

Pemanfaatan Lignin dari Biomassa Rami, Kenaf, dan Agave Untuk Sumber Bioenergi

Farida Rahayu, Mala Murianingrum, dan Nurindah

Balai Penelitian Tanaman Pemanis dan Serat

Jln. Raya Karangploso, Kotak Pos 199, Malang, Indonesia

E-mail: idadafarida22477@gmail.com

Diterima: 19 Nopember 2019; direvisi: 14 Januari 2020; disetujui: 15 Januari 2020

ABSTRAK

Biomassa lignoselulosa memiliki potensi sebagai material penghasil bahan kimia dan biomaterial. Lignin adalah polimer alami yang ketersediaannya paling melimpah kedua setelah selulosa. Lignin merupakan biopolimer berbasis fenol dan memiliki kandungan karbon lebih tinggi daripada oksigen yaitu dengan ratio 2:1 sehingga kandungan energinya lebih besar daripada selulosa. Hal ini menjadikan lignin sebagai bahan baku untuk memproduksi bahan bakar dan senyawa aromatik seperti fenol, benzene, toluene, xilen, karbon fiber, karbon aktif dan material komposit lainnya. Bahan-bahan tersebut digunakan secara berkelanjutan dalam suatu produksi, sebagai sumber energi, katalis dan untuk mengatasi polusi lingkungan atau kontaminasi. Tersedia berbagai sumber lignin, termasuk tanaman serat seperti agave, kenaf dan rami. Sifat fisik dan sifat kimia lignin akan berbeda antara satu dengan lainnya tergantung dari asal sumbernya dan metode ekstraksi yang digunakan. Keberhasilan dalam mencapai tujuan pemanfaatan lignin tergantung pada pengembangan teknologi untuk mengatasi tantangan-tantangan, seperti: 1) teknologi *pretreatment* yang efisien dan teknologi ekstraksi untuk pemisahan lignin dengan kemurnian tinggi; 2) analisis dan karakterisasi kuantitatif yang tepat untuk lignin dalam proses transformasi kimia; 3) pendekatan baru untuk konversi lignin menjadi produk berharga. Tinjauan ini merangkum inovasi mutakhir terbaru dari konversi lignin dengan fokus pada tiga aspek utama yang disebutkan di atas serta potensi tanaman serat sebagai sumber lignin yang terbarukan.

Kata kunci: konversi; biomassa; lignin; agave; kenaf; rami

Utilization of Lignin from Ramie, Kenaf and Agave Biomass for Bioenergy Sources

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass has the potential to produce chemicals and biomaterials. Lignin is a natural polymer whose availability is the second most abundant after cellulose. Lignin is a phenol-based biopolymer and has a higher carbon content than oxygen in a ratio of 2: 1, so that the energy content is greater than cellulose. This makes lignin as a raw material for producing fuels and aromatic compounds such as phenols, benzene, toluene, xylene, carbon fiber, activated carbon and other composite materials. These materials are used sustainably in a production, as a source of energy, as a catalyst and to overcome environmental pollution or contamination. Various sources of lignin are available, including fiber plants such as agave, kenaf and flax. The physical and chemical properties of lignin differ from one another depending on the origin of the source and the extraction method used. Success in achieving the goal to utilize lignin depends on developing technology to overcome the following challenges, such as: 1) efficient pretreatment technology and extraction technology for the separation of high-purity lignin; 2) appropriate quantitative analysis and characterization for lignin in the process of chemical transformation; 3) a new approach to the conversion of lignin into valuable products. This review summarizes the latest up-to-date innovations of lignin conversion with a focus on the three main aspects mentioned above and the potential of fiber crops as a source of renewable lignin.

Keyword: conversion, biomass, lignin, agave, kenaf, ramie

PENDAHULUAN

Peningkatan populasi global menyebabkan peningkatan kebutuhan akan energi dan masalah lingkungan (Schutyser et al., 2018; Sun et al., 2018). Pemenuhan energi, terutama bahan bakar, berbasis fosil secara perlahan dan pasti telah dialihkan pada sumber energi baru dan terbarukan. Hal ini dimaksudkan untuk memenuhi kebutuhan hidup masyarakat yang berkelanjutan dan lingkungan yang terjaga kelestariannya. Saat ini, usaha untuk pemenuhan kebutuhan energi berbasis biomassa sedang menjadi topik yang banyak didiskusikan. Biomassa yang pada umumnya berupa lignoselulosa, yang tersusun dari selulosa, hemiselulosa dan lignin, merupakan bahan baku yang menjanjikan untuk produksi biofuel dan bahan biokimia lainnya (Rinaldi et al., 2016). Sementara sumber energi yang terbarukan lainnya termasuk energi matahari, angin dan air hanya dapat menghasilkan energi, potensinya sebagai bahan baku untuk bahan bakar telah banyak ditekankan pada penggunaan biomassa. Sebagai sumber karbon berlimpah dan dapat dikonversi menjadi energi dan bahan kimia bernilai tambah, biomassa dapat menggantikan sumber karbon dari fosil.

Di antara bahan baku biomassa, lignoselulosa telah dipelajari dapat dimanfaatkan untuk memproduksi bioethanol berbasis gula dan telah digunakan secara luas sebagai pengganti bensin. Namun, selama ini lignin salah satu komponen utama lignoselulosa lebih dianggap sebagai kontaminan ketika gula dari selulosa (32–52%) dan hemiselulosa (16–33%) adalah produk yang diminati (Isikgor & Becer, 2015; Ragauskas et al., 2014; Yang et al., 2007). Sementara produksi bahan kimia yang berharga dari gula lignoselulosa telah dipelajari, lignin, polimer fenolik alami, juga disarankan sebagai sumber daya yang menjanjikan untuk menghasilkan senyawa aromatik untuk menggantikan bahan bakar fosil dan penggunaannya sebagai sumber daya berkelanjutan memiliki potensi (Rinaldi et al., 2016; Limarta et al., 2018).

Lignin adalah satu-satunya bahan baku senyawa aromatik yang tersedia di alam dalam jumlah banyak dan dapat diperbarui karena mudah dijumpai pada sebagian besar tanaman dengan kadar 15–30% dari berat kering tanaman untuk dapat menghasilkan 40% energi (Lupoi et al., 2015; Gillet et al., 2017). Lignin memiliki kandungan karbon lebih tinggi daripada oksigen yaitu dengan ratio 2:1 dan memiliki kandungan energi lebih besar daripada selulosa, sehingga lignin sangat berpotensi sebagai bahan baku untuk memproduksi bahan bakar dan senyawa aromatik seperti fenol, benzene, toluene, dan xilen (Laskar et al., 2013; Schutyser et al., 2018). Lignin merupakan biopolimer berbasis fenol dan dapat digunakan sebagai makromolekul untuk menggantikan fenol dalam proses petrokimia atau didegradasi untuk menghasilkan fenol. Hal ini juga sangat menjanjikan untuk konversi lignin menjadi senyawa dengan nilai tambah seperti karbon fiber, karbon aktif dan material komposit lainnya. Bahan-bahan tersebut digunakan secara berkelanjutan dalam suatu produksi, sebagai sumber energi, katalis dan untuk mengatasi polusi lingkungan atau kontaminasi (Liu et al., 2015). Salah satu contoh pemanfaatan lignin adalah sebagai sumber bahan bakar cair, seperti bahan bakar jet, sehingga lignin dapat meningkatkan nilai ekonomi secara signifikan dari biorifinery untuk mendukung terpenuhinya energi terbarukan (Wang et al., 2017a; Wang et al., 2017b).

Tanaman serat memiliki potensi yang tinggi untuk digunakan sebagai salah satu sumber lignin yang ada di Indonesia, seperti agave, kenaf dan ramie. Tanaman serat tersebut sangat berpotensi sebagai sumber lignin untuk dijadikan sebagai bahan baku dalam produksi bahan bakar dan produk bernilai tambah. Tanaman serat sebagai sumber lignoselulosa dan sumber lignin yang berpotensi besar untuk dimanfaatkan dalam produksi bahan-bahan kimia bernilai tinggi seperti benzene, toluene, xylene dan fenol. Tanaman serat yang dikembangkan di Indonesia sampai dengan saat ini masih dimanfaatkan produk utamanya, yaitu serat alam untuk mendukung industri berbasis serat alam, sedangkan biomassa sisa penyeratan, terutama lignin

yang terdapat dalam biomassa tersebut, masih belum banyak dimanfaatkan. Oleh karena itu, tinjauan ini bertujuan untuk memberikan informasi tentang lignin dalam tanaman serat, terutama kenaf, rami, dan sisal, serta konversi lignin menjadi produk kimia bernilai tambah sebagai bahan kimia dan bahan bakar. Pembahasan tinjauan ditekankan pada ekstraksi, karakterisasi, dan konversi lignin dari tanaman serat kenaf, rami, dan sisal.

LIGNIN DARI TANAMAN SERAT

Serat dan lignin adalah dua dari sumber daya alam terpenting di dunia, karena keduanya memiliki potensi luar biasa sebagai sumber energi, sebagai material yang dapat mengurangi polusi, serta dapat memperbaiki sifat biodegradable pada suatu material. Tanaman serat seperti tanaman rami, kenaf dan agave memproduksi serat sebagai produk utama dengan lignin sebagai produk sampingnya. Pemanfaatan lignin dari tanaman serat sangat memberikan keuntungan, karena selain tetap menghasilkan serat sebagai produk utama, juga dapat memanfaatkan lignin untuk memproduksi senyawa kimia bernilai tambah dan sebagai sumber energi. Biomassa tanaman serat tersusun atas tiga komponen utama yaitu selulosa, hemiselulosa (polisakarida) and lignin (polimer aromatik), dan beberapa komponen nonstructural lainnya seperti protein, mineral dan zat ekstraktif lainnya (Marques et al., 2010).

1. Kenaf

Kenaf (*Hisbiscus cannabinus*) merupakan tanaman semusim, dikategorikan sebagai tanaman serat batang (*bast fiber*). Produk utamanya berupa serat yang diperoleh dari kulit batang, sedangkan batang tengahnya (*core kenaf*) sebagai produk samping. Batang tengah kenaf mempunyai kadar selulosa 53–66%, lignin 8–16%, pectin and hemicellulose 23–35% (Salleh et al., 2014; Morrison et al., 1999; Ohtani et al., 2001). Serat kenaf memiliki karakteristik lignin yang istimewa yaitu pada komponen aromatiknyanya terdapat

senyawa syringyl dan guaiacyl dengan rasio yang tinggi (Pascoal Neto et al., 1996; Ralph, 1996; Seca et al., 1998) (Del Río et al., 2004; Lam et al., 2003) (Del Río et al., 2004; Gutiérrez et al., 2004). Selain itu, lignin dari serat kenaf kaya akan arylglycerol- β -ether yang berikatan dengan erythro diastereomer (Ralph, 1996). Semua komponen aromatik tersebut berpotensi besar sebagai bahan baku untuk produksi senyawa bernilai tinggi, jika dikonversi menjadi senyawa aldehida aromatic, seperti vanilin (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida) dan syringaldehida (4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehida) (Pandey & Kim, 2011; Zakzeski et al., 2010). Zat ini penting dalam industri farmasi, makanan, dan industri minyak wangi. Vanillin digunakan untuk produksi papaverine, ftivazide, dan L-DOPA (Mashkovsky, 2014). Syringaldehida dapat digunakan untuk sintesis trimethoxybenzaldehyde, trimethoprim dan obat-obatan lainnya (Erofeev et al ., 1990). Syringaldehida juga dapat diubah menjadi antrakuinon ter-substitusi, yaitu katalis untuk meningkatkan proses delignifikasi alkali (Tofanica, 2011).

Hasil analisis kadar lignin *core* kenaf yang telah dilakukan untuk varietas kenaf Indonesia adalah 19,38% berdasarkan berat kering (unpublished data). Kadar lignin yang tinggi dari biomassa sisa penyeratan kenaf ini berpeluang untuk dimanfaatkan sebagai sumber bioenergi yang potensial.

2. Rami

Tanaman rami (*Boehmeria nivea*) merupakan tanaman serat yang memiliki kegunaan yang cukup luas selain sebagai sumber serat untuk pembuatan benang, kertas dan tekstil. Selain itu, biomassa tanaman rami juga dimanfaatkan sebagai pakan ternak, bahan baku dalam pembuatan biofarmaka dan senyawa bernilai tinggi yang lain (Sen & Reddy, 2011). Sel-sel dalam batang rami dihubungkan oleh bundel serat yang dibungkus lilin, lignin, selulosa dan pektin, dan komponen-komponen lainnya yang sulit untuk dihilangkan (Ray et al., 2017).

Ada tiga bagian yang dapat diidentifikasi pada batang rami, yaitu korteks (zona kortikal atau kulit kayu), floem-xylem (zona kambial); dan inti empulur (zona medullar). Epidermis dibentuk oleh lapisan tipis sel yang mengandung selulosa yang dimodifikasi, pigmen, mineral dan garam organik. Di bawah epidermis adalah parenkim, yang terdiri dari sel ber dinding tipis terdistribusi tidak teratur, dengan lapisan kristal garam kalsium oksalat disusun oleh pektin dan hemiselulosa. Bagian korteks (kulit kayu) dan xylem (zona kambial) dari tanaman rami memiliki kandungan lignin yang lebih tinggi dari bagian yang lain (Duan et al., 2012).

Kadar lignin pada serat rami sekitar 0,6–0,7%, sedangkan selulosa merupakan komponen terbesar, yaitu sekitar 68,6–76,2% dan hemiselulosa sekitar 13–16% (Faruk et al., 2012). Serat rami mempunyai tipe α dan β -selulosa I dengan tingkat kristalinitas yang tinggi, sehingga membuat seratnya lebih kuat, tahan lama dan tahan terhadap infeksi mikro organisme dan gigitan serangga (Jose et al., 2016; Kumar et al., 2017b). Contò, et al. (2011) melaporkan bahwa dalam empulur batang rami terdapat 44,34% selulosa, 0,64% hemiselulosa, 17,98% lignin, dan 7,97% abu. Angelini dan Tavarini (2013) menganalisis berbagai bagian batang rami pada berbagai tahap perkembangan, tanaman pada usia matang memiliki kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin yang lebih tinggi.

3. Sisal

Tanaman sisal (*Agave sisalana*) merupakan tanaman serat yang diperoleh dari daunnya (serat daun). Tanaman sisal adalah tanaman yang menggunakan jalur *Crassulacean Acid Metabolism* (CAM). Tanaman CAM mengasimilasi karbon di malam hari, sehingga mengurangi gradien difusi air dari daun dan meningkatkan efisiensi penggunaan air, sehingga mampu hidup di daerah semi kering hingga kering. Karena penggunaan sumber daya yang efisien ini, tanaman CAM baru-baru ini telah diperkenalkan sebagai tanaman bioenergi potensial (Press & Press, 2014;

Borland et al., 2009; Smith, 2008). Dalam konteks biofuel, fisiologi CAM memberikan manfaat di luar efisiensi penggunaan nutrisi dan air (Somerville, 2007). Lignin merupakan polimer yang memberikan kekuatan pada xylem untuk menahan tegangan sel selama transpirasi. Pada tanaman CAM, tegangan pada sel xylem sangat rendah karena kadar lignin yang sedikit, dikarenakan proses transpirasi yang rendah. Akibatnya, jumlah lignin yang lebih rendah terlihat jelas dalam komposisi jaringan CAM. Karakteristik lain dari fisiologi CAM yang menguntungkan untuk bahan baku biofuel adalah akumulasi karbohidrat non-struktural yang larut dalam jaringan tanaman (Borland et al., 2009).

Kadar lignin dan selulosa dari serat sisal masing-masing adalah 3–15% (berdasarkan berat kering) dan 68% (Bernardo & Rene, 2009; Iñiguez-Covarrubias et al., 2001; Vieira et al., 2002). Biomassa dari sisa penyeratan sisal dapat digunakan sebagai sumber lignin untuk memproduksi senyawa kimia bernilai tambah dan sebagai salah satu tanaman sumber bioenergi. Cadangan lignin yang rendah dan karbohidrat terlarut yang tinggi dari tanaman CAM merupakan bahan baku berkualitas lebih tinggi karena hanya membutuhkan sedikit *pretreatment* untuk konversi menjadi bahan bakar (Borland et al., 2009; Smith, 2008).

Hasil analisis kadar lignin dari biomassa sisa penyeratan klon sisal koleksi Balittas adalah 12,4–14,6% (unpublished data). Kadar lignin dari biomassa sisa proses penyeratan tersebut lebih tinggi daripada kadar lignin yang terdapat pada serat sisal. Hal ini menunjukkan bahwa biomassa sisa penyeratan sisal mempunyai peluang besar untuk dapat dimanfaatkan sebagai sumber bioenergi.

VALORISASI LIGNIN

Valorisasi lignin menjadi produk bernilai tinggi, seperti senyawa kimia dan bahan bakar, melalui tiga tahapan yaitu ekstraksi lignin, karakterisasi lignin dan konversi lignin. Eks-

traksi lignin dapat dilakukan dengan menggunakan metode hidrolisis asam, hidrolisis basa, enzimatik, redoks atau kombinasi diantaranya. Ekstrak lignin kemudian dikarakterisasi meliputi, analisa berat molekul, struktur lignin seperti metoksil, komponen aromatik, sifat fisik-kimia dan penentuan rasio dari hidroksi fenolik dan hidroksi alifatik. Setelah itu, lignin dikonversi menjadi produk bernilai tinggi dengan menggunakan beberapa metode seperti pirolisis, katalisis dengan asam, basa atau dengan reduksi-oksidasi (Wang et al., 2019). Keberhasilan konversi lignin menjadi produk yang diinginkan dapat mengatasi beberapa masalah yang terkait dengan fraksinasi biomassa termasuk karakterisasi lignin dan turunannya, depolimerisasi lignin dan peningkatan produknya. Efisiensi ekstraksi lignin dan struktur yang dihasilkan dipengaruhi oleh beberapa factor seperti sumber biomassa, metode fraksinasi dan kerumitan fraksinasi (Kim et al., 2018; Saratale et al., 2018; Si et al., 2017).

Karakterisasi lignin cukup sulit dilakukan, karena sifat lignin yang heterogen dan tidak konstan. Selain itu, lignin adalah biopolymer dengan berat molekul yang tinggi, sehingga membutuhkan proses depolimerisasi terlebih dahulu sebelum ditransformasi menjadi bahan bakar atau komponen kimia lainnya. Hal ini disebabkan karena lignin mempunyai ikatan yang kompleks antar senyawa aromatik. Karakter ini berbeda dengan selulosa yang hanya memiliki ikatan sederhana, seperti ikatan β -1,4 glukosida (Zakzeski et al., 2010; Zhou et al., 2011).

Biorifeneri dengan menggunakan biomassa sebagai sumber daya terbarukan membutuhkan pemanfaatan rasional semua komponen dalam lignoselulosa, termasuk selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Konstituen lignoselulosa masing-masing memiliki perbedaan nyata dalam sifat fisik dan kimia, sehingga proses ekstraksi/*pretreatment* perlu dilakukan sebelum proses konversi secara selektif. Pemisahan lignin, hemiselulosa, dan selulosa dari matriks biomassa sering dilakukan

dalam tahap *pretreatment* biomassa atau fraksinasi biomassa (Kim et al., 2018; Schutyser et al., 2018). Dari sudut pandang industri, biorifeneri memerlukan proses konversi yang efisien, sehingga menghasilkan produk biofuel dan bahan kimia bernilai tinggi (Huber et al., 2006; Li et al., 2016; Stephanopoulos, 2007). Biomassa atau lignoselulosa dari tanaman serat dapat diproses melalui biorifeneri untuk produksi alcohol (Kobayashi et al., 2014), asam organik, seperti asam format dan asam levulinate (Werpy and Petersen, 2004), dan furan seperti 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) dan furfural (Agarwal et al., 2018). Bahan kimia ini selanjutnya dapat dikonversi ke berbagai senyawa turunan yang berpotensi digunakan sebagai biofuel, polimer, dan senyawa pelarut.

EKSTRAKSI LIGNIN

Effisiensi ekstraksi atau pemisahan lignin dengan kemurnian tinggi dan struktur yang lebih sedikit terkondensasi merupakan hal yang sangat penting untuk valorisasi lignin. (Hassan et al., 2018; Kim et al., 2018; Wang et al., 2017b). *Pretreatment* biomassa untuk tujuan ekstraksi lignin merupakan langkah awal dari target biorifeneri untuk mengurangi "*recalcitrance*" dalam tahapan volarisasi lignin. Berbagai teknologi *pretreatment* biomassa telah dikembangkan, termasuk hidrolisis asam, hidrolisis alkali, fraksinasi katalitik reduktif atau oksidatif, dan fraksinasi solvolisis. Perbedaan metode *pretreatment* yang digunakan serta tingkat kesulitan fraksinasi, meskipun dalam bahan baku yang sama dapat menghasilkan perbedaan efisiensi delignifikasi, kemurnian lignin maupun struktur lignin (Hanke & Kielian, 2014; Li et al., 2016; Liu et al., 2015) menggunakan ^{13}C *cross-polarization, magic-angle spinning*, dan *solid-state nuclear magnetic resonance* untuk menentukan kadar lignin dari suatu biomassa dengan menggunakan kurva standar, tanpa menggunakan *pretreatment*.

Lignin tersusun dari unit *phenylptopan* yang terdiri dari tiga unit yaitu: unit *guaiacyl* (G), *syringyl* (S), dan *p-hydroxyphenyl-alcohol* (P). Semakin banyak kadar lignin dan hemiselulosa di dalam suatu biomassa, akan semakin menyulitkan selulosa untuk dihidrolisis. Secara umum, struktur lignin yang terisolasi akan sangat bervariasi tergantung dari bahan baku yang berbeda, metode ekstraksi, dan tingkat kerumitan ekstraksi. Saat ini, lignin dalam skala besar dihasilkan dari industri pulp, industri kertas dan beberapa proses biorifeneri lainnya, seperti pembuatan pulp *kraft*, pembuatan pulp serat, pembuatan pulp soda, atau hidrolisis/fraksinasi dengan air panas, asam encer, alkali, atau enzim (Schutyser et al., 2018; Zakzeski et al., 2010).

Metode hidrolisis asam meliputi proses hidrolisis asam encer (0–5% berat HCl, H₂SO₄ atau H₃PO₄, 120°C–240°C) (Liu, 2018; Thomas et al., 2017) dan proses hidrolisis asam pekat (pekat HCl, H₂SO₄ atau HF, 18°C–25°C) (Shahbazi & Zhang, 2010). *Pretreatment* dengan metode hidrolisis alkali juga mirip dengan proses pembuatan pulp alkali, yang menggunakan alkali (misalnya NaOH, Ca(OH)₂, amonia) untuk melarutkan atau mendepolimerisasi lignin, dan untuk mengekstraksi lignin dari matriks biomassa (Kim et al., 2016). Keuntungan dari teknologi hidrolisis menggunakan alkali adalah amonia dapat dengan mudah dipulihkan setelah *pretreatment* karena volatilitasnya yang tinggi (Wang et al., 2019).

Proses hidrolisis enzimatis pada umumnya dilakukan pada kondisi suhu medium (40–50°C), tidak seperti jika menggunakan proses pirolisis yang dilakukan pada suhu tinggi. Untuk proses hidrolisis enzimatis ini, kemurnian dan struktur lignin akan berpengaruh terhadap efektivitas teknik ekstraksi. Untuk lebih meningkatkan kemurnian lignin, proses *pretreatment* harus dapat menghilangkan residu karbohidrat, protein, dan abu dalam residu padat yang diperkaya lignin (Tolbert et al., 2014). *Pretreatment* menggunakan enzim selulase dan hemiselulase dapat mendegradasi polisakarida dalam biomassa menjadi *oligo*

monosakarida terlarut dengan produk samping berupa residu padat kaya akan lignin (Jiang et al., 2017; Yoo et al., 2014). Meskipun berbagai metode telah dikembangkan, tantangan terbesar adalah memperoleh metode pemisahan biomassa lignoselulosa menjadi tiga unsurnya secara efektif, dan tetap memisahkan lignin, selulosa, dan hemiselulosa yang terpisah dalam kualitas yang baik untuk konversi selanjutnya. Saat ini, pengembangan teknologi *pretreatment* lebih banyak menggabungkan antara metode-metode tersebut diatas (Hassan et al., 2018; Kumar et al., 2017a; Liu, 2018; Saratale et al., 2018; Wan et al., 2018; Zhang, 2018).

Teknologi *pretreatment* dengan memanfaatkan metode enzimatis mulai banyak dikembangkan, karena teknik ini lebih ramah lingkungan daripada penggunaan bahan-bahan kimia dan penggunaan suhu tinggi. Pemanfaatan enzim dari mikroorganisme untuk depolimerisasi dan valorisasi lignin menjadi lebih efektif untuk memproduksi senyawa aromatik dari lignoselulosa (Kamimura et al., 2019). Eksplorasi mikroorganisme penghasil enzim untuk biovalorisasi lignin dapat dilakukan di alam Indonesia atau memanfaatkan mikroorganisme koleksi Indonesia Culture Collection (InaCC), Pusat Penelitian Biologi, LIPI. Mikro-organisme yang diperoleh dan berpotensi tinggi untuk digunakan dalam proses biovalorisasi lignin atau ekstraksi lignin dengan metode enzimatis selanjutnya dapat ditingkatkan kinerjanya melalui rekayasa genetik.

KARAKTERISIASI LIGNIN

Beberapa tehnik telah dikembangkan untuk mengkarakterisasi lignin. Tahapan karakterisasi lignin adalah sangat penting karena struktur kimia dan komposisi lignin sangat bervariasi bergantung dari asalnya, jenis lignin dan metode ekstraksi yang digunakan. Berat molekul lignin dapat memberikan informasi tentang derajat polimerisasi dari lignin tersebut. Karakterisasi struktur kimia lignin paling sering dilakukan dengan meng-

gunakan metode spektroskopi. Dengan memahami struktur kimia lignin dapat berguna dalam menentukan sumber lignin, degradasi sampel lignin, hubungan antara sifat fisik dan sifat termal, memilih metode modifikasi yang sesuai, yang dapat menentukan keberhasilan teknik modifikasi tersebut.

Teknik karakterisasi lignin meliputi spektroskopi ultraviolet (UV), spektroskopi Fourier-transforminfrared (FTIR), spektroskopi Raman, spektroskopi resonansi magnetik nuklir (NMR), dan spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS). Diferensial pemindaian kalorimetri (DSC) dan analisis termogravimetri (TGA) sering digunakan untuk meneliti sifat termal lignin, sedangkan analisis mekanik dinamis (DMA) dapat digunakan untuk menentukan sifat termal dan mekanik (Stark et al., 2016). Distribusi berat molekul dapat ditentukan dengan menggunakan kromatografi cair berkinerja tinggi. Sampel yang dimasukkan ke dalam kolom akan diserap oleh absorben, dan komponen bergerak dengan kecepatan yang berbeda tergantung pada sifat kimianya. Waktu retensi, atau waktu di mana sampel muncul dari kolom menunjukkan karakter dari sampel (Tolbert et al., 2014).

KONVERSI LIGNIN

Konversi lignin menjadi produk yang bernilai tinggi dilakukan setelah ekstraksi dan karakterisasi. Lignin dikonversi menjadi produk bernilai tinggi dengan menggunakan beberapa metode seperti pirolisis, katalisis dengan asam, basa atau dengan reduksi-oksidasi.

Saat ini telah banyak dikembangkan metode untuk menghasilkan produk kimia aromatik tanpa menggunakan bahan baku berbasis minyak bumi dengan memanfaatkan komponen aromatik yang terkandung dalam lignin. Ada tiga senyawa aromatik yang paling menjadi fokus konversi lignin, yaitu benzena, toluena, dan xylene (Galkin et al., 2016). Ketiga senyawa aromatik tersebut berfungsi sebagai bahan dasar untuk memproduksi banyak bahan kimia lainnya. Saat ini, pemanfaatan lignin sebagai sumber untuk memproduksi

senyawa-senyawa aromatik sedang banyak dikembangkan. Produk kimia yang diperoleh dari lignin biasanya masih memiliki oksigenasi, termasuk produk seperti fenol atau vanillin (Galkin & Samec, 2016) (Galkin, et al., 2016b).

Untuk konversi lignin menjadi senyawa aromatic yang dituju, ikatan pada lignin tidak hanya harus diputus, tetapi ini juga harus dicegah terjadinya polimerisasi kembali antara fragmen radikal yang dihasilkan. Ada tiga cara konversi lignin, 2 jalur termokimia utama yang digunakan untuk mengisolasi produk kimia yang berguna dari lignin yaitu pirolisis dan oksidasi, serta 1 jalur secara enzimatis.

1. Pirolisis

Pirolisis disebut juga hidrogenolisis (pemanasan zat organik tanpa udara untuk menghasilkan fragmen yang lebih kecil dengan meminimalkan pembakaran menjadi karbon dioksida) dengan ketersediaan hidrogen. Proses ini juga disebut sebagai hidrogenasi, dengan menambahkan pelarut dan/atau katalis ke reaksi ini. Proses hidrogenasi dapat dipercepat dan hasil produk yang diinginkan dapat dimanipulasi. Lignin biasanya dihidrogenasi antara 300 hingga 600 °C, baik di bawah gas hidrogen atau dalam pelarut pendonor hidrogen seperti asam format. Selain itu, katalis lain dan campuran pelarut masih dieksplorasi untuk meningkatkan efisiensi dan kondisi industri yang menguntungkan dari proses ini. Katalis yang biasa digunakan dalam metode ini adalah katalis logam sulfat untuk mengisolasi produk monofenol (Goheen, 1966). Serangkaian percobaan untuk menurunkan biaya dan mengoptimalkan hasil dari reaksi-reaksi ini telah banyak dilakukan. Namun, belum ditemukan metode yang secara signifikan dapat meningkatkan hasil hidrogenasi monofenol dan menurunkan biaya produksi, sehingga sesuai dengan harga pasar dari produk monofenol (Yan et al., 2008).

2. Oksidasi

Oksidasi adalah teknik lain yang digunakan untuk mengisolasi produk aromatik dari lignin. Produk yang dihasilkan dari proses ini biasanya memiliki peningkatan kompleksitas

dan fungsionalisasi, dibandingkan dengan produk dari hidrogenasi. Secara industri, lignin biasanya dioksidasi dengan menggunakan nitrobenzene, hidrogen peroksida, oksida logam, penggunaan oksidan (biasanya gas O₂), dan katalis lainnya (Taraban'ko et al., 1995; Pinto & Borges, 2011; Villar et al., 2001). Proses oksidasi lignin dengan menggunakan katalis dapat dibagi menjadi dua kategori yaitu heterogen dan homogen. Katalis heterogen biasanya lebih disukai secara industri dan telah terbukti menguntungkan dalam oksidasi lignin. Namun, belum ada katalis yang mampu menghasilkan produk kimia dalam hasil yang tinggi dengan biaya yang relatif rendah dari oksidasi lignin. Katalis oksidasi homogen meliputi senyawa berbasis logam dan organik. Garam logam yang paling umum digunakan untuk konversi lignin menjadi produk oksidasi adalah Cu(OH)₂, tetapi campuran produk terisolasi memiliki hasil antara 20,9% dan 38,1%, masih terlalu rendah untuk menjadi relevan secara komersial (Pepper et al., 1967).

3. Enzimatis

Efisiensi dan efektifitas dari metode konversi yang digunakan menjadi faktor utama dalam pemilihan metode konversi lignin. Dua metode yang selama ini digunakan, hidrogenasi dan oksidasi memiliki hambatan yang sama yaitu hasil yang belum optimal dan biaya produksi yang tinggi, sehingga produk yang dihasilkan belum relevan sebagai produk komersial. Di alam, beberapa jamur dan bakteri telah memiliki sistem metabolisme yang canggih untuk mendegradasi lignin, sehingga memiliki potensi yang besar untuk dikembangkan menjadi salah satu teknologi dalam konversi lignin. Namun, terkadang mikroorganisme ini seringkali tidak memiliki sifat yang diperlukan untuk aplikasi industri, seperti produktivitasnya masih rendah. Pengembangan teknologi konversi lignin berbasis "bio" telah mulai dilakukan dengan mempelajari jalur metabolisme serta manipulasi genetiknya untuk menghasilkan produk yang diinginkan (McLeod et al., 2006; Nelson et al., 2002). Banyak enzim yang terlibat dalam

degradasi lignin telah diidentifikasi, dan juga diekspresikan secara heterogen oleh sistem inang yang berbeda. Analisis metagenomik dari ekosistem alami mengungkapkan banyak kandidat baru enzim pendegradasi lignin (Chen & Wan, 2017).

Langkah pertama dalam valorisasi lignin secara biologis adalah dekomposisi polimer lignin. Depolimerisasi alami lignin oleh jamur putih atau jamur coklat, yang menghasilkan enzim oksidatif ekstraseluler, termasuk *laccase* dan *peroxidases*, telah dipelajari secara intensif (Dashtban et al., 2010). Sebagai contoh, *laccase* dapat mengoksidasi unit fenolik dengan oksigen sebagai akseptor elektron. *Laccase* dari *Trametes versicolor* ditunjukkan untuk memutus ikatan β-O-4 dalam model lignin non-fenolik, sedangkan, *laccase* dari *T. villosa* dapat mendegradasi lignin dari kayu (Gutiérrez et al., 2012; Kawai et al., 2002). Mikroba lignolitik telah diidentifikasi selama bertahun-tahun dari berbagai habitat, seperti di tanah, kayu, tanaman, dan bahkan di usus, sedangkan, strain bakteri belum dipelajari seintensif jamur. Secara umum, strain *Streptomyces*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, dan *Bacillus* telah dilaporkan memiliki kemampuan dekomposisi lignin (Lee et al., 2019).

Beberapa bakteri lignolitik telah berhasil diisolasi dari berbagai wilayah di tanah air. Enzim yang diproduksi oleh bakteri lignolitik tersebut akan dimanfaatkan dalam biovalorisasi lignin untuk memproduksi senyawa kimia yang bernilai tinggi. Proses biovalorisasi lignin membuka peluang yang luas untuk diterapkan di Indonesia mengingat Indonesia adalah negara yang kaya akan sumber daya hayati.

PENUTUP

Peningkatan nilai tambah komoditas tanaman serat, seperti kenaf, rami, dan sisal, dapat dilakukan melalui pemanfaatan biomassa sisa penyeratan. Lignin dari lignoselulosa biomassa tanaman serat dapat

dimanfaatkan untuk dikembangkan menjadi senyawa aromatik yang selanjutnya dapat dikembangkan menjadi produk bioenergi bernilai tinggi. Metode ekstraksi, valorisasi dan konversi lignin dari lignoselulosa biomassa tanaman serat telah tersedia. Untuk dapat memanfaatkan lignin dari biomassa tanaman serat memerlukan penelitian untuk memilih teknik ekstraksi lignin yang tepat dan teknik konversi yang berdaya guna untuk menghasilkan produk yang bernilai tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- Agarwal, B., Kailasam, K., Sangwan, R.S., Elumalai, S., 2018. Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 2408–2425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.088>
- Bernardo, G.R.R., Rene, R.M.J., 2009. Contribution of agro-waste material main components (hemicelluloses, cellulose, and lignin) to the removal of chromium (III) from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1533–1538. <https://doi.org/10.1002/jctb.2215>
- Borland, A.M., Griffiths, H., Hartwell, J., Smith, J.A.C., 2009. Exploiting the potential of plants with crassulacean acid metabolism for bioenergy production on marginal lands. *J. Exp. Bot.* 60, 2879–2896. <https://doi.org/10.1093/jxb/erp118>
- Chen, Z., Wan, C., 2017. Biological valorization strategies for converting lignin into fuels and chemicals. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73, 610–621. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.166>
- Contò, G., Carfi, F. & Pace, V., 2011. Chemical composition and nutritive value of ramie plant (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud] and its by-products from the textile industry as feed for ruminants. *J. Agric. Sci. Technol.* 5, 641–646.
- Dashtban, M., Schraft, H., Syed, T.A., Qin, W., 2010. Fungal biodegradation and enzymatic modification of lignin. *Int. J. Biochem. Mol. Biol.* 1, 36–50.
- Del Río, J.C., Gutiérrez, A., Martínez, Á.T., 2004. Identifying acetylated lignin units in non-wood fibers using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18, 1181–1185. <https://doi.org/10.1002/rcm.1457>
- Duan, S., Liu, Z., Feng, X., Zheng, K., Cheng, L., Zheng, X., 2012. Diversity and characterization of ramie-degumming strains. *Sci. Agric.* 69, 119–125. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162012000200006>
- Erofeev, Y.V., Afanas'eva, V. L., and Glushkov, R., 1990. Synthetic routes to 3, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde (Review). *Sci. Res. Inst. Pharm. Chem.* 24, 50–56.
- Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H., Sain, M., 2012. Progress in Polymer Science Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.* 37, 1552–1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
- Galkin, M.V., Samec, J.S.M., 2016. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. *ChemSusChem* 9, 1544–1558. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600237>
- Galkin, M. V., Smit, A.T., Subbotina, E., Artemenko, K.A., Bergquist, J., Huijgen, W.J.J., Samec, J.S.M., 2016. Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass. *ChemSusChem* 9, 3280–3287. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600648>
- Gillet, S., Aguedo, M., Petitjean, L., Morais, A.R.C., Da Costa Lopes, A.M., Łukasik, R.M., Anastas, P.T., 2017. Lignin transformations for high value applications: Towards targeted modifications using green chemistry. *Green Chem.* 19, 4200–4233. <https://doi.org/10.1039/c7gc01479a>
- GOHEEN, D.W., 1966. Hydrogenation of Lignin by the Noguchi Process 205–225. <https://doi.org/10.1021/ba-1966-0059.ch014>
- Gutiérrez, A., Rencoret, J., Cadena, E.M., Rico, A., Barth, D., del Río, J.C., Martínez, Á.T., 2012. Demonstration of laccase-based removal of lignin from wood and non-wood plant feedstocks. *Bioresour. Technol.* 119, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.112>
- Gutiérrez, A., Rodríguez, I.M., Del Río, J.C., 2006. Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. *J. Agric. Food Chem.* 54, 2138–2144. <https://doi.org/10.1021/jf052935a>

- Hanke, M.L., Kielian, T., 2014. Mechanisms and Therapeutic Potential. *Clin. Sci.* 121, 367–387. <https://doi.org/10.1042/CS20110164>.Toll-like.
- Hassan, S.S., Williams, G.A., Jaiswal, A.K., 2018. Emerging Technologies for the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass School of Food Science and Environmental Health , College of Sciences and Health , Dublin School of Biological Sciences, College of Sciences and Health, Dublin Institute of. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>
- Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 106, 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>.
- Iñiguez-Covarrubias, G., Lange, S.E., Rowell, R.M., 2001. Utilization of byproducts from the tequila industry: Part 1: Agave bagasse as a raw material for animal feeding and fiberboard production. *Bioresour. Technol.* 77, 25–32. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00137-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00137-1).
- Isikgor, F.H and Becer, C.R., 2015. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* 6, 4497–4459.
- Jiang, B., Cao, T., Gu, F., Wu, W., Jin, Y., 2017. Comparison of the Structural Characteristics of Cellulolytic Enzyme Lignin Preparations Isolated from Wheat Straw Stem and Leaf. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 342–349. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01710>.
- Jose, S., Rajna, S., Ghosh, P., 2016. Ramie Fibre Processing and Value Addition. *Asian J. Text.* 7, 1–9. <https://doi.org/10.3923/ajt.2017.1.9>
- Kamimura, N., Sakamoto, S., Mitsuda, N., Masai, E., Kajita, S., 2019. Advances in microbial lignin degradation and its applications. *Curr. Opin. Biotechnol.* 56, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.11.011>
- Kawai, S., Nakagawa, M., Ohashi, H., 2002. Degradation mechanisms of a nonphenolic β -O-4 lignin model dimer by *Trametes versicolor* laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole. *Enzyme Microb. Technol.* 30, 482–489. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(01\)00523-3](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00523-3)
- Kim, J.S., Lee, Y.Y., Kim, T.H., 2016. A review on alkaline pretreatment technology for bio-conversion of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 199, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>.
- Kim, K.H., Dutta, T., Sun, J., Simmons, B., Singh, S., 2018. Biomass pretreatment using deep eutectic solvents from lignin derived phenols. *Green Chem.* 20, 809–815. <https://doi.org/10.1039/c7gc03029k>.
- Kobayashi, H., Yamakoshi, Y., Hosaka, Y., Yabushita, M., Fukuoka, A., 2014. Production of sugar alcohols from real biomass by supported platinum catalyst. *Catal. Today* 226, 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.057>.
- Kumar, G., Sivagurunathan, P., Zhen, G., 2017a. Combined pretreatment of electrolysis and ultra-sonication towards enhancing solubilization and methane Center for materials cycles and waste management research , National Institute for Environmental Studies , Tsukuba , Japan. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.154>.
- Kumar, G., Sivagurunathan, P., Zhen, G., Kobayashi, T., Kim, S.H., Xu, K., 2017b. Combined pretreatment of electrolysis and ultra-sonication towards enhancing solubilization and methane production from mixed microalgae biomass. *Bioresour. Technol.* 245, 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.154>.
- Lam, T.B.T., Hori, K., Iiyama, K., 2003. Structural characteristics of cell walls of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) and fixation of carbon dioxide. *J. Wood Sci.* 49, 255–261. <https://doi.org/10.1007/s10086-002-0469-7>.
- Laskar, D.D., Yang, B., Wang, H., Lee, J., National, N., 2013. Pathways for biomass-derived lignin to hydrocarbon fuels † 602–626. <https://doi.org/10.1002/bbb>.
- Lee, S., Kang, M., Bae, J., Sohn, J., 2019. Bacterial Valorization of Lignin: Strains , Enzymes , Conversion Pathways , Biosensors , and Perspectives 7, 1–18. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00209>.
- Li, M., Pu, Y., Ragauskas, A.J., 2016. Current understanding of the correlation of lignin structure with biomass recalcitrance. *Front. Chem.* 4, 1–8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2016.00045>.
- Limarta, S.O., Ha, J.M., Park, Y.K., Lee, H., Suh, D.J., Jae, J., 2018. Efficient depolymerization of lignin in supercritical ethanol by a combination of metal and base catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.* 57, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.006>.

- Liu, W., 2018. biomass 10207–10214. <https://doi.org/10.1039/c7ra12732d>
- Liu, W.J., Jiang, H., Yu, H.Q., 2015. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. *Green Chem.* 17, 4888–4907. <https://doi.org/10.1039/c5gc01054c>
- Lupoi, J.S., Singh, S., Parthasarathi, R., Simmons, B.A., Henry, R.J., 2015. Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49, 871–906. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.091>.
- Marques, G., Rencoret, J., Gutiérrez, A., Río, J.C., 2010. Evaluation of the Chemical Composition of Different Non-Woody Plant Fibers Used for Pulp and Paper Manufacturing 93–101.
- Mashkovsky, M., 2014. Medicinal Products. Novaya Volna, Rusia.
- McLeod, M.P., Warren, R.L., Hsiao, W.W.L., Araki, N., Myhre, M., Fernandes, C., Miyazawa, D., Wong, W., Lillquist, A.L., Wang, D., Dosanjh, M., Hara, H., Petrescu, A., Morin, R.D., Yang, G., Stott, J.M., Schein, J.E., Shin, H., Smailus, D., Siddiqui, A.S., Marra, M.A., Jones, S.J.M., Holt, R., Brinkman, F.S.L., Miyauchi, K., Fukuda, M., Davies, J.E., Mohn, W.W., Eltis, L.D., 2006. The complete genome of *Rhodococcus* sp. RHA1 provides insights into a catabolic powerhouse. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103, 15582–15587. <https://doi.org/10.1073/pnas.0607048103>
- Morrison, W.H., Akin, D.E., Archibald, D.D., Dodd, R.B., Raymer, P.L., 1999. Chemical and instrumental characterization of maturing kenaf core and bast. *Ind. Crops Prod.* 10, 21–34. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00002-3).
- Nelson, K.E., Weinel, C., Paulsen, I.T., Dodson, R.J., Hilbert, H., Martins dos Santos, V.A.P., Fouts, D.E., Gill, S.R., Pop, M., Holmes, M., Brinkac, L., Beanan, M., DeBoy, R.T., Daugherty, S., Kolonay, J., Madupu, R., Nelson, W., White, O., Peterson, J., Khouri, H., Hance, I., Chris Lee, P., Holtzapple, E., Scanlan, D., Tran, K., Moazzez, A., Utterback, T., Rizzo, M., Lee, K., Kosack, D., Moestl, D., Wedler, H., Lauber, J., Stjepandic, D., Hoheisel, J., Straetz, M., Heim, S., Kiewitz, C., Eisen, J., Timmis, K.N., Dusterhöft, A., Tümmler, B., Fraser, C.M., 2002. Complete genome sequence and comparative analysis of the metabolically versatile *Pseudomonas putida* KT2440. *Environ. Microbiol.* 4, 799–808. <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2002.00366.x>
- Ohtani, Y., Mazumder, B.B., Sameshima, K., 2001. Influence of the chemical composition of kenaf bast and core on the alkaline pulping response. *J. Wood Sci.* 47, 30–35. <https://doi.org/10.1007/BF00776642>.
- Pandey, M.P., Kim, C.S., 2011. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods 29–41. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>
- Pascoal Neto, C., Seca, A., Fradinho, D., Coimbra, M.A., Domingues, F., Evtuguin, D., Silvestre, A., Cavaleiro, J.A.S., 1996. Chemical composition and structural features of the macromolecular components of *Hibiscus cannabinus* grown in Portugal. *Ind. Crops Prod.* 5, 189–196. [https://doi.org/10.1016/0926-6690\(96\)89448-9](https://doi.org/10.1016/0926-6690(96)89448-9).
- Pepper, J.M., Casselman, B.W., Karapally, J.C., 1967. Lignin Oxidation: Preferential use of cupric oxide. *Can. J. Chem* 45, 3009–3012.
- Pinto, P.C.R., Borges, E.A., 2011. Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes 741–748.
- Press, C., Press, C., 2014. Remarkable Agaves and Cacti . by Park S . Nobel Review by: Frank B . Salisbury The Quarterly Review of Biology , Vol . 70 , No . 1 (Mar ., 1995), p . 85 70.
- Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Biddy, M.J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M.F., Davison, B.H., Dixon, R.A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A.K., Saddler, J.N., Tschaplinski, T.J., Tuskan, G.A., Wyman, C.E., 2014. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. *Science (80-.)*:344. <https://doi.org/10.1126/science.1246843>
- Ralph, J., 1996. Rapid Communications 59.
- Ray, D.P., Banerjee, P., Satya, P., Ghosh, R.K., Biswas, P.K., 2017. Exploration of Profitability in The Cultivation of Ramie (*Boehmeria nivea* L. Gaudich.) Fibre for Sustaining Rural Livelihood . *Int. J. Agric. Environ. Biotechnol.* 10, 277. <https://doi.org/10.5958/2230-732x.2017.00034.1>
- Rinaldi, R., Jastrzebski, R., Clough, M.T., Ralph, J., Kennema, M., Buijninx, P.C.A., Weckhuysen, B.M., 2016. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. *Angew. Chemie-Int. Ed.* 55, 8164–8215. <https://doi.org/10.1002/anie.201510351>.

- Salleh, Z., Hyie, K.M., Berhan, M.N., Taib, Y.M.D., Latip, E.N.A., Kalam, A., 2014. Residual Tensile Stress of Kenaf Polyester and Kenaf Hybrid under Post Impact and Open Hole Tensile. *Procedia Technol.* 15, 856–861. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2014.09.060>.
- Saratale, R.G., Shin, H.S., Ghodake, G.S., Kumar, G., Oh, M.K., Saratale, G.D., 2018. Combined effect of inorganic salts with calcium peroxide pretreatment for kenaf core biomass and their utilization for 2,3-butanediol production. *Bioresour. Technol.* 258, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.115>.
- Schutyser, W., Renders, T., Van Den Bosch, S., Koelewijn, S.F., Beckham, G.T., Sels, B.F., 2018. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.* 47, 852–908. <https://doi.org/10.1039/c7cs00566k>.
- Seca, A.M.L., Cavaleiro, A.S., Domingues, F.M.J., Silvestre, A.J.D., Evtuguin, D., Neto, C.P., 1998. Structural Characterization of the Bark and Core Lignins from Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) 8561, 3100–3108.
- Sen, T., Reddy, H.N.J., 2011. Various Industrial Applications of Hemp, Kinaf, Flax, and Ramie Natural Fibres. *Int. J. Innov. Manag. Technol.* 2, 192–198. <https://doi.org/10.7763/IJIMT.2011.V2.130>.
- Shahbazi, A., Zhang, B., 2010. Dilute and concentrated acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioalcohol Prod. Biochem. Convers. Lignocellul. Biomass* 143–158. <https://doi.org/10.1533/9781845699611.2.143>.
- Si, X., Lu, F., Chen, J., Lu, R., Huang, Q., Jiang, H., Taarning, E., Xu, J., 2017. A strategy for generating high-quality cellulose and lignin simultaneously from woody biomass. *Green Chem.* 19, 4849–4857. <https://doi.org/10.1039/c7gc02492d>.
- Smith, A.M., 2008. Prospects for increasing starch and sucrose yields for bioethanol production. *Plant J.* 54, 546–558. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03468.x>
- Somerville, C., 2007. *Biofuels. Curr. Biol.* 17, 143–158.
- Stark, N.M., Yelle, D.J., Agarwal, U.P., 2016. Techniques for Characterizing Lignin. *Lignin Polym. Compos.* 49–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00004-7>.
- Stephanopoulos, G., 2007. Challenges in engineering microbes for biofuels production. *Science* (80-), 315, 801–804. <https://doi.org/10.1126/science.1139612>.
- Sun, Z., Fridrich, B., De Santi, A., Elangovan, S., Barta, K., 2018. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. *Chem. Rev.* 118, 614–678. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00588>
- Taraban'ko, V.E., Koropatchinskaya, N.V., Kudryashev, A.V., Kuznetsov, B.N., 1995. Effect of lignin origin on the vanillin and syringaldehyde yields in catalytic oxidation. *Izv. Akad. Nauk. Seriya Khimicheskaya* 44, 375–379.
- Thomas, V.A., Donohoe, B.S., Li, M., Pu, Y., Ragauskas, A.J., Kumar, R., Nguyen, T.Y., Cai, C.M., Wyman, C.E., 2017. Adding tetrahydrofuran to dilute acid pretreatment provides new insights into substrate changes that greatly enhance biomass deconstruction by *Clostridium thermocellum* and fungal enzymes. *Biotechnol. Biofuels* 10, 1–13. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0937-3>
- Tofanica, B.M., 2011. Book review. *Ind. Crops Prod.* 34, 1399–1400. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.05.013>
- Tolbert, A., Akinosho, H., Khunsupat, R., 2014. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Vieira, M.C., Heinze, T., Antonio-Cruz, R., Mendoza-Martinez, A.M., 2002. Cellulose derivatives from cellulosic material isolated from *Agave lechuguilla* and fourcroydes. *Cellulose* 9, 203–212. <https://doi.org/10.1023/A:1020158128506>
- Villar, J.C., Caperos, A., García-Ochoa, F., 2001. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. *Wood Sci. Technol.* 35, 245–255. <https://doi.org/10.1007/s002260100089>.
- Wan, X., Tian, D., Shen, F., Hu, J., Yang, G., Zhang, Y., Deng, S., Zhang, J., Zeng, Y., 2018. Fractionating Wheat Straw via Phosphoric Acid with Hydrogen Peroxide Pretreatment and Structural Elucidation of the Derived Lignin. *Energy and Fuels* 32, 5218–5225. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00297>.
- Wang, H., Pu, Y., Ragauskas, A., Yang, B., 2019. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. *Bioresour. Technol.* 271, 449–461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>.

- Wang, H., Ruan, H., Feng, M., Qin, Y., Job, H., Luo, L., Wang, C., Engelhard, M.H., Kuhn, E., Chen, X., Tucker, M.P., Yang, B., 2017a. One-Pot Process for Hydrodeoxygenation of Lignin to Alkanes Using Ru-Based Bimetallic and Bifunctional Catalysts Supported on Zeolite Y. *ChemSusChem* 10, 1846–1856. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700160>.
- Wang, Hongliang, Wang, Huamin, Kuhn, E., Tucker, M.P., Yang, B., 2017b. Production of Jet Fuel-Range Hydrocarbons from Hydrodeoxygenation of Lignin over Super Lewis Acid Combined with Metal Catalysts 1–8. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701567>.
- Werpy, T., and Petersen, G., 2004. Top value-added chemicals from biomass. *NATO Adv. Sci. Inst* 1, 263–275.
- Yan, N., Zhao, C., Dyson, P.J., Wang, C., Liu, L.T., Kou, Y., 2008. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process. *ChemSusChem* 1, 626–629. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800080>.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- Yoo, C.G., Lee, C.W., Kim, T.H., 2014. Effect of Low-Moisture Anhydrous Ammonia (LMAA) Pretreatment on Biomass Quality and Enzymatic Hydrolysis for Long-Term Storage. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 174, 2639–2651. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-1215-5>
- Zakzeski, J., Bruijninx, P.C.A., Jongerius, A.L., Weckhuysen, B.M., 2010. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev.* 110, 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
- Zhang, L., 2018. Efficient degradation of lignin in raw wood via pretreatment with heteropoly acids in γ -valerolactone / water. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.141>
- Zhou, C., Xia, X., Lin, C., Tong, D., Beltramini, J., 2011. *Chem Soc Rev* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels 5588–5617. <https://doi.org/10.1039/c1cs15124j>.