

Pengaruh Kondisi Proses terhadap *Yield* dan Kadar Lignin Pulp pada Fraksionasi Rumput Perimping dalam Media Asam Formiat

Sherly Oktarizona, Zulfansyah, Zuchra Helwani
Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Email : sherlyoktarizona@rocketmail.com

ABSTRACT

Perimping grass (*Themeda gigantea*) is a lignocellulosic biomass which has not been utilized optimally. Fractionation of perimping grass can be converted into valuable products. The objectives the research is to study the effect of the process condition on pulp yield and lignin content in pulp. The effect of the process conditions were studied by Response Surface Methodology (RSM) using Central Composite Design (CCD). Fractionation of perimping grass performed on a normal boiling point of the solution with a concentration of formic acid (60%, 70% and 80%), the reaction time of 60-180 minutes, solid liquid ratio of 10/1-20/1, 40 grams perimping grass, HCl catalyst 0,1% wt. The result shows that fractionation of perimping grass have yield pulp of 43,91% to 59,23% and lignin pulp 3,26% - 13,92%. The concentration of formic acid and reaction time influence each response significantly.

Keywords: central composite design, formic acid, fractionation of biomass, perimping grass, response surface methodology

1. Pendahuluan

Rumput perimping adalah tanaman liar yang banyak ditemukan di daerah tropis dan belum dimanfaatkan dengan maksimal. Rumput perimping dapat mengganggu lahan pertanian. Pertumbuhan dan penyebarannya yang cepat dengan tinggi mencapai 3 meter dalam 1 musim [Sastrapradja dan Afriastini, 1980]. Rumput perimping berpotensi untuk dikembangkan sebagai bahan baku industri kimia. Metode fraksionasi biomassa dapat mengkonversi rumput perimping menjadi produk yang lebih bernilai ekonomis, karena rumput perimping merupakan bahan yang berlignoselulosa.

Fraksionasi biomassa merupakan proses pemilahan biomassa menjadi komponen utama penyusunnya, yaitu selulosa, hemiselulosa dan lignin. Komponen tersebut dapat dikonversi menjadi berbagai produk seperti pulp, perekat, bahan kimia dan bahan peledak [Dapia et al., 2002; Zhang et al., 2010]. Metode fraksionasi biomassa lebih efektif dan ekonomis dibandingkan konversi termal dan biologi. Konversi termal membutuhkan energi yang lebih besar untuk mengkonversi biomassa menjadi produk yang

bernilai ekonomis, sedangkan konversi biologi membutuhkan waktu yang lebih lama [Lee et al., 2014].

Proses *organosolv* merupakan salah satu metode fraksionasi biomassa yang menggunakan pelarut organik sebagai media pemrosesan. Pelarut organik yang bisa digunakan adalah fenol, glikol, ester, asam organik, aseton, amonia dan amina [Rodriguez dan Jimenez, 2007]. Asam organik yang banyak dikembangkan dalam proses *organosolv* adalah asam formiat. Keunggulan asam formiat sebagai media pemrosesan adalah memiliki selektifitas yang tinggi terhadap proses delignifikasi, harga relatif murah, dapat dilakukan pada suhu rendah dan tekanan atmosfer [Li, 2012]. Asam formiat juga dapat digunakan untuk berbagai jenis biomassa seperti limbah pertanian, limbah perkebunan dan rumput-rumputan [Li et al., 2012; Jahan et al., 2007; Villaverde et al., 2010].

Pemanfaatan rumput perimping sebagai bahan baku fraksionasi biomassa (*organosolv*) belum pernah dilakukan. Oleh karena itu, kajian mengenai fraksionasi rumput perimping perlu dipelajari lebih lanjut

untuk pengembangan asam formiat sebagai media fraksionasi. Perlakuan kondisi proses yang sesuai diharapkan dapat menghasilkan produk dengan kualitas yang sesuai standar. Dengan metode RSM diyakini akan diperoleh kondisi yang dapat menghasilkan pemilahan biomassa secara selektif. Sehingga, upaya pemanfaatan rumput perimping dengan metode fraksionasi diketahui kehandalannya.

