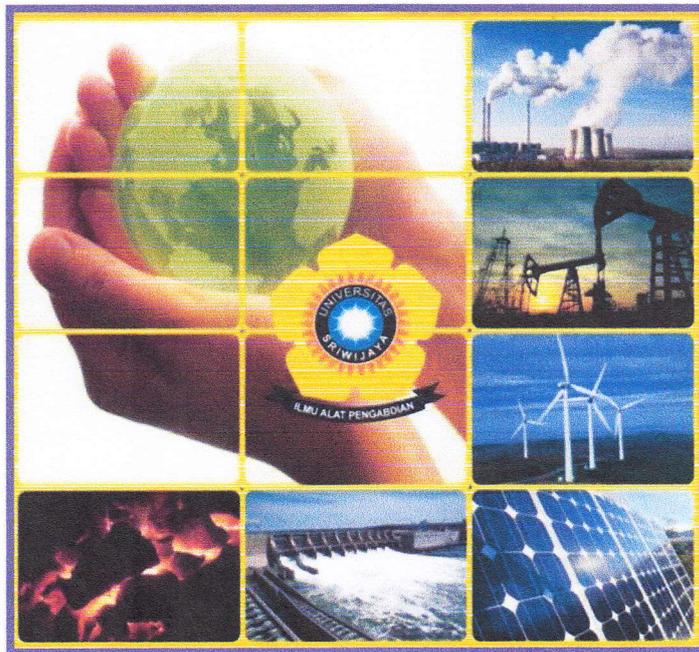

PROSIDING



**SEMINAR NASIONAL
AVoER IV Tahun 2012**



**Universitas Sriwijaya
Fakultas Teknik**



**Gedung Serba Guna Program PascaSarjana
Jl. Srijaya Negara Kampus UNSRI Bukit Pesar Palembang
Rabu-Kamis/28 - 29 November 2012**

Supported by :



PRODUKSI GLUKOSA DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT YANG DIDELIGNIFIKASI DENGAN OZONOLYSIS PRETREATMENT MELALUI METODE HIDROLISIS ENZIMATIK

Puja Intan Soraya¹, Novia^{2*} dan Hermansyah³

¹Program Magister Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya, Palembang

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya, Inderalaya

³Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Sriwijaya, Inderalaya

*Korespondensi: Phone: +62 711 580303 / 081368632611, Fax: +62 711 580303

Email: noviasumardi@yahoo.com

ABSTRAK

Jumlah limbah TKKS yang sangat berlimpah akan menjadi masalah jika tidak dimanfaatkan dan di olah lebih lanjut, di lain pihak jika diolah dengan benar limbah ini sangat potensial untuk dikonversi menjadi bahan yang lebih memiliki nilai ekonomis seperti glukosa. Pada penelitian ini, delignifikasi TKKS dilakukan dengan menggunakan metode ozonolisis pada kondisi operasi laju alir 3L/menit dan waktu 10 menit. Selanjutnya dilakukan hidrolisis enzimatis untuk mengubah selulosa menjadi glukosa dengan bantuan enzim selulase yang dihasilkan oleh *Aspergillus Niger*. Variabel yang digunakan adalah volume enzim selulase sebanyak 5, 10, 15, 20 dan 25 ml dan waktu hidrolisis selama 5, 10, 15, 20 dan 25 jam, dengan kondisi operasi pH 4-5, pada suhu 30 – 37°C. Hasil penambahan volume enzim selulase yang terbaik adalah 25 ml dengan waktu hidrolisis selama 25 jam menghasilkan kadar glukosa sebesar 4,7740%. Berdasarkan hasil penelitian disimpulkan bahwa penambahan volume enzim dan waktu hidrolisis berpengaruh terhadap kuantitas glukosa yang dihasilkan dari TKKS dengan proses enzimatis.

