS untuk menghasilkan bioetanol tertinggi diperoleh pada suhu 150 °C, 30 menit yaitu perolehan biomassa sebesar 35,97 %, delignifikasi sebesar 76,74 % dan yield etanol terhadap TKKS awal sebesar 15.17 % (b/b).

#### Abstract

*Bioethanol from lignocellulosic waste as an alternative energy began to be developed. Pretreatment is an early stage of the process of lignocellulose conversion into bioethanol. Chemical pretreatment using NaOH was done by inserting 3 mm EFB and 10 % NaOH solution at the reactor in moderate temperature and 4 bars pressure. The effect of temperature and time on the pretreatment process was investigated. The variation of temperature process starts from 140, 150 and 160°C, during the time variation of the process starting from 20, 30 and 40 minutes. The highest of biomass recovery was obtained in the pretreatment process with temperature 140 °C, 20 minutes at 42.83 % (dba). The highest delignification at 160 °C temperature, 40 minutes was equal to 86.92 %. However, the optimal pretreatment conditions to produce the highest bioethanol from EFB obtained at 150 °C, 30 minutes were the biomass recovery reached 35.97 %, delignification reached 76.74 %, and ethanol yield from initial EFB reached 15.17 % (w/w).*

## 1. PENDAHULUAN

Resiko pemanasan global dan berkurangnya cadangan energi fosil menyebabkan semakin berkembangnya produksi dan penggunaan bioetanol sebagai energi alternatif yang lebih ramah lingkungan. Bioetanol dari bahan baku limbah lignoselulosa menjadi sesuatu yang menarik sebagai energi alternatif. Limbah lignoselulosa mengandung selulosa yang tinggi dapat diubah menjadi etanol. Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) merupakan limbah lignoselulosa yang cukup melimpah. Pada tahun 2014 perkebunan kelapa sawit di Indonesia mencapai 10,46 juta hektar dengan produksi CPO mencapai 29,34 juta ton. Setiap 1 ton CPO yang diproduksi menghasilkan limbah lignoselulosa mencapai 1,1 ton<sup>[1]</sup>. TKKS mengandung selulosa, lignin, hemiselulosa, abu dan zat ekstraktif lainnya<sup>[2]</sup>. Kandungan kimia TKKS pada umumnya adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin. Selulosa sebagai fraksi terbesar yaitu sekitar 25-45 %<sup>[2]</sup> dalam lignoselulosa dapat dikonversi menjadi glukosa dengan menggunakan enzim selulase. Glukosa yang dihasilkan akan difermentasi menjadi etanol oleh *Saccharomyces cerevisiae*<sup>[3]</sup>.

Proses produksi bioetanol dari TKKS secara garis besar dapat dikelompokkan menjadi 3 tahap. Tahap pertama adalah tahap perlakuan awal TKKS dengan tujuan untuk menghilangkan lignin, mengurangi kristalinitas selulosa, meningkatkan porositas dan mengubah TKKS menjadi pulp. Tahap kedua adalah tahap hidrolisa/sakarifikasi dan fermentasi yang bertujuan mengubah selulosa TKKS menjadi etanol, dan tahap terakhir adalah pemurnian untuk mendapatkan etanol dengan konsentrasi tinggi.

Perlakuan awal merupakan salah satu tahap yang mahal dalam proses konversi biomassa selulosa menjadi etanol<sup>[4]</sup>. Secara konvensional, perlakuan awal dapat dilakukan dengan proses biologi, kimia, fisika atau termal, dan setiap proses mempunyai keunggulan dan kelemahan. Perlakuan awal fisik umumnya berupa pemotongan, penghancuran, radiasi, dan sebagainya bertujuan untuk mengurangi ukuran lignoselulosa<sup>[5]</sup>. Perlakuan awal secara biologi

tidak menggunakan bahan kimia, sehingga lebih ramah terhadap lingkungan. Namun kelemahannya adalah waktu proses yang lama, kebutuhan lahan yang luas dan pengontrolan akan kontaminasi mikroba lain<sup>[6]</sup>. Perlakuan awal secara kimia dapat menggunakan asam dan alkali. Perlakuan awal secara alkali bertujuan untuk mengurangi kandungan lignin dalam lignoselulosa (delignifikasi). Perlakuan awal alkali mempunyai keuntungan dapat meningkatkan kandungan selulosa, menurunkan tingkat polimerisasi selulosa sehingga dapat meningkatkan kinerja enzim pada proses sakarifikasi<sup>[7,8]</sup>. Proses perlakuan awal yang baik adalah yang dapat mengurangi penggunaan enzim yang harganya mahal<sup>[6]</sup>. Oleh karena itu, Cardona dan Sanchez<sup>[9]</sup> menyatakan tahap tersebut merupakan tantangan utama pada konversi biomassa lignoselulosa menjadi etanol.