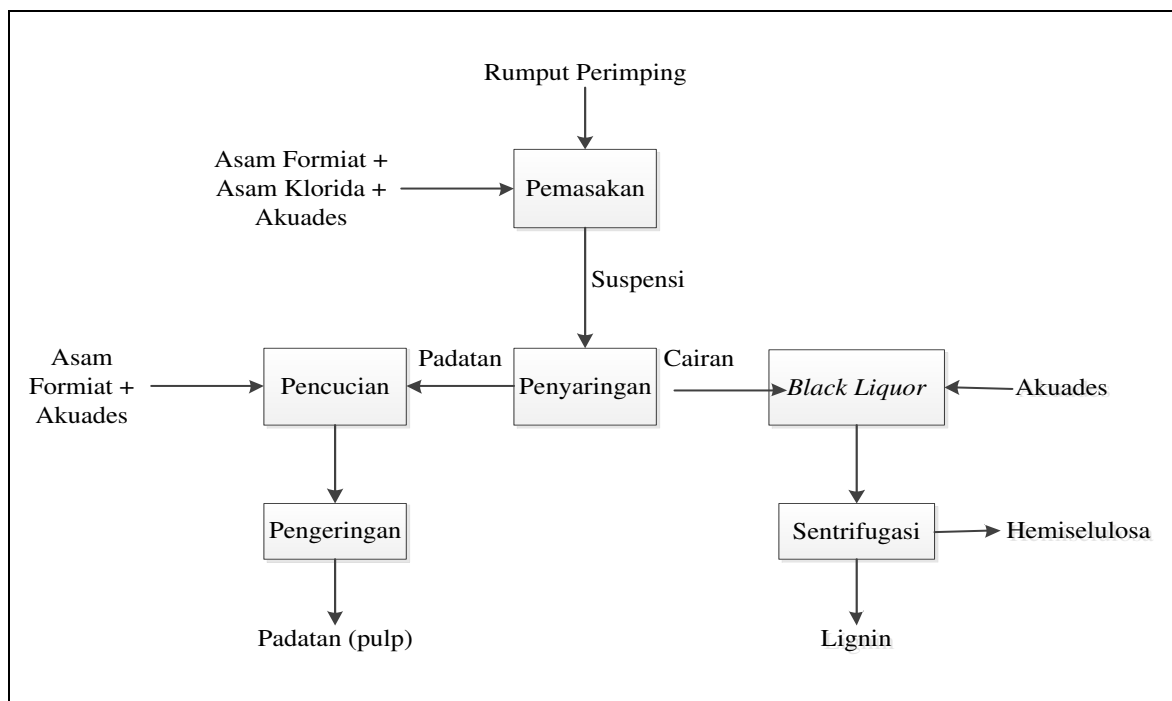
Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh kondisi proses terhadap *yield* dan kadar lignin pulp pada proses fraksionasi dengan rumput perimping. Fraksionasi biomassa dapat meningkatkan nilai guna dari rumput perimping. Data dari penelitian ini dapat memberikan informasi untuk pengembangan fraksionasi biomassa.

2. Bahan dan Metode

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah rumput perimping. Sebelum digunakan rumput perimping dibersihkan, dipotong-potong dengan ukuran ± 2 cm dan dikeringkan dibawah sinar matahari. Percobaan fraksionasi dilakukan dalam reaktor 1 liter, yang dilengkapi dengan

pemanas listrik dan pendingin balik. Skema percobaan fraksionasi rumput perimping dapat dilihat pada Gambar 1. Tahap percobaan meliputi pemasakan, penyaringan, pencucian padatan, pengeringan, analisa padatan dan cairan yang dihasilkan yaitu lignin dan hemiselulosa terlarut. Rancangan percobaan dilakukan berdasarkan *Central Composite Design*, engan 20 tempuhan percobaan dan satu replikasi.

