

Studi Tentang Metode *Merzerisasi* Terhadap Perolehan Total *Yield* Lignoselulosa

Wiwin Rewini Kunusa^{*1}, Hendri Iyabu²

^{1,2}Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Gorontalo
Jl. Jendral Suirman No. 06 Kota Gorontalo 13220, Gorontalo-Indonesia
e-mail: rewinikunusa2014@gmail.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh konsentrasi NaOH dan suhu dalam proses *dewaxing*, *delignifikasi* dan *dehemiselulosa* terhadap total yield yang diperoleh pada sampel limbah tongkol jagung. Hasil yang diperoleh pada proses *dewaxing* dihasilkan yield sebanyak 45,12 gr. Total yield yang dihasilkan setelah proses *dehemiselulosa* pada konsentrasi NaOH 4% memiliki total yield tertinggi yakni 5.2275 gr. Semakin tinggi konsentrasi NaOH, maka total yield yang dihasilkan semakin rendah masing-masing 6% sebesar 4.4228 gr, 8% = 4.2321 gr, 10% = 4.3516, 12% = 4.1606, 14% = 3.7778 gr dan konsentrasi NaOH 17% sebanyak 4.3572 gr. Total yield yang dihasilkan setelah proses *delignifikasi* dan *bleaching* pada konsentrasi NaOH 4% memiliki total yield tertinggi yakni 5.2275 gr. Semakin tinggi konsentrasi NaOH, maka total yield yang dihasilkan semakin rendah masing-masing 6% sebesar 4.4228 gr, 8% = 4.2321 gr, 10% = 4.3516, 12% = 4.1606, 14% = 3.7778 gr dan konsentrasi NaOH 17% sebanyak 4.3572 gr. Proses *mercerisasi* menghilangkan lignin dan hemiselulosa juga menyebabkan fibrilasi dan kerusakan serat menjadi serat-serat kecil, meningkatkan luas permukaan sehingga efektif untuk proses adsorpsi dibanding serat yang tidak diaktivasi.

Kata Kunci: *dewaxing*, *dehemiselulosa*, *delignifikasi*, *mercerisasi*

PENDAHULUAN

Selulosa adalah penyusun utama dinding sel tanaman, membentuk kira-kira 45% berat kering biomassa kayu, sebagai homopolisakarida yang terdiri dari unit Dglucose (anhydroglucose) yang tidak bercabang yang dihubungkan pada 1 dan 4 atom C dengan ikatan β -glikosidik (ikatan β -1,4 glikosidik) [19, 20]. Selulosa memiliki berat molekul (BM) tinggi, dengan tingkat polimerisasi (DP) sampai 20.000 [5]. Penelitian tentang penggunaan sumber daya lignoselulosa seperti residu pertanian, pembangkit energi dan limbah industri sebagai bahan baku untuk pengembangan biofuel telah dilakukan [19]. Selulosa makro dan nanofibers telah menjadi perhatian para peneliti karena memiliki kekuatan dan kekakuan yang

tinggi, biodegradabilitas, produksi yang terbarukan dan aplikasinya dalam pengembangan komposit [22, 23]. Selulosa, hemiselulosa dan lignin merupakan sumber biopolimer terbarukan yang diperoleh dengan berbagai teknologi pretreatment untuk meningkatkan aksesibilitas dan reaktivitas selulosa [1][11][6].

Serat selulosa hasil isolasi memiliki kualitas, daya adsorpsi dan kompatibilitas yang berbeda dengan matriks polimer hidrofobik. Oleh karena itu dibutuhkan pretreatment awal untuk memodifikasi permukaan serat diantaranya yakni dengan proses asetilasi, *mercerisasi*, peroksida, benzoylasi, kopolimerisasi graft dan penggunaan bakteri. *Mercerisasi* meningkatkan ukuran pori dan mengubah serat menjadi serat yang lebih kecil [4],

akibatnya, mercerisasi memiliki efek jangka panjang terhadap sifat mekanik serat terutama pada kekuatan serat dan kekakuan [5]. Pretreatment kimia membatasi proses penyerapan air dan meningkatkan kekasaran permukaan [4]. Berbagai perlakuan awal yang tersedia, secara efektif menghilangkan lignin dan hemiselulosa. Metode isolasi dengan larutan NaOH pada bahan lignoselulosa menyebabkan terjadinya *Swelling*, peningkatan luas permukaan, penurunan derajat polimerisasi (DP), penurunan kristalinitas, pemisahan rantai struktural antara lignin dan karbohidrat dan terganggunya struktur lignin dengan penurunan kadar lignin dari 24 - 55% [11]. Reaksi polimerisasi menghasilkan distribusi bobot dan bentuk molekul. Bobot molekul polimer dapat dinyatakan sebagai berat molekul rata-rata, dan polidispersitas.