Perlakuan awal alkali banyak dilakukan menggunakan NaOH, seperti yang dilakukan oleh Duangwang dan Sangwichien<sup>[10]</sup> yang melakukan perlakuan awal pada TKKS menggunakan konsentrasi NaOH yang divariasikan. Proses perlakuan awal dengan NaOH memiliki kesamaan proses dengan proses kraft pada pembuatan kertas. Perlakuan awal NaOH juga dapat dipadukan dengan proses perlakuan awal lainnya<sup>[11]</sup>. Choi *et al.*<sup>[12]</sup> melakukan pretreatment NaOH yang dipadukan dengan steam. Perlakuan awal kimia dengan NaOH umumnya terjadi pada suhu rendah, namun mempunyai kelemahan waktu proses yang lama yaitu diatas 1 jam bahkan hampir 24 jam<sup>[13,14]</sup>. Oleh karena itu pada penelitian ini digunakan perlakuan awal kimia pada suhu sedang diatas 100 °C dengan waktu proses yang lebih pendek yaitu 20-40 menit.

Makalah ini akan membahas tentang variasi kondisi proses perlakuan awal kimia menggunakan NaOH pada TKKS dan mengetahui pengaruh suhu dan waktu proses perlakuan awal yang optimum sebagai tahap awal untuk proses pembuatan bioetanol dari lignoselulosa.

## 2. BAHAN DAN METODA

### 2.1. Bahan

Pada penelitian ini tandan kosong kelapa sawit (TKKS) yang digunakan diperoleh dari Perkebunan Kelapa Sawit Musi Banyuasin, Palembang, Indonesia. Semua bahan kimia dan reagen yang digunakan pada penelitian ini (kecuali NaOH) diperoleh dari *Merck* dan *Sigma*, sedangkan NaOH teknis merupakan grade industri. Pada penelitian ini digunakan enzim selulase komersial *Cellic CTech2* dan *HTech2* yang diperoleh dari *NOVOzymes*. Aktifitas enzim selulase ini sebesar 140 FPU/ml. 1 FPU sebanding dengan 1  $\mu$ mol glukosa yang terbentuk dari selulosa per 1 ml enzim. *Saccharomyces cerevisiae* yang digunakan dalam bentuk ragi instan komersial.

## 2.2. Metoda

### 2.2.1. Perlakuan awal fisik

Proses perlakuan awal dilakukan secara fisik dengan mengubah TKKS menjadi serat, dikeringkan kemudian dicacah menjadi berukuran kurang lebih 3 mm.

### 2.2.2. Perlakuan awal kimia

Proses perlakuan awal kimia dengan NaOH dilakukan pada reaktor *chemical explosive* (KIMEKS). Sebanyak 500 gram biomassa TKKS dicampur dengan larutan NaOH konsentrasi 10 % sebanyak 2500 mL. Temperatur yang digunakan pada penelitian ini adalah 140, 150 dan 160 °C, sedangkan waktu proses adalah 20, 30 dan 40 menit. Setelah proses selesai, campuran yang terdiri dari biomassa lignoselulosa dan NaOH disaring untuk memisahkan padatan TKKS dan cairan lindi hitam yang mengandung lignin. TKKS hasil penyaringan dicuci hingga pH netral, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 50 °C selama 24 jam untuk selanjutnya digunakan pada proses sakarifikasi dan fermentasi serentak (*Simultaneous Saccharification and Fermentation/SSF*).