Media asam formiat yang digunakan dalam fraksionasi rumput perimping adalah asam formiat dengan konsentrasi 60%, 70%, 80%, akuades dan HCl sebagai katalis dengan konsentrasi 0,1% berat. Bahan baku sebanyak 40 gram diproses dengan variasi waktu (60, 120 dan 180 menit) dengan perbandingan nisbah cairan-padatan (10/1, 15/1 dan 20/1). Padatan (pulp) hasil percobaan digunakan untuk menghitung *yield* pulp dan kadar lignin pulp. Kadar lignin diuji dengan metode Klason SNI 0492:2008. Pengambilan data pengujian dilakukan pengulangan sebanyak 2 kali (duplo). Pengulangan dalam pengambilan data bertujuan untuk meminimalkan error akibat keadaan yang berubah-ubah.



Gambar 1. Skema Percobaan Fraksionasi Rumput Perimping dalam Media Asam Formiat

3. Hasil dan Pembahasan

Rumput perimping yang digunakan sebagai bahan baku fraksionasi memiliki kadar air 8,5%, dengan komponen selulosa 43%, hemiselulosa 26% dan lignin 18%. Rumput perimping tak jauh berbeda dengan rumput gajah, begitu juga dengan limbah perkebunan seperti tandan kosong sawit dan pelepah sawit. Jika dibandingkan dengan biomassa *hardwood*, rumput perimping

Rumput perimping memiliki komposisi selulosa yang cukup tinggi jika dibandingkan dengan limbah pertanian seperti batang jagung dan jerami padi [Daud et al., 2013; She et al., 2012]. Komposisi kimia dari rumput memiliki komposisi selulosa yang berimbang, namun komposisi lignin pada *hardwood* lebih tinggi. Komposisi kimia berbagai biomassa ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Kimia Berbagai Biomassa

Biomassa	Selulosa (%)	Hemiselulosa (%)	Lignin (%)	Sumber
<i>Hardwood</i>				
- Akasia	44,70	14,60	23,40	Dominguez et al., 2014
- Eukaliptus	44,99	16,00	24,70	Romani et al., 2013
<i>Limbah Perkebunan</i>				
- Tandan kosong sawit	40,50	24,60	22,00	Hong et al., 2013
- Pelepah sawit	44,00	30,40	15,40	Sabiha et al., 2014
<i>Rumput-rumputan</i>				
- Rumput miskantus	50,90	14,90	20,80	Brosse et al., 2012
- Rumput gajah	40,00	30,00	17,70	Gomes et al., 2013
- Rumput perimping	43,00	26,00	18,00	Penelitian ini

Pengaruh konsentrasi asam formiat (x_1), waktu reaksi (x_2) dan nisbah cairan-padatan (x_3) terhadap *yield* pulp dan kadar lignin pulp dimodelkan dengan persamaan polinomial orde II. Koefisien-koefisien model dianalisis dengan uji-t pada tingkat signifikansi 95%,

sedangkan kecocokan model dianalisis dengan uji F. Pengujian kecocokan model terhadap *yield* dan kadar lignin pulp dari hasil percobaan dengan analisis varian dapat dilihat pada Tabel 2 dan Tabel 3.

Tabel 2. ANOVA *Yield* Pulp

Source	SS	df	MS	F-value	P-value
Model	980,91	9	108,99	22,74	< 0,0001
X_1 -Konsentrasi	563,73	1	563,73	117,63	< 0,0001
X_2 -Waktu	266,46	1	266,46	55,60	< 0,0001
X_3 -Nisbah	8,12	1	8,11	1,69	0,2030
X_1X_2	23,67	1	23,67	4,94	0,0340
X_1X_3	2,53	1	2,53	0,53	0,4730
X_2X_3	3,42	1	3,42	0,71	0,4050
X_1^2	38,45	1	38,45	8,02	0,0080
X_2^2	84,55	1	84,54	17,64	< 0,0001
X_3^2	0,92	1	0,92	0,19	0,6650
<i>Error</i>	143,78	30	4,79		
<i>Lack of fit</i>	52,04	5	10,408	2,67	0,0530
<i>Pure error</i>	91,74	25	3,67		
Total	1124,68	39			
Standar Deviasi	: 2,19			R^2 (adj)	: 83,38%
R^2	: 87,22%			R^2 (pred)	: 75,92%