Beberapa penelitian telah dilakukan diantaranya yakni [3] mengekstrak mikrofibril selulosa dari sisa residu selai kelapa dengan menggunakan proses ekstraksi klorinasi dan alkali. Karakterisasi kimia mikrofibril selulosa menegaskan bahwa fraksi massa α -selulosa meningkat dari 0,373 kg⁻¹ menjadi 0,896 kg⁻¹ setelah melalui proses *dewaxing*, *delignifikasi* klorit dan *dehemiselulosa* menggunakan ekstraksi alkali [3]. Kadar lignin yang cukup tinggi (25%) menghambat laju hidrolisis, karena lignin melindungi selulosa dan hemiselulosa dalam dinding sel tanaman. Pada sampel gandum, proses *dewaxed* menggunakan HCl dilanjutkan proses *delignifikasi* menggunakan larutan etilen glikol/NaCl menghasilkan selulosa 48,9% -55,5%, hemiselulosa 1,2% -3,2%, dan lignin 0,97% - 3,47% [13]. Produksi selulosa dari biomassa lignoselulosa memerlukan langkah awal untuk menghilangkan hemiselulosa dan lignin sebagai pelindung selulosa. Penghilangan hemiselulosa dan lignin dengan menggunakan larutan alkali seperti NaOH dan dilanjutkan dengan pemutihan [6]. menggunakan campuran metode asam format dan hidrogen peroksida Nazir. ekstraksi selulosa dalam larutan NaOH 17,5% pada suhu 20°C selama 45

menit dan kemudian dicuci dengan asam asetat 10%. Kemudian serat diolah dengan asam asetat 0,8% dan asam nitrat 0,7% dengan perbandingan 15: 1 pada suhu 120°C selama 15 menit [16]. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh konsentrasi NaOH dan suhu dalam proses *dewaxing*, *delignifikasi* dan *dehemiselulosa* terhadap total yield yang diperoleh pada sampel limbah tongkol jagung.

Penelitian awal tentang pretreatment alkalin terutama untuk optimalisasi proses *swelling* selulosa telah diteliti dengan berbagai reagen alkalin termasuk NaOH [2,4,8,9] KOH [3,4,5] larutan amonia [6,7], NH₄OH [8], NaOH dan H₂O₂ [9,10]. NaOH dan NH₃ [5][9] NaOH/Urea [16]. NaOH adalah alkali yang sesuai digunakan dalam degradasi struktur selulosa pada sampel ampas tebu [24] Isolasi selulosa dari sekam buah nypa dengan perlakuan NaOH 10% dan 17% [4] optimasi konsentrasi NaOH 4%, 8%, 13%, 18% dalam proses *swelling* selulosa [20][23] isolasi selulosa dalam pelarut NH₃ dan NaOH. Konsentrasi optimum NaOH 12%-18% mengubah mengubah struktur molekul dan supramolekul selulosa kapas selulosa I menjadi selulosa II dengan kristalinitas yang menurun dalam pelarut NaOH [20] [25]. Dalam penelitian ini dilakukan kajian tentang metode *mercerisasi* terhadap perolehan total yield lignoselulosa.

METODOLOGI PENELITIAN

Tahap Preparasi Sampel

Sampel yang digunakan adalah limbah tongkol jagung, yang dipotong kecil-kecil ukuran 2cm dibersihkan, dicuci dengan aquadest dan dikeringkan angin kemudian dioven suhu 60°C. Sampel diblender sampai ukuran 80 mesh.

Tahap Penghilangan Ekstra Aktif

Proses *dewaxing* yakni penghilangan ekstraaktif dilakukan dengan 50 gr serbuk tongkol jagung 80 mesh diisokhlet dalam pelarut ethanol ; toluena 2:1 selama 4 jam. Penyaringan dan pencucian sampai pH netral, dikeringkan dengan oven suhu 60°C selama 8 jam.

Limbah tongkol jagung dipotong-potong kecil ±2cm, dicuci dengan aquadest dan di oven suhu 60°C-70°C selama 24 jam. Sampel kering diblender dan di shaker untuk mendapatkan partikel serbuk tongkol jagung dengan ukuran 180 mesh. Isolasi selulosa merupakan modifikasi prosedur [12-14]

Tahap Penerapan Metode *Merserisasi*

Tahap ini dilakukan untuk menghilangkan hemiselulosa (*tahap dehemiselulosa*) dengan cara 10 gr serbuk tongkol jagung 80 mesh dilarutkan ke dalam 200 mL larutan NaOH 4%, 6%, 8%,10%,12%,14% dan 17%. Campuran dipanaskan diatas hot plate suhu 100°C selama ±2 jam. Penyaringan dan pencucian sampai pH netral, dikeringkan dalam oven suhu 60°C.