### 2.2.3. Sakarifikasi dan Fermentasi Serentak (SSF)

TKKS yang telah dilakukan perlakuan awal sebanyak 15 g dicampurkan ke dalam 0.05M bufer sitrat pada erlenmeyer berukuran 250 ml. Semua media disterilisasi dengan menggunakan *autoclave* (Daihan Labtech Co., Ltd., Korea) pada suhu 121°C. Kemudian enzim, dan *Saccharomyces cerevisiae* bubuk sebanyak 1% (b/v) dimasukkan ke dalam media secara aseptis untuk menghindari kontaminasi. Total volume media yang digunakan pada proses SSF adalah 100 ml. Proses SSF dilakukan pada suhu 32°C, pada *shaker* inkubator (Dasol Scientific DS-310C2, Korea) dengan kecepatan putar 150 rpm. Enzim yang ditambahkan pada penelitian ini sebesar 40 FPU/g berat kering TKKS yang digunakan. Proses SSF dilakukan selama 96 jam dengan interval waktu sampling tiap 24 jam.

### 2.2.4. Analisa Komponen

Analisa komponen TKKS dilakukan dengan metode NREL (*National Renewable Energy Laboratory*). Sebanyak 0.3 gram biomassa (<1 mm) dihidrolisis dengan penambahan 3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 % dalam tabung reaksi. Selanjutnya campuran biomass diinkubasi pada suhu 30 °C selama  $\pm$  1 jam dan dihomogenkan setiap 10 menit sehingga diperoleh campuran berwarna hitam. Pada botol *shoot* disiapkan 42 mL destilat water, endapan hitam pada tabung reaksi di tuang kedalam botol *shoot* dan dibilas dengan air suling beberapa kali dan dituang hingga volume 84 mL. Untuk hidrolisis yang kedua, sampel dimasukkan ke dalam autoklaf pada suhu 121 °C selama  $\pm$  1 jam. Kemudian sampel didiamkan pada suhu ruang  $\pm$  24 °C, diperoleh cairan bening dan endapan hitam.

### Penentuan Kadar Abu

Kertas saring kosong ditimbang (Sartorius BS 224S, England), sampel yang dihasilkan dari proses sebelumnya, dituangkan hingga tidak ada yang tersisa ke sistem vakum. Kertas saring dikeringkan dengan *moisture analyzer* (Ohaus MB45, China) dan ditimbang bobotnya. Kertas saring dipindahkan pada cawan *crucible* kemudian di masukkan kedalam tungku pada

suhu 600 °C selama ± 3 jam. Selanjutnya cawan didinginkan dalam desikator ± 15 menit kemudian ditimbang bobot kertassaring + cawan dan bobot cawan kosong.

### Penentuan Lignin

Lignin tidak larut dihitung berdasarkan perbandingan berat sampel setelah hidrolisis dikurangi kadar abu dengan berat sampel awal. Lignin terlarut dihitung dengan metode spektrofotometri. Sampel yang diperoleh dari proses filtrasi ditambahkan 3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 %. Campuran sampel kemudian diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV (Optizen, Korea) dengan panjang gelombang 205 nm.

### Penentuan Selulosa dan Hemiselulosa

Sampel hasil filtrasi dipipet sebanyak 3 mL, lalu ditambahkan CaCO<sub>3</sub> hingga pH netral. kemudian disaring dan diuji kadar glukosa dan xylosa dengan menggunakan HPLC (Waters e2695, USA). Kolom yang digunakan pada proses ini yaitu Aminex HPX-87C column, 250 x 4 mm pada suhu 65 °C dan H<sub>2</sub>O sebagai eluennya. Persentase selulosa dan hemiselulosa dihitung berdasarkan pada konsentrasi glukosa dan xilosa menggunakan koreksi anhidro 0,88 untuk xilosa dan koreksi 0.9 untuk glukosa<sup>(15)</sup>.

Sampling proses SSF dilakukan tiap interval 24 jam. Sampel diambil dari erlenmeyer dan disimpan di dalam freezer. Sampel dianalisa kandungan glukosa dan etanol menggunakan HPLC (Waters e2695, USA), Kolom Aminex HPX-87C (Bio-Rad, Richmond, CA, USA), RI Detector (Waters, 2414), suhu kolom 65 °C, suhu detektor 40 °C, air sebagai *eluent* dengan laju alir 0.6 µl/min.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi selulosa, hemiselulosa dan lignin TKKS sebelum dilakukan proses perlakuan awal dapat dilihat pada Tabel 1. Dapat terlihat bahwa TKKS berpotensi dijadikan bahan baku untuk proses pembuatan bioetanol karena mengandung selulosa yang cukup tinggi. Namun kadar lignin yang cukup tinggi yaitu 26,53 % membuat TKKS harus