Tabel 3. ANOVA Kadar Lignin Pulp

<i>Source</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F-value</i>	<i>P-value</i>
Model	416,49	9	46,28	28,92	< 0,0001
X ₁ -Konsentrasi	367,28	1	367,28	229,50	< 0,0001
X ₂ -Waktu	22,75	1	22,75	14,22	< 0,0001
X ₃ -Nisbah	5,21	1	5,21	3,26	0,0810
X ₁ X ₂	0,56	1	0,56	0,35	0,5580
X ₁ X ₃	0,25	1	0,25	0,16	0,6950
X ₂ X ₃	9,00	1	9,00	5,62	0,0240
X ₁ ²	1,37	1	1,37	0,86	0,3620
X ₂ ²	9,42	1	9,42	5,88	0,0220
X ₃ ²	0,53	1	0,53	0,33	0,5690
<i>Error</i>	48,01	30	1,60		
<i>Lack of fit</i>	10,66	5	2,13	1,43	0,2490
<i>Pure error</i>	37,35	25	1,49		
Total	464,50	39			
Standar Deviasi	: 2,19			R ² (adj)	: 83,38%
R ²	: 87,22%			R ² (pred)	: 75,92%

Hasil ANOVA *yield* dan kadar lignin pulp menunjukkan bahwa variabel proses dengan nilai *p-value* kecil dari $\alpha = 0,05$ adalah kondisi proses yang berpengaruh pada model. Sedangkan nilai *p-value* dari *lack of fit* yang didapat untuk *yield* dan kadar lignin pulp tidak signifikan terhadap model. Nilai R² pada *yield* pulp dan kadar lignin pulp sebesar 87,22% dan 89,66% menunjukkan adanya pengaruh kondisi proses terhadap respon sebesar 87,22% dan 89,66%. Sedangkan

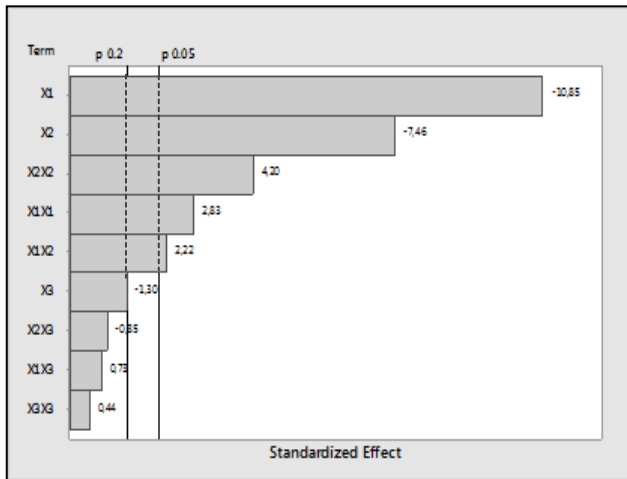
$$Y_1 = 47,48 - 4,54x_1 - 3,12x_2 + 1,22x_1x_2 + 1,16x_1^2 + 1,71x_2^2 \dots\dots\dots(1)$$

$$Y_2 = 7,80 - 3,67x_1 - 0,91x_2 + 0,75x_2x_3 + 0,22x_1^2 + 0,57x_2^2 \dots\dots\dots(2)$$