Tahap *De-Lignifikasi* dan *Bleaching*

Tahap *de-lignifikasi* dan *bleaching* menggunakan H₂O₂ 4% ±1 jam suhu kamar. Penyaringan dan pencucian sampai pH netral, dioven suhu 60°C selama 8 jam dan diperoleh produk selulosa. Produk selulosa dihidrolisis dengan HCl 0,1N perbandingan 1 : 2 dan direfluks pada suhu 80°C selama ±2 jam. Endapan disaring dan pencucian dengan aquadest hingga pH netral dan dioven pada suhu 60°C selama 8 jam dihasilkan produk selulosa mikrokristalin (MCC).

Perhitungan Total Yield (y)

Total *yield* analysis mengacu pada prosedur analisis [23]. Total *yield* (y) dapat diperoleh dengan menggunakan rumus:

$$Y, \% = 100 \left(\frac{W}{W_0} \right)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tahap Penerapan Metode *Merserisasi*

Metode mercerisasi meningkatkan ukuran pori dan mengubah serat menjadi serat yang lebih kecil [4], akibatnya, mercerisasi memiliki efek jangka panjang terhadap sifat mekanik serat terutama pada kekuatan serat dan kekakuan [5]. Pretreatment kimia membatasi proses penyerapan air dan meningkatkan kekasaran permukaan [4].

Berbagai perlakuan awal yang tersedia, secara efektif menghilangkan lignin dan hemiselulosa.

Proses *Dewaxing*

Sebelum perlakuan alkali penghilangan senyawa ekstraaktif untuk mencegah pembentukan hasil-hasil kondensasi dengan lignin selama proses isolasi. Produk dari ekstrak ini adalah berwarna coklat muda mengindikasikan bahwa masih terdapat zat pengotor lain selain lignin dan hemiselulosa [11]. Protein, garam anorganik, asam lemak, asam resin, lilin, tannin dan senyawa berwarna terekstrak dalam pelarut atau air. Pencucian dengan air panas selain untuk penetralan pH juga untuk menghilangkan tannin [4]. Sampel direfluks dalam pelarut air suhu 95-100°C selama 2 jam untuk menghilangkan metabolit primer memudahkan ekstraksi selulosa [Maryam Husin]. Proses *dewaxed* menggunakan pelarut toluene-ethanol (2: 1) selama 6 jam dengan 50 gr sampel. Setelah proses *dewaxing* dihasilkan yield sebanyak 45,12 gr [16].

Tabel 1. Total yield dalam proses ekstraksi dan isolasi selulosa

NaOH (%)	Total Yield					
	Proses De-hemiselulosa		Proses Delignifikasi & Bleaching		Proses Hidrolisis	
	(gr)	(%)	(gr)	(%)	(gr)	(%)
4	5.2275	52.275	4.7725	47.725	4.2264	42.264
6	4.4228	44.228	4.4348	44.348	3.4645	34.645
8	4.2321	42.321	4.0002	40.002	3.5753	35.753
10	4.3516	43.516	3.8976	38.976	3.3374	33.374
12	4.1606	41.606	3.9996	39.996	2.8386	28.386
14	3.7778	37.778	3.0112	30.112	3.3176	33.176
17	4.3572	43.572	4.1112	41.112	3.5363	35.363

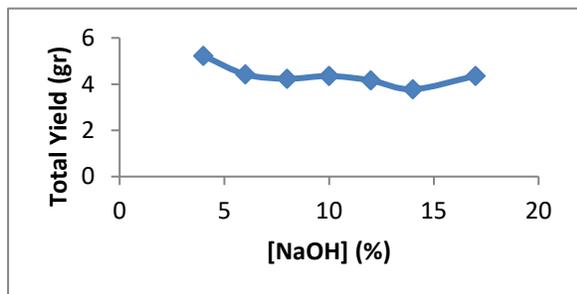
Proses *De-Hemiselulosa*

Hasil penelitian menjelaskan total yield yang dihasilkan setelah proses de-hemiselulosa pada konsentrasi NaOH 4% memiliki total yield tertinggi yakni 5.2275 gr. Semakin tinggi konsentrasi NaOH, maka total yield yang dihasilkan semakin rendah masing-masing 6% sebesar 4.4228 gr, 8% = 4.2321 gr, 10% = 4.3516, 12% = 4.1606, 14% = 3.7778 gr dan konsentrasi NaOH 17% sebanyak 4.3572 gr. Perlakuan dengan alkali (NaOH) tidak hanya menyebabkan pelebaran

kisi tetapi juga perubahan dalam konformasi dan pergeseran bidang-bidang kisi. Terbentuk Natrium Selulosa I dimana gugus-gugus -OH molekul selulosa diubah menjadi gugus -ONa sehingga dimensi selulosa menjadi lebih besar dengan reaksi sebagai berikut :