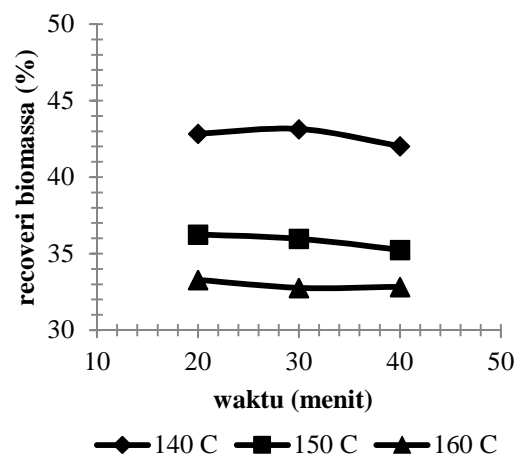
dilakukan proses perlakuan awal terlebih dahulu.

Proses perlakuan awal TKKS dimulai dengan perlakuan fisik yang bertujuan untuk mengurangi ukuran lignoselulosa sehingga mudah diproses lebih lanjut. Selanjutnya proses perlakuan awal kimia dilakukan dengan mencampurkan larutan alkali NaOH 10 % dan TKKS pada reaktor *chemical explosive* (KIMEKS) dengan variasi suhu yang berbeda yaitu 140, 150, dan 160 °C. Penggunaan bahan kimia NaOH bertujuan memisahkan lignin yang melapisi selulosa pada TKKS, dikarenakan NaOH mampu mengikat lignin atau lilin yang menutupi selulosa. Mekanisme yang terjadi adalah saponifikasi ikatan-ikatan ester antar molekul yang mengikat silang xilan dan komponen-komponen lainnya, misalnya lignin dan hemiselulosa lainnya<sup>(16)</sup>.

**Tabel 1.** Komposisi Kimia TKKS Sebelum Perlakuan Awal Kimia

No	Komponen	%
1	Lignin	26,53
2	Selulosa	36,59
3	Hemiselulosa	24,97
4	Abu	1,79

### 3.1. Perolehan Biomassa



**Gambar 1.** Perolehan kembali biomassa setelah perlakuan awal

TKKS yang telah mengalami proses perlakuan awal akan mengalami mengalami perubahan komposisi. Proses perlakuan awal kimia dengan alkali bertujuan untuk mengurangi kandungan lignin, senyawa grup asetil, dan melarutkan sedikit hemiselulosa. Proses perlakuan kimia dengan NaOH dapat juga menyebabkan terjadinya pengembangan (*swelling*) pada struktur selulosa<sup>(4)</sup>. Pengurangan lignin, hemiselulosa dan senyawa kimia lainnya akan menyebabkan berkurangnya massa TKKS yang dihasilkan. Banyaknya massa TKKS yang dihasilkan dari proses perlakuan awal ditunjukkan pada Gambar 1.

Secara umum TKKS yang telah dilakukan perlakuan awal akan kehilangan hampir setengah dari massa awalnya. Waktu proses perlakuan awal berpengaruh terhadap perolehan massa TKKS, semakin lama waktu proses akan semakin sedikit perolehan massa TKKS. Begitu juga dengan perlakuan suhu proses. Semakin tinggi suhu proses perlakuan awal akan menyebabkan perolehan massa TKKS semakin sedikit. Hal ini disebabkan oleh semakin banyaknya lignin dan hemiselulosa yang terlarut dalam lindi hitam. Perolehan massa terbanyak terjadi pada waktu 20 menit dengan suhu proses 140 °C yaitu sekitar 42.83 %. Hasil ini sejalan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Choi *et al.*<sup>(12)</sup> yang melakukan perlakuan awal kimia dengan NaOH pada TKKS maupun yang dilakukan oleh Kang *et al.*<sup>(17)</sup> pada *Miscanthus* dengan hasil perolehan biomassa sebesar 46.1 % hingga 72.7 %.