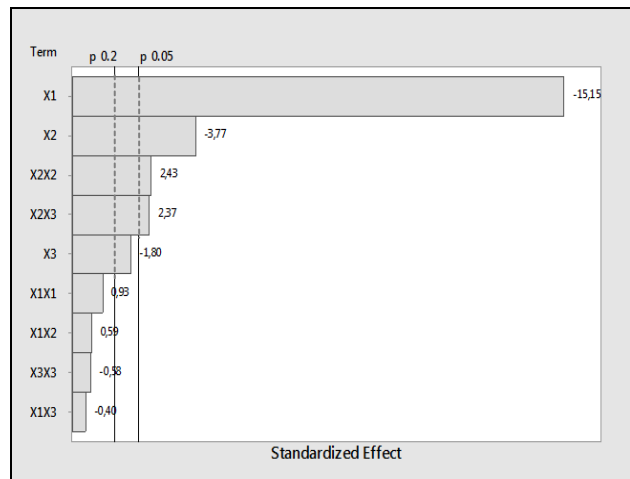
Hasil analisis statistik menunjukkan bahwa nisbah cairan-padatan merupakan kondisi proses yang tidak memberikan pengaruh terhadap respon *yield* pulp dan kadar lignin pulp. Sedangkan konsentrasi asam formiat merupakan kondisi proses yang paling berpengaruh untuk *yield* pulp dan kadar lignin pulp. Kondisi proses yang berpengaruh untuk setiap respon ditampilkan pada Gambar 2 dan Gambar 3. Nilai dari variabel respon *yield* dan kadar lignin pulp

sisanya dipengaruhi oleh variabel bebas lainnya. Dari pengujian determinasi yang dilakukan menunjukkan bahwa model regresi yang diperoleh sesuai terhadap *yield* dan kadar lignin pulp. Uji F pada ANOVA juga menunjukkan bahwa model telah cocok terhadap data hasil percobaan. Sehingga didapatkan persamaan empiris untuk *yield* dan kadar lignin pulp seperti pada persamaan 1 dan 2.

dapat diprediksi dari persamaan untuk kondisi proses tertentu. Sedangkan untuk melihat besarnya pengaruh koefisien-koefisien model terhadap variabel respon dapat dilakukan melalui uji t. Kondisi proses yang berpengaruh diperlihatkan melalui diagram pareto. Konsentrasi asam formiat merupakan kondisi proses yang paling berpengaruh. Konsentrasi asam formiat dan waktu reaksi memberikan pengaruh negatif terhadap *yield* dan kadar lignin pulp.



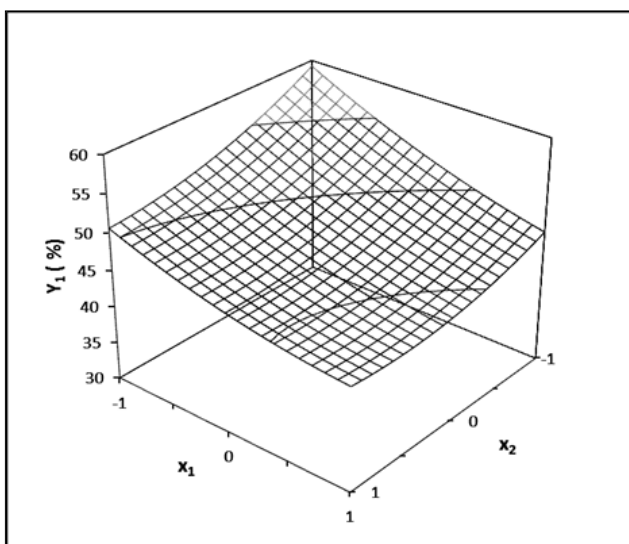
Gambar 2. Diagram Pareto Pengaruh Kondisi Proses terhadap *Yield* Pulp



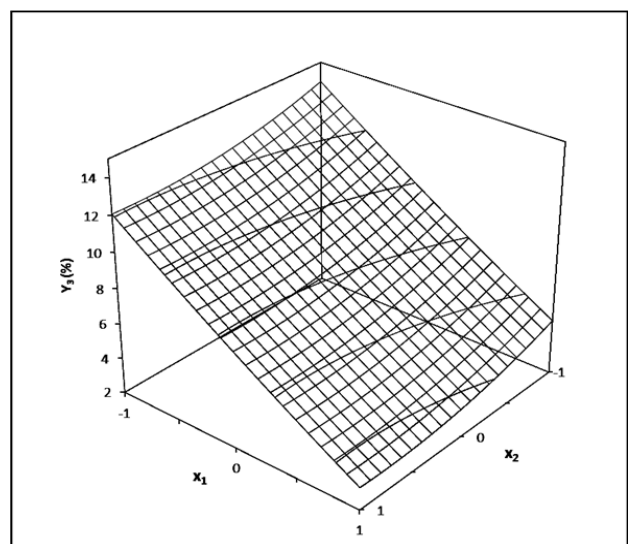
Gambar 3. Diagram Pareto Pengaruh Kondisi Proses terhadap Kadar Lignin Pulp