Kata kunci : TKKS, Ozonolisis, Hidrolisis Enzimatis, *Aspergillus niger*

1. PENDAHULUAN

Luas areal perkebunan kelapa sawit dari tahun ke tahun terus meningkat. Perkembangan harga minyak sawit di pasaran internasional yang cenderung membaik menjadikan industri minyak sawit sebagai andalan devisa di masa depan. Dalam 20 tahun terakhir (1985-2005), penambahan kebun kelapa sawit mencapai lima juta hektar atau meningkat 837% dan menghasilkan kontribusi minyak sawit terhadap ekspor nasional yang mencapai enam persen dan merupakan komoditas nomor satu dari produksi Indonesia (Ditjenbun, 2006). Setiap pengolahan 1 ton Tandan Buah Segar (TBS) akan dihasilkan Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) sebanyak 22 – 23% atau sebanyak 220 – 230 kg. Apabila dalam sebuah pabrik dengan kapasitas pengolahan 100 ton/jam dengan waktu operasi selama 1 jam, maka akan dihasilkan sebanyak 22 – 23 ton TKKS (Aryafatta, 2008). TKKS termasuk

biomassa lignoselulosa, yang kandungan utamanya adalah selulosa 45,95%, hemiselulosa 22,84% dan lignin 16,49% (Darnoko, 1992). Selulosa dan hemiselulosa yang terdapat dalam TKKS berpotensi untuk dimanfaatkan menjadi berbagai produk yang lebih berharga seperti asam-asam organik, pelarut etanol, aseton, butanol, protein sel tunggal, xanthan, zat antibiotika dan berbagai produk lainnya. Sementara lignin yang terkandung dalam TKKS perlu dihilangkan terlebih dahulu atau disebut dengan delignifikasi.

Dari penelitian Lee, *et al* (2010) dengan judul “*Effect of Ozone and Autohydrolysis Pretreatments on Enzymatic Digestibility of Coastal Bermuda Grass*” kadar lignin dapat diturunkannamun belum menghasilkan *yields* yang besar. Hal ini terjadi karena pada proses ozonolisis tidak dilakukan dengan variabel berubah dari parameter penting lain seperti waktu kontak antara ozon dengan sampel.

Delignifikasi bertujuan untuk menghilangkan lignin, juga dapat mengurangi kristalinitas selulosa, dan meningkatkan porositas bahan. Perlakuan pendahuluan ini dapat dilakukan secara fisika, fisiko-kimia, kimia, biologis maupun kombinasi dari cara-cara tersebut (Kumar *et al*, 2009).

1. Perlakuan pendahuluan secara fisika antara lain berupa pencacahan secara mekanik, penggilingan, dan penepungan untuk memperkecil ukuran bahan dan mengurangi kristalinitas selulosa.
2. Perlakuan pendahuluan secara fisikokimia antara lain adalah *steam explosion*, *ammonia fiber explosion* (AFEX), dan *CO₂ explosion*. Pada metode ini, partikel biomassa dipaparkan pada suhu dan tekanan tinggi, kemudian tekanannya diturunkan secara cepat sehingga bahan mengalami dekompresi eksplosif.
3. Perlakuan pendahuluan secara kimia, di antaranya adalah ozonolisis, hidrolisis asam, hidrolisis alkali, delignifikasi oksidatif, dan proses organosolv.
4. Perlakuan secara biologis. Pada metode ini, digunakan mikroorganisme jamur pelapuk coklat, jamur pelapuk putih, dan jamur pelunak untuk mendegradasi lignin dan hemiselulosa yang ada dalam bahan lignoselulosa. Di antara ketiga jamur tersebut, yang paling efektif untuk perlakuan pendahuluan pada bahan lignoselulosa adalah jamur pelapuk putih (*white-rot* fungi).

Proses delignifikasi biomassa lignoselulosa metode ozonolisis memiliki kelebihan sebagai metode yang ramah lingkungan. Delignifikasi menggunakan ozon dilakukan pada suhu ruangan dan tekanan atmosfer serta dapat menghancurkan sekitar 60% lignin yang terkandung dalam lignoselulosa (Kumar *et al*, 2009).

Hidrolisis selulosa dan hemiselulosa yang terdapat pada TKKS menghasilkan gula sederhana pentosa atau heksosa yang banyak digunakan di industri. Gula Heksosa seperti glukosa dapat digunakan sebagai bahan baku bioetanol dan gula pentosa seperti xylitol sebagai pemanis pada industri permen, dan sebagainya.