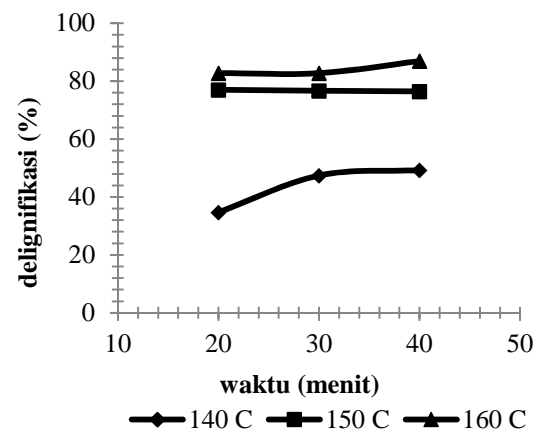
**Tabel 2.** Komposisi Kimia TKKS Setelah Perlakuan Awal Kimia

Variasi t (menit)	T (°C)	Lignin [%]	Selulosa [%]	Hemi selulosa [%]	Abu [%]
20	140	17,32	67,80	8,84	1,07
	150	6,11	70,59	12,34	2,11
	160	4,56	73,61	13,16	1,86
30	140	13,95	67,59	13,67	0,79
	150	6,17	72,53	14,22	2,12

40	160	4,57	78,87	10,91	2,12
	140	13,45	71,73	8,37	1,23
	150	6,25	75,67	12,25	1,55
	160	3,47	80,97	9,37	1,66

Tabel 2, menunjukkan terjadinya peningkatan kandungan selulosa yang terdapat pada TKKS yang telah dilakukan proses perlakuan awal. Kandungan selulosa pada TKKS mengalami peningkatan dari 30 % menjadi 60-80 %. Selain itu terjadi pengurangan pada kandungan lignin dan hemiselulosa. Perlakuan awal dengan NaOH juga dapat melarutkan hemiselulosa pada TKKS seperti yang telah dilakukan oleh Duangwang dan Sangwichien<sup>(10)</sup> maupun pada lignoselulosa lain seperti batang pohon kacang kedelai<sup>(18)</sup>.

### 3.2. Delignifikasi



**Gambar 2.** Delignifikasi TKKS

Gambar 2, menunjukkan grafik delignifikasi yang terjadi pada TKKS, semakin lama waktu proses, semakin tinggi delignifikasi TKKS. Begitu pula dengan semakin tinggi suhu proses, semakin tinggi juga delignifikasi yang terjadi. Delignifikasi tertinggi diperoleh proses perlakuan awal dengan suhu 160 °C, 40 menit yaitu sebesar 86.92 %. NaOH merupakan agen pendelignifikasi yang paling baik dibandingkan bahan kimia lainnya seperti amoniak, NaClO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>(11)</sup>. Sjostrom<sup>(19)</sup> menyatakan bahwa terdapat 3 (tiga) fasa pelarutan lignin yang terjadi yaitu fasa delignifikasi awal,

delignifikasi sebagian dan delignifikasi akhir. Pada delignifikasi awal yang terjadi pada suhu rendah umumnya dikontrol oleh difusi. Sedangkan pada tahap berikutnya pada delignifikasi fasa kedua dikontrol oleh reaksi-reaksi kimia dimana temperatur yang terjadi diatas 140 °C. Pada fasa ini laju reaksi mengalami kenaikan seiring dengan kenaikan suhu. Delignifikasi TKKS bermanfaat juga untuk meningkatkan kemampuan kinerja enzim selulase pada proses sakarifikasi. Millet *et al.*<sup>(20)</sup> dalam Kang *et al.*<sup>(17)</sup> melaporkan bahwa kinerja enzim meningkat hingga 14 % sampai 55 % pada kayu keras ketika kandungan lignin berkurang dari 24-55 % menjadi 20 %.

### 3.3. Lindi Hitam

Pada proses perlakuan awal kimia, selain diperoleh padatan TKKS juga diperoleh lindi hitam sebagai residu proses. Tabel 3. menunjukkan volume lindi hitam hasil pulping/pemasakan dan pH lindi hitam. Lindi hitam mengandung lignin, hemiselulosa dan sisa NaOH dari proses. Lindi hitam berbau tidak sedap karena mengandung senyawa kimia seperti metal merkaptan, dimetil sulfida ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S) dan dimetil disulfida (CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub>). Gas-gas ini terbentuk oleh reaksi pemutusan ikatan metil aril eter pada salah satu unit penyusun lignin<sup>(21)</sup>.

**Tabel 3.** Lindi Hitam Residu Perlakuan Awal

Variasi		Vol. lindi hitam (mL)	pH lindi hitam
t (mnt)	T (°C)		
20	140	1650	13.67
	150	1640	13.33
	160	1750	13.77
30	140	1740	13.70
	150	1800	13.47
	160	1850	13.58
40	140	1870	13.55

150	2000	13.63
160	2340	13.26

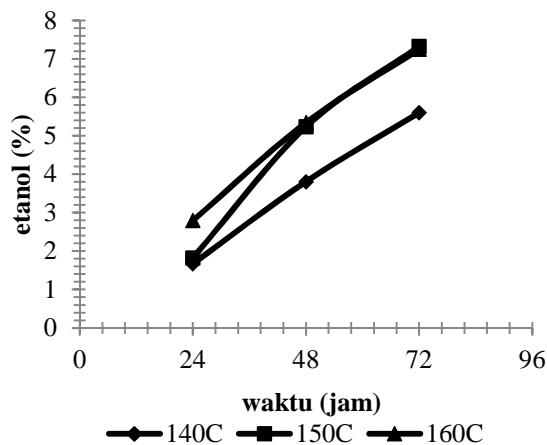
Dari hasil percobaan seperti ditunjukkan pada Tabel 3, menunjukkan bahwa suhu memberikan pengaruh yang sangat signifikan terhadap volume lindi hitam yang dihasilkan. Setiap kenaikan suhu maka volume lindi hitam yang didapat akan semakin bertambah. Terbukti pada variasi waktu volume lindi hitam yang paling besar terbentuk pada suhu operasi 160 °C yaitu 2,34 liter. Menurut G. Bernasconi, *et al.*<sup>(22)</sup>, salah satu faktor yang sangat berpengaruh untuk mencapai untuk kerja ekstraksi atau kecepatan ekstraksi yang tinggi pada ekstraksi padat-cair adalah suhu. Lindi hitam yang terbentuk mempunyai pH diatas 13. Hal ini menunjukkan masih tingginya kadar NaOH dalam lindi hitam. Kandungan NaOH dalam lindi hitam ini berpotensi untuk dipakai kembali dalam proses perlakuan awal dengan cara pemakaian kembali (*reuse*).

### 3.4. Sakarifikasi dan Fermentasi Serentak (SSF)

Proses sakarifikasi dan fermentasi serentak dari TKKS yang telah mengalami perlakuan awal dilakukan dalam kondisi aerob. Enzim selulase kompleks berperan dalam proses sakarifikasi yaitu memecah rantai panjang selulosa menjadi monomer glukosa, yang akan secara simultan dikonversi menjadi etanol oleh *S. cerevisiae*. Proses fermentasi umumnya menggunakan *S. cerevisiae* karena kemampuannya menghasilkan etanol dari glukosa dengan konsentrasi tinggi. Namun *S. cerevisiae* tidak dapat mengubah xylosa menjadi etanol. Fermentasi xilosa dapat dilakukan dengan menggunakan ragi jenis lain seperti *Pichia stipitis*<sup>(23)</sup>. Proses SSF lebih menguntungkan karena dapat mengurangi efek penghambatan proses yang disebabkan akumulasi monosakarida dan disakarida, meningkatkan laju sakarifikasi dan fermentasi sehingga menghasilkan etanol yang lebih tinggi, dan mengurangi waktu proses dan biaya produksi<sup>(24)</sup>.



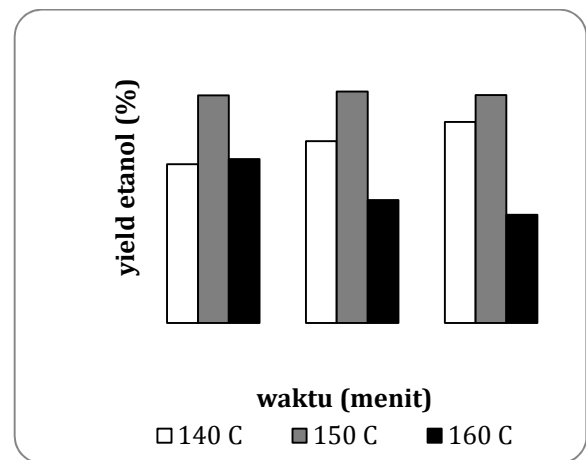
Gambar 3. menunjukkan hasil produksi bioetanol selama 72 jam dari TKKS yang telah dilakukan perlakuan awal pada waktu proses 20 menit dengan variasi suhu. Etanol yang terbentuk dari hasil SSF memiliki kecenderungan yang sama, yaitu semakin lama proses fermentasi etanol yang terbentuk semakin meningkat. Hal ini menunjukkan terjadinya konversi selulosa oleh enzim selulase menjadi glukosa kemudian diubah menjadi etanol. Etanol tertinggi diperoleh pada TKKS perlakuan awal dengan suhu 160°C yaitu sebesar 7,25 % (b/b). Hal ini sesuai dengan Badger<sup>(3)</sup> yang menunjukkan semakin tinggi selulosa dalam substrat, maka semakin tinggi etanol yang dihasilkan. Hasil penelitian ini lebih tinggi dibandingkan hasil yang diperoleh Muryanto *et al.*<sup>(25)</sup> pada proses SSF TKKS menggunakan *Rhizopus oryzae* yaitu 3,38 %. Residu hasil fermentasi pada proses perlakuan awal variasi suhu menunjukkan semakin tinggi suhu proses perlakuan awal, residu yang dihasilkan semakin sedikit (data tidak ditunjukkan). Hal ini disebabkan oleh semakin berkurangnya kadar lignin dalam bahan TKKS sehingga semakin sedikit sisa TKKS yang terdapat pada akhir proses SSF.



**Gambar 3.** Proses SSF TKKS hasil perlakuan awal t = 20 menit selama 72 jam

Yield etanol yang terbentuk terhadap TKKS awal sebelum dilakukan proses perlakuan awal ditunjukkan pada Gambar 4. Yield etanol ini menunjukkan berapa banyak gram etanol yang dihasilkan tiap gram TKKS yang digunakan sebagai substrat.

Walaupun dari Gambar 3. diperoleh suhu 160 °C memberikan etanol tertinggi pada proses SSF, namun yield etanol tertinggi tidak terjadi pada suhu 160 °C karena hanya mencapai 14,24 %. Hal ini dikarenakan perolehan biomassa pada suhu 160 °C lebih kecil dibandingkan suhu proses yang lain seperti yang terlihat pada Gambar 1. Yield etanol tertinggi terjadi pada TKKS dengan perlakuan awal pada suhu 150 °C dengan waktu proses 30 menit yaitu sebesar 15.17 %.



**Gambar 4.** Yield Etanol terhadap TKKS Awal

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa suhu dan waktu proses memberikan pengaruh yang signifikan terhadap hasil perlakuan awal. Semakin lama waktu proses semakin tinggi delignifikasi yang dihasilkan, namun semakin sedikit biomassa yang dihasilkan. Semakin tinggi suhu proses dihasilkan delignifikasi yang semakin tinggi. Kondisi optimal pada proses perlakuan awal adalah pada suhu 150°C dan waktu 30 menit. Pada kondisi ini delignifikasi TKKS mencapai 76,74%, dan perolehan biomassa sebesar 35,97%, dengan konversi etanol terhadap TKKS sebesar 15,17 % (b/b).

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada Hendris Hendarsyah dan Irni Fitria yang telah membantu penelitian ini. Pelaksanaan

penelitian ini didanai oleh Pusat Penelitian Kimia LIPI melalui Program Prioritas Nasional (PN) Bioenergi 2014.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] E.I Wiloso, E. Triwahyuni, V. Barlianti, Muryanto. Review potensi pengembangan bioetanol dari biomasa lignoselulosa kelapa sawit. Prosiding Seminar Nasional Kimia, Surabaya. Indonesia, 2010.
- [2] Y. Sudiyani. Utilization of biomass waste empty fruit bunch fiber of palm oil for bioethanol production, Research Workshop on Sustainable Biofuel , 2009. hal 1-15.
- [3] P. C. Badger. Ethanol from cellulose: A general review. In: J, Janick and A, Whipkey (eds.). Trends in new crops and new uses, Alexandria VA: ASHS Press. 2002. 17–21.
- [4] N. Mossier, D. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladish. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*; 96(6): 673-686 (2005).
- [5] M. Y. Harun, A.B.D. Radiah, Z.Z. Abidin, R. Yunus R. Effect of physical pretreatment on dilute acid hydrolysis of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Bioresource Technology*; 102:5193–5199 (2011).
- [6] C.E. Wyman, B.E. Dale, R.T. Elander, M. Holtzapple, M.R. Ladisch, and Y.Y. Lee. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology* 96(18): 1959–1966 (2005).
- [7] S. Zhu, Y. Wu, Z. Yu, Q. Chen, G. Wu, F. Yu, C. Wang, S. Jin. Microwave-assisted alkali pretreatment of wheat straw and its enzymatic hydrolysis. *Process Biochemistry*. 94 (3):437-442 (2006).
- [8] S. Zhu, Y. Wu, Z. Yu, X. Zhang, C. Wang, F. Yu, S. Jin. Production of ethanol from microwave-assisted alkali pretreated wheat straw. *Process Biochemistry* 41:896-873 (2006).
- [9] C.A. Cardona dan O.J. Sanchez. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*. 98: 2415–2457 (2007).
- [10] S. Duangwang dan C. Sangwichien. Optimizing Alkali Pretreatment of Oil Palm Empty Fruit Bunch for Ethanol Production by Application of Response Surface Methodology. *Advanced Material Research vol 622-623*. (2013).
- [11] B. N. Adela, A.B. Nasrin, S.K. Loh, Y.M. Choo. Bioethanol Production by Fermentation of Oil Palm Empty Fruit Bunches Pretreated with Combined Chemicals. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences* 4(10): 234-242. (2014).
- [12] W.I. Choi, J.Y. Park, J.P. Lee, Y.K. Oh, Y.C. Park, J.S. Kim, J.M. Park, C.H. Kim, J.S. Lee. Optimization of NaOH-catalyzed Steam Pretreatment of Empty Fruit Bunch. *Biotechnology for Biofuel*. 6:170, (2013).
- [13] M.J. Taherjadeh, K. Karimi. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production : A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. 9 : 1621-1651 (2008).
- [14] V.B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, D.B. Levin. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnol Advances* 29:675–685 (2011).
- [15] B. Sluiter, R. Hames, C. Ruiz, J. Scarlata, D. Sluiter, M. Templeton, D. Crocker. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Technical report NREL/TP-510-42618*. (2011).
- [16] Y. Sun, J. Cheng. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 83, 1–1. (2002).
- [17] K.E. Kang, M. Han, S.K. Moon, H.W. Kang, Y. Kim, Y.L. Cha, G.W. Choi. Optimization of alkali-extrusion



- pretreatment with twin-screw for bioethanol production from *Miscanthus*. *Fuel* 109;520–526 (2013).
- [18] C. Wan, Y. Zhou, Y. Li. Liquid hot water and alkaline pretreatment of soybean straw for improving cellulose digestibility. *Bioresource Technology* 102:6254–9 (2011)
- [19] E. Sjostrom. Kimia Kayu, Dasar-dasar dan Penggunaan Edisi Kedua. Yogyakarta: UGM-Press. 1995.
- [20] M.A. Millet, A.J. Baker, L.D. Scatter. Physical and chemical pretreatment for enhancing cellulose. *Applied Microbiol Biotechnology* 1976;29:462–8 (1976)
- [21] J.J. Gilligan. The Organic Chemicals Industries. dalam J.L. Pyle. Chemistry and the Technological Backlash. Prentice-Hall, Inc., New Jersey. 1974.
- [22] G. Bernasconi. Teknologi Kimia. Edisi pertama. Jakarta. PT. Pradaya Paramita. 1995.
- [23] S. Watanabe, A.A. Saleh, S.P. Pack, N. Annaluru, T. Kodaki, K. Makino. Ethanol production from xylose by recombinant *Saccharomyces cerevisiae* expressing protein engineered NADH-preferring xylose reductase from *Pichia stipitis*. *Microbiology*, 153, 3044–3054. (2007).
- [24] B. Jin,, H. J. van Leeuwen, B. Patel, H. Doelle,Q. Yu. Production of fungal protein and glucoamylase by *Rhizopus oligosporus* from starch processing wastewater, *Process Biochemistry.*, 34: 59-65. (1999).
- [25] Muryanto, M. Sahlan, Y. Sudiyani. Simultaneous Saccharification and Fermentation of Oil Palm Empty Fruit Bunch for Bioethanol Production by *Rhizopus oryzae*. *International Journal of Environment and Bioenergy*, 3(2): 111-120 (2012).

Halaman ini sengaja dikosongkan

This page intentionally left blank