Konsentrasi dinyatakan sebagai volume kation terhidrat yang merupakan ukuran ruangan yang dibutuhkan. Pada konsentrasi rendah hanya pori-pori yang besar dalam struktur selulosa yang terisi. Semakin tinggi konsentrasi NaOH maka gugus-gugus -OH menjadi kian mudah dimasuki air. Setelah pencucian yang intensif, ion-ion NaOH yang terikat hilang dan suatu kisi lain terbentuk yakni Kisi Selulosa II [2].



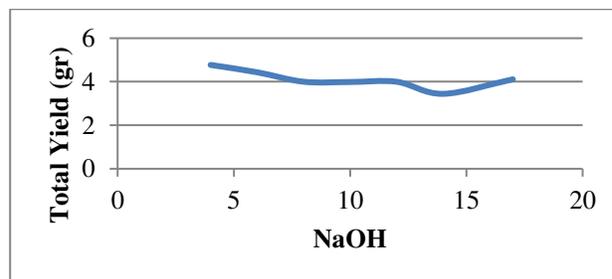
Gambar 1. Total yield setelah proses de-hemiselulosa

Penurunan rendemen karena selulosa dan sebagian besar karbohidrat rantai pendek yang ikut terdegradasi dengan semakin meningkatnya konsentrasi NaOH [4]. Penggunaan NaOH adalah untuk menghilangkan hemiselulosa. Hidrolisis basa dilakukan untuk memotong rantai hemiselulosa agar terpisah dari rantai utama yaitu selulosa. Selain itu reaksi dengan NaOH akan menyebabkan molekul lignin terdegradasi akibat pemutusan ikatan aril-eter, karbon-karbon, aril-aril dan alkali-alkali. Padatan yang diperoleh selulosa dengan kemurnian tinggi [15]. Proses mercerisasi menghilangkan lignin dan hemiselulosa juga menyebabkan fibrilasi dan kerusakan serat menjadi

serat-serat kecil, meningkatkan luas permukaan sehingga efektif untuk proses adsorpsi dibanding serat yang tidak diaktivasi [8]. Proses dehemiselulosa menggunakan 10% KOH [5]. Pretreatment dengan 0,75% KOH pada suhu 60°C selama 25 menit, strukturnya rusak, dan terbentuk pori-pori. Suhu 120°C, maka struktur lebih rusak dan meningkatnya luas permukaan luar [2]. Perlakuan dengan basa untuk menghilangkan hemiselulosa dan lignin, dan pemutihan (bleaching) secara dua tahap dengan H₂O₂/(TAED), selanjutnya menggunakan asam asetat dan nitrat, untuk proses delignifikasi dari pulp selulosa

Proses delignifikasi dan bleaching

Delignifikasi adalah suatu proses pendahuluan penghilangan lignin pada material berlignoselulosa. Delignifikasi merupakan salah satu perlakuan yang berpengaruh terhadap biokonversi biomasa berlignoselulosa menjadi etanol, karena delignifikasi berpengaruh terhadap proses hidrolisis dan fermentasi. Hasil penelitian menjelaskan total yield yang dihasilkan setelah proses delignifikasi dan bleaching pada konsentrasi NaOH 4% memiliki total yield tertinggi yakni 5.2275 gr. Semakin tinggi konsentrasi NaOH, maka total yield yang dihasilkan semakin rendah masing-masing 6% sebesar 4.4228 gr, 8% = 4.2321 gr, 10% = 4.3516, 12% = 4.1606, 14% = 3.7778 gr dan konsentrasi NaOH 17% sebanyak 4.3572 gr.

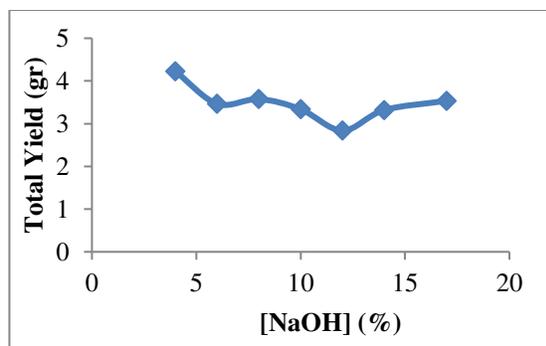


Gambar 2. Total yield setelah proses delignifikasi dan bleaching

Tingkat delignifikasi juga dipengaruhi oleh konsentrasi alkali. Perolehan endapan meningkat mulai pada konsentrasi NaOH 14%-17% [24]. Proses delignifikasi dengan basa H₂O₂ dihubungkan dengan ekstraksi bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan NaOH, suhu dan waktu proses delignifikasi akan meningkatkan kandungan selulosa dalam tongkol jagung dan menurunkan kandungan lignin dalam serat sampai pada titik optimumnya [14]. Berdasarkan hasil penelitian, pada kondisi optimum, yaitu konsentrasi NaOH 4%, suhu 90°C, dan waktu 1 jam maka diperoleh total yield sebesar 5.2275 gr.

Proses Hidrolisis menggunakan HCl

Hasil penelitian menjelaskan total yield yang dihasilkan setelah proses hidrolisis pada konsentrasi NaOH 4% memiliki total yield tertinggi yakni 4.2264 gr. Semakin tinggi konsentrasi NaOH, maka total yield yang dihasilkan semakin rendah masing-masing 6% sebesar 3.4645 gr, 8% = 3.5753 gr, 10% = 3.3374, 12% = 2.8386, 14% = 3.3176 gr dan konsentrasi NaOH 17% sebanyak 4.5363 gr.



Gambar 3. Total yield setelah hidrolisis

Asam klorida meningkatkan pemurnian selulosa dari limbah tongkol jagung. Proses selanjutnya yang terlibat setelah isolasi selulosa mikrokristalin (MCC) dari selulosa yang diperoleh memerlukan penghilangan daerah amorf. Hal ini biasanya dilakukan dengan hidrolisis asam dengan HCl atau H₂SO₄. [4]. Nanofibran selulosa dengan diameter 70 nm dan panjang sekitar 400 nm dibuat dari serat kapas mercerized sebagian oleh hidrolisis

asam [yan li] menunjukkan bahwa selulosa I sebagian diubah menjadi selulosa II dengan perlakuan dengan 14% NaOH pada 150 ° selama 3 jam. selulosa I dan II tidak memiliki perubahan yang nyata setelah hidrolisis asam, dan tidak ada perbedaan antara tingkat hidrolisis untuk selulosa I atau II. Pembentukan nanofiber selulosa melibatkan tiga tahap : pembentukan mikrofibril mirip net, kemudian mikrofibril pendek dan akhirnya nanofibers [12, 14, 16]

PENUTUP

Proses mercerisasi menghilangkan lignin dan hemiselulosa juga menyebabkan fibrilasi dan kerusakan serat menjadi serat-serat kecil, meningkatkan luas permukaan sehingga efektif untuk proses adsorpsi dibanding serat yang tidak diaktivasi [17].

DAFTAR PUSTAKA

- Allison, Tolbert., Hannah, Akinosho., Ratayakorn, Khunsupat., Amit K. Naskar., Arthur, J. Ragauskas. 2014. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. *Journal Biofuels*, Bioprod. Bioref. DOI: 10.1002/bbb.1500.
- Bajpai., 2016. *Preatreatment of Lignocellulose Biomass for Biofuel Production*. Springer, XI 87 p, 5 illus.in color. ISBN: 978-981-10-0686-9.
- Bian, J., Peng, F., Peng, X.P., Peng, P., Xu F, Sun RC. 2012. *Acetic Acid Enhanced Purification of Crude Cellulose From Sugarcane Bagasse: Structural and Morphological Characterization*. *Bioresources*; 7(4): 4626-39.
- Boonyisa ,Wanitwattanarumlug., Apanee, Luengnaruemitchai., and Sujitra, Wongkasemjit I. I. 2012. *Characterization of Corn Cobs from Microwave and Potassium Hydroxide Pretreatment*.
- C. Uma, Maheswari, K., Obi, Reddy., Edison, Muzenda., Last A.V. Rajulu. 2012. *Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue – Cocos nucifer L*. Article November 2012 with 531 Reads. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.06.039.

Daron Zych. 2008. The Viability of Corn Cobs as a Bioenergy Feedstock. This literature review was undertaken as part of a summer internship in renewable energy at the West Central Research and Outreach Center, University of Minnesota August

Elmer O. Kraemer., William D. Lansig. 1935. The Molecular Weights of Cellulose and Cellulose Derivates. Article. *J. Phys. Chem.*, 1935, 39 (2), pp 153 – 168. DOI: 10.1021/j150362a001. Publication Date: January 1934.