Yield pulp hanya dipengaruhi oleh interaksi variabel proses konsentrasi asam formiat dan waktu reaksi (x_1x_2). Sedangkan kadar lignin pulp dipengaruhi oleh interaksi waktu reaksi dan nisbah cairan padatan (x_2x_3). Pengaruh kuadrat variabel proses juga terlihat pada *yield* dan kadar lignin pulp. *Yield* pulp dipengaruhi oleh kuadrat waktu reaksi

(x_2^2) dan kuadrat konsentrasi asam formiat (x_1^2). Namun kadar lignin pulp hanya dipengaruhi oleh kuadrat waktu reaksi. Pengaruh variabel proses terhadap *yield* dan kadar lignin pulp ditampilkan dalam grafik respon permukaan pada Gambar 4 dan Gambar 5.



Gambar 4. Pengaruh Konsentrasi Asam Formiat dan Waktu Reaksi terhadap *Yield* Pulp pada Nisbah Cairan-Padatan 10/1



Gambar 5. Pengaruh Konsentrasi Asam Formiat dan Waktu Reaksi terhadap Kadar Lignin Pulp pada Nisbah Cairan-Padatan 10/1

Yield pulp rumput perimping dalam penelitian ini berkisar antara 43,91-59,23%. *Yield* pulp rumput perimping lebih tinggi jika dibandingkan dengan *yield* pulp berbahan

limbah perkebunan dan kayu dalam media asam formiat [Mariana et al., 2010; Dapia et al., 2002]. *Yield* pulp tertinggi diperoleh pada konsentrasi asam formiat 60%, waktu reaksi

60 menit dan nisbah cairan padatan 10/1 yaitu 59,23%.

Peningkatan konsentrasi asam formiat dari 60-80% pada setiap waktu reaksi memberikan pengaruh yang berarti terhadap *yield* pulp. *Yield* pulp cenderung menurun dengan bertambah pekatnya asam formiat dalam larutan pemasak. Penurunan *yield* pulp disebabkan karena hilangnya zat ekstraktif, delignifikasi dan terjadinya hidrolisis polisakarida pada biomassa [Parajo et al., 1993]. Peningkatan konsentrasi asam formiat dapat mempercepat proses delignifikasi dan hidrolisis hemiselulosa. Semakin tinggi konsentrasi asam formiat, maka perubahan warna pada larutan pemasak semakin cepat. Peningkatan konsentrasi asam formiat hingga 90% cenderung menurunkan *yield* pulp [Ligero et al., 2008].

Penurunan *yield* pulp relatif lebih besar pada waktu reaksi dari 60 menit ke 120 menit, dimana penurunan mencapai 12% pada konsentrasi asam formiat 60%. Waktu reaksi yang lama dan meningkatnya konsentrasi asam formiat akan menyebabkan pemutusan ikatan lignin yang semakin banyak, karena pelarut akan semakin lama bereaksi dengan lignin. Sehingga akan menyebabkan *yield* pulp menurun.

Pada penelitian ini pulp rumput perimping memiliki kadar lignin berkisar antara 3,26-13,92%. Kadar lignin pulp terendah diperoleh pada saat konsentrasi asam formiat 80%, waktu reaksi 172 menit dan nisbah cairan-padatan 10/1. Sedangkan kadar lignin pulp tertinggi diperoleh pada saat konsentrasi asam formiat 60%, waktu reaksi 60 menit dan nisbah cairan-padatan 10/1. Ikatan α -aril eter merupakan pengikat rantai-rantai polimer lignin pada makromolekul lignoselulosa. Semakin banyak lignin yang tersisihkan, maka kadar lignin pulp akan berkurang.

Kadar lignin cenderung lebih sedikit pada waktu reaksi lebih lama. Sedikitnya kadar lignin dengan variasi waktu lebih lama disebabkan karena waktu reaksi yang lebih

lama memungkinkan lignin yang terdegradasi lebih banyak. Sedangkan dengan waktu yang lebih singkat, lignin yang tersisihkan masih sedikit. Kadar lignin pulp rumput perimping lebih rendah jika dibandingkan dengan kadar lignin pulp batang pisang pada fraksinasi dalam media asam formiat [Jahan et al., 2007].

4. Kesimpulan

Konsentrasi asam formiat dan waktu reaksi merupakan kondisi proses yang berpengaruh terhadap *yield* pulp dan kadar lignin pulp. Nisbah cairan-padatan tidak memberikan pengaruh terhadap *yield* pulp dan kadar lignin pulp. Kadar lignin pulp terendah didapatkan pada konsentrasi asam formiat 80%, waktu 172 menit dan nisbah cairan-padatan 10/1 dengan *yield* pulp sebesar 43,67%.

Daftar Pustaka

- Dapia, S., Santos, V dan Parajo, J.C. 2002. *Study of Formic Acid as an Agent for Biomass Fractionation*. Biomass and Energy. 22: 213-221.
- Jahan, M.S., Chowdury, D.A.N dan Islam, M.K. 2007. *Atmospheric Formic Acid Pulping and TCF Bleaching of Daincha (Sesbania Aculeata), Kash (Saccharum Spontaneum) and Banana Stem (Musa Cavendish)*. Industrial Crops and Products. 26: 324-331.
- Jahan, M.S., Lee, Z.Z dan Jin, Y. 2005. *Organic Acid Pulping of Rice Straw. I: Cooking, Pulp and Paper Research Division, BCSIR Laboratories*. Dhaka-Bangladesh. 30: 231-239.
- Lee, V.H., Hamid, S.B.A dan Zain, S.K. 2014. *Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose : Structure and Chemical Process*. The Scientific World Journal: Hindawi Publishing Corporation.
- Li, F.M., Ni Sun, S., Xu, F dan Cang Sun, R. 2012. *Formic Acid Based Organosolv Pulping of Bamboo (Phyllostachys*

- Acuta*) : *Comparative Characterization of The Dissolved Lignins with Milled Wood Lignin*. *Chemical Engineering Journal*. 179: 80-89.
- Ligero, P., Villaverde, J.J., Vega, A dan Bao, M. 2008. *Delignification of Eucalyptus Globulus Saplings in Two Organosolv Systems (Formic Acid and Acetic Acid) Preliminary Analysis of Dissolved Lignins*. *Industrial Crops and Products*. 27: 110-117.
- Montgomery, D.C. 1997. *Design and Analysis of Experiments*, 5rd Ed. J. Wiley & Sons: New York.
- Parajo, J.C., Alonso, J.L dan Vazquez. 1993. *On The Behavior of Lignin and Hemicellulose During Asetosolv Processing*. *Bioresource Technology*. 46: 233-240.
- Parajo, J.C., Alonso, J.L dan Santos, V. 1995. *Kinetics of Catalyzed Organosolv Processing of Pine Wood*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34: 4333-4342.
- Sastrapradja, S dan Afriastini, J.J. 1980. *Jenis Rumput Dataran Rendah*. Lembaga Biologi Nasional, LIPI: Bogor.
- Villaverde, J.J., Ligero, P dan Vega, A. 2010. *Miscanthus x Giganteus as a Source of Biobased Product Through Organosolv Fractionation: A Mini Review*. *The Open Agriculture Journal*. 4: 102-110.
- Zhang, M., Qi, W., Liu, R., Wu, S dan He, Z. 2010. *Fractionating Lignocellulose by Formic Acid: Characterization of Major Components*. *Biomass and Bioenergy*. 34: 525-532.