Menurut Demirbas (2005) terdapat dua jenis proses hidrolisis yang dapat dijalankan, yaitu hidrolisis enzim dan hidrolisis kimiawi. Dipilih hidrolisis enzimatis karena memiliki beberapa keuntungan yaitu dapat mengurangi penggunaan asam sehingga dapat meminimalisir efek negatif terhadap lingkungan, tidak terjadi degradasi gula hasil hidrolisis, kondisi proses yang lebih lunak (suhu rendah, pH netral), berpotensi memberikan hasil yang tinggi, dan biaya pemeliharaan peralatan relatif rendah karena tidak ada bahan yang korosif (Taherzadeh & Karimi, 2007).

Berdasarkan penelitian Teresa Garcia-Cubero (2009) penggunaan enzim pada proses hidrolisis sampel yang telah diozon dengan beberapa variabel berubah mampu meningkatkan hasil hidrolisis sebesar 60%, namun mereka menggunakan enzim komersial yang cukup mahal. Oleh karena itu penelitian ini menggunakan hidrolisis

secara enzimatik, dengan bantuan enzim selulase yang dihasilkan dari jamur *Aspergillus niger* yang relatif lebih ekonomis.

Enzim selulase biasanya merupakan campuran dari beberapa enzim, sedikitnya ada tiga kelompok enzim yang terlibat dalam proses hidrolisis selulosa, yaitu (Hermiati, dkk., 2010) :

1. endoglukanase yang bekerja pada wilayah serat selulosa yang mempunyai kristalinitas rendah untuk memecah selulosa secara acak dan membentuk ujung rantai yang bebas
2. eksoglukanase atau selobiohidrolase yang mendegradasi lebih lanjut molekul tersebut dengan memindahkan unit-unit selobiosa dari ujungujung rantai yang bebas, dan
3. β -glukosidase yang menghidrolisis selobiosa menjadi glukosa. Jumlah enzim yang diperlukan untuk hidrolisis selulosa berbeda-beda, bergantung pada kadar padatan tidak larut air (*water insoluble solids*) pada bahan yang akan dihidrolisis.

2. METODE PENELITIAN

Proses pembuatan glukosa dari TKKS dilakukan dalam 3 tahapan yaitu delignifikasi TKKS, pembuatan enzim selulase dan proses hidrolisis enzimatik.

Proses delignifikasi dilakukan menggunakan reaktor delignifikasi dengan mengalirkan ozon ke dalam reaktor dengan kondisi operasi laju alir oksigen sebesar 2L/menit dengan waktu kontak selama 10 menit. Pembuatan enzim selulase dilakukan dengan menginokulasi *Aspergillus niger* dalam media cair dengan nutrisi urea 0,03 gr, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,005 gr, KH_2PO_4 0,0023 gr selama 96 jam.

Hidrolisis enzimatik dilakukan terhadap sampel tandan kosong kelapa sawit yang telah didelignifikasi menggunakan metode ozonolisis. Proses dilakukan dengan melakukan uji optimasi dan pengaruh dari variasi waktu hidrolisis dan volume enzim selulase. Proses dilakukan dengan melakukan kontak antara TKKS dengan kadar lignin terendah dengan enzim selulase dengan volume yang telah divariasikan (sebanyak 5, 10, 15, 20 dan 25 ml) selama waktu yang sudah divariasikan (selama 5, 10, 15, 20 dan 25 jam).

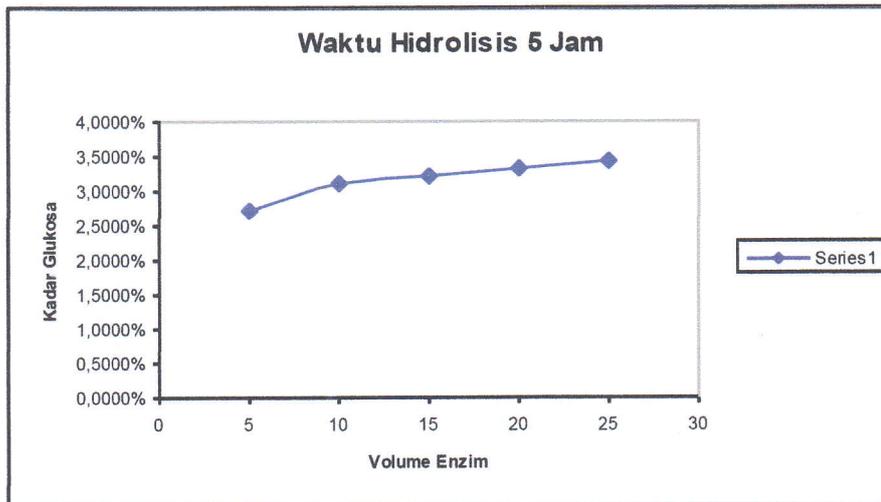
Analisis kuantitas glukosa yang dihasilkan dilakukan menggunakan metode *Luff Schoorl* dan HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses hidrolisis dipengaruhi oleh beberapa variabel, diantaranya waktu hidrolisis dan volume enzim selulase untuk mendapatkan kadar glukosa yang optimum (Wulandari, 2012). Penelitian ini berlangsung pada variasi waktu hidrolisis yaitu 5, 10, 15, 20 dan 25 jam, kemudian variasi volume enzim selulase yaitu 5, 10, 15, 20, dan 25mL. Penggunaan *Aspergillus niger* pada proses pembentukan enzim selulase dikondisikan selama waktu 4 hari antara pH 4-5 dengan tujuan untuk mengoptimalkan perolehan enzim selulase dari TKKS untuk menghasilkan glukosa. *Aspergillus niger* merupakan jenis jamur yang memiliki keunggulan, yaitu dapat menghasilkan enzim ekstraseluler dengan aktivitas tinggi serta mudah dalam pemeliharannya. Selain itu, secara ekonomi jamur tersebut mudah didapat dengan harga yang murah, dan mampu berkembang pada media yang biayanya relatif murah serta ketersediaannya mudah didapatkan (Murni dkk., 2011).

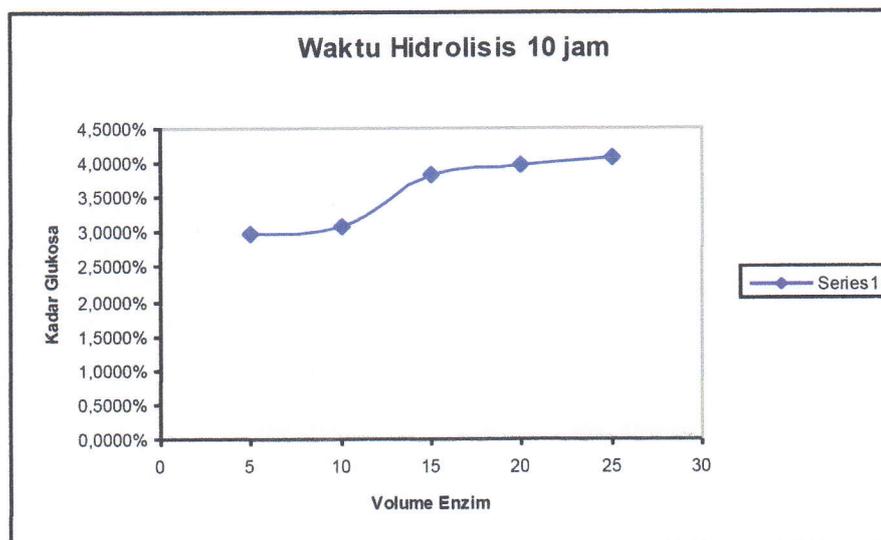
Hasil analisis glukosa yang didapat dari hasil proses hidrolisis enzimatik dengan berat sampel TKKS sebesar 50 gram dan pH 4-5 pada berbagai volume enzim selulase

5, 10, 15, 20 dan 25 ml selama waktu hidrolisis 5, 10, 15, 20 dan 25 jam adalah sebagai berikut :



Gambar 1. Pengaruh Volume Enzim Terhadap Kadar Glukosa Dengan Waktu Hidrolisis Selama 5 Jam.

Peningkatan kadar glukosa tersebut dilanjutkan dengan penambahan 20 ml enzim selulase dimana didapatkan kadar glukosa sebesar 3,3120% dan terakhir kadar glukosa tertinggi yang didapat pada waktu hidrolisis selama 5 jam yaitu pada penambahan 25 ml enzim selulase dengan kadar sebesar 3,4224%. Kenaikan kadar glukosa seiring dengan besarnya volume penambahan enzim selulase ini dikarenakan banyaknya kadar enzim selulase mengakibatkan sisi aktif enzim untuk memecah rantai selulosa menjadi glukosa semakin meningkat sehingga aktifitas enzim pun meningkat.



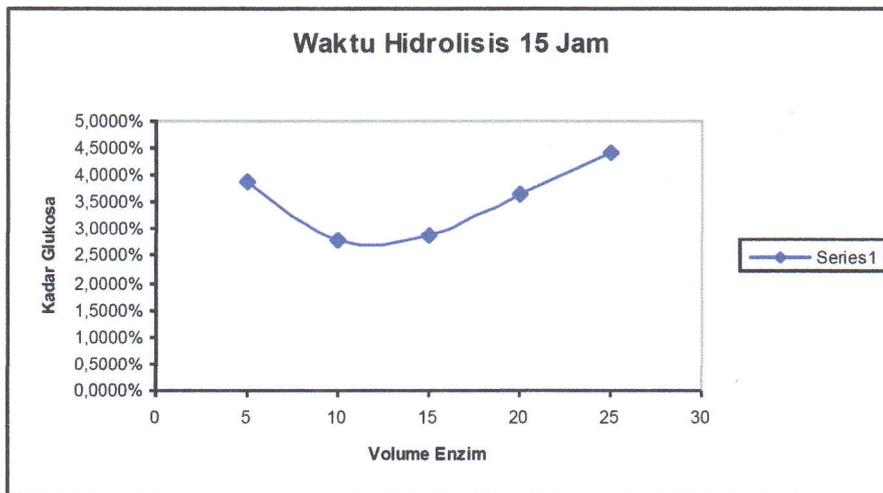
Gambar 2. Pengaruh Volume Enzim Terhadap Kadar Glukosa Dengan Waktu Hidrolisis Selama 10 Jam.

Berdasarkan data yang didapat dapat dilihat bahwa kadar glukosa mengalami peningkatan dari penambahan volume enzim selulase terkecil hingga terbesar.

Menurut Setyawati,dkk 2011 ini dikarenakan jumlah *Aspergillus niger* yang banyak disertai pula dengan kenaikan enzim yang dihasilkan. Jika aktivitas enzim

meningkat dan jumlah substrat tetap tentu saja jumlah kadar glukosa yang dihasilkan akan semakin tinggi.

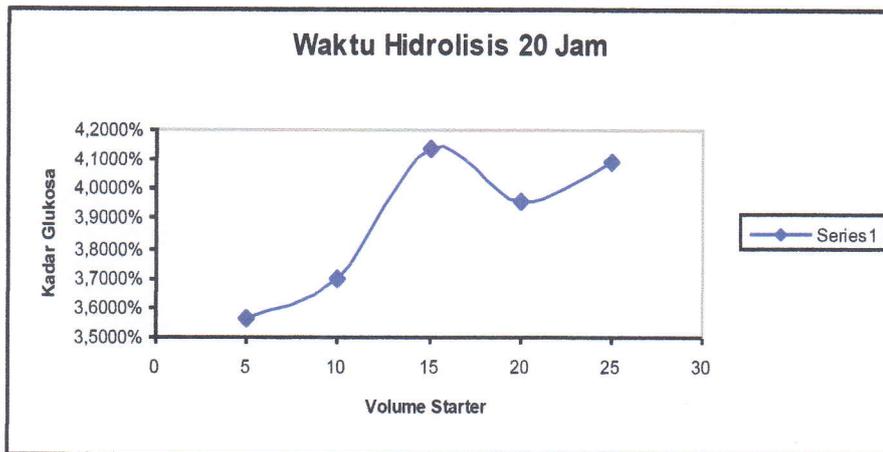
Hal ini sesuai dengan kadar glukosa yang dihasilkan dari proses hidrolisis selama 10 jam terhadap variasi volume enzim yang divariasikan. Hasil yang didapatkan yaitu kadar glukosa sebesar 2,9808% untuk pemakaian enzim selulase sebesar 5 ml, penambahan enzim selulase 10 ml kadar glukosa menjadi 3,0912%, penambahan 15ml enzim selulase didapat kadar glukosa sebesar 3,8280%, pada 20 ml enzim selulase sebesar 3,9600% dan pada penambahan 25 ml enzim selulase didapatkan kadar sebesar 4,0920%.



Gambar 3. Pengaruh Volume Enzim Terhadap Kadar Glukosa Dengan Waktu Hidrolisis Selama 15 Jam.

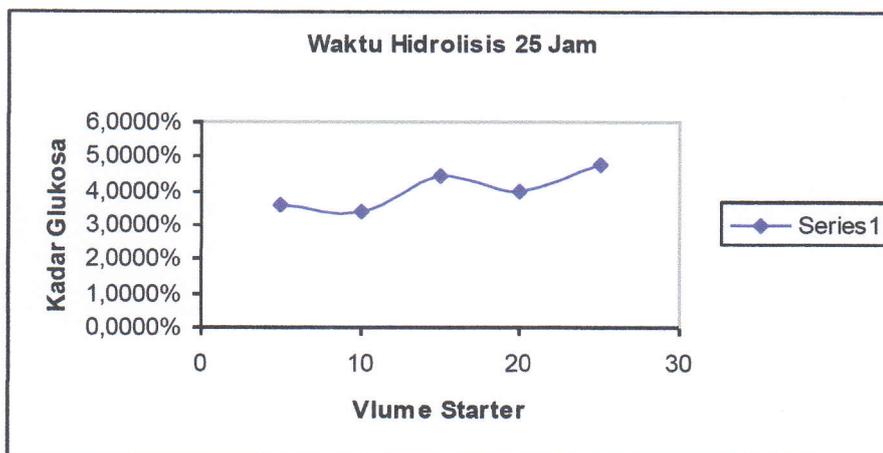
Pada proses hidrolisis selama 15 jam trend yang terbentuk tidak begitu sempurna. Pada penambahan enzim selulase sebesar 5 ml didapatkan kadar glukosa sebesar 3,8556%, pada 10 ml kadar glukosa turun menjadi 2,8%, kemudian pada volume 15 ml meningkat kembali menjadi 2,9%, kembali meingkat sebesar 3,6360% pada 20 ml, dan meningkat lagi menjadi 4,4268% pada penambahan 25 ml enzim selulase.

Penurunan yang terjadi juga dapat dikarenakan proses hidrolisis selulosa berlangsung melalui dua tahap yaitu degradasi selulosa menjadi selobiosa oleh endo- β -1,4-glukanase dan ekso- β -1,4 glukanase dilanjutkan dengan pemecahan selobiosa oleh β -1,4 glukosidase. Pada dasarnya *aspergillus niger*, jumlah β -glukosidasenya kurang dari yang dibutuhkan untuk hidrolisis selulosa menjadi glukosa secara efisien (Anwar, dkk., 2010), sehingga produk utama hidrolisisnya bukan glukosa melainkan selobiosa.



Gambar 4. Pengaruh Volume Enzim Terhadap Kadar Glukosa Dengan Waktu Hidrolisis Selama 20 Jam.

Hasil pengujian glukosa pada perlakuan variasi volume penambahan enzim selulase sebanyak 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml, dan 25 ml selama 20 jam, didapatkan kadar glukosa tertinggi sebesar 4,1412 % pada penambahan volume enzim selulase sebanyak 15 ml, dan nilai kadar glukosa terendah pada penambahan enzim selulase 5 ml dengan kadar glukosa sebanyak 3,5640%. Hal ini disebabkan kemungkinan karena lamanya waktu hidrolisis yang dilakukan dan juga banyaknya enzim selulase yang ditambahkan sehingga enzim selulase memiliki aktifitas tertinggi untuk mendegradasi selulosa.



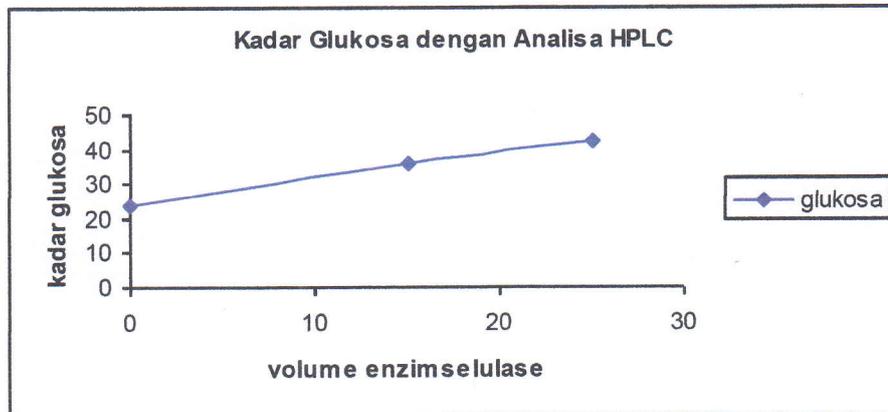
Gambar 5. Pengaruh Volume Enzim Terhadap Kadar Glukosa Dengan Waktu Hidrolisis Selama 25 Jam.

Terlihat dari hasil pengujian kadar glukosa yang didapat seperti pada grafik di atas. Hasil pengujian kadar glukosa memang menunjukkan trend kenaikan nilai glukosa seiring dengan meningkatnya penambahan enzim selulase. Dari grafik didapatkan nilai tertinggi glukosa sebesar 4,7740% pada penambahan volume enzim selulase sebanyak 25ml dan terendah pada volume enzim selulase 5 ml sebesar 3,5640%.

Menurut Dekker (1985) proses hidrolisis enzimatik menggunakan enzim selulase yang diisolasi dari *Aspergillus niger* sangat dipengaruhi juga oleh waktu hidrolisis. Semakin lama waktu yang dipakai untuk hidrolisis maka semakin banyak kadar glukosa dihasilkan. Namun menurut Dekker, batas waktu untuk enzim selulase aktif

dalam proses hidrolisis adalah selama *Aspergillus niger* mendapatkan substrat yang cukup. Waktu Hidrolisis 25 jam merupakan waktu yang paling optimal untuk menghasilkan kadar glukosa tertinggi dari proses hidrolisis sampel yang didelignifikasi menggunakan proses ozonolisis.

Jika ditinjau dari interaksi antara variasi waktu hidrolisis dengan volume enzim selulase yang maksimal, maka hasil yang didapatkan adalah kadar glukosa tertinggi yaitu pada waktu hidrolisis 25 jam sebesar 4,7740% dan terendah pada waktu hidrolisis 5 jam yaitu sebesar 3,4224 pada penambahan volume enzim selulase optimal sebanyak 25 ml.



Gambar 6. Pengaruh Volume Enzim Terhadap Kadar Glukosa Melalui Analisa HPLC

Grafik di atas menunjukkan tren kenaikan dari perolehan kadar glukosa hasil hidrolisis TKKS dari waktu hidrolisis selama 25 jam, dengan penambahan volume enzim selulase yang bervariasi mulai dari kontrol (0 ml), 15 ml dan 25 ml terus mengalami peningkatan kadar glukosa. Hal ini bersesuaian dengan analisis kadar glukosa yang dilakukan menggunakan metode luff school diatas.

Jika dilihat pada grafik, didapatkan untuk 0 ml enzim selulase telah menghasilkan kadar glukosa sebesar 24 ppm hal ini menunjukkan bahwa sebelum proses pretreatment atau delignifikasi TKKS menggunakan metode ozonolisis telah mampu memotong sebagian kecil selulosa sehingga menghasilkan glukosa. Kemudian, dilanjutkan dengan proses hidrolisis selama 25 jam dengan penambahan enzim selulase sebanyak 15 ml, kadar glukosa meningkat menjadi 36 ppm, lalu jika ditambahkan sebanyak 25 ml enzim selulase maka kadar glukosa meningkat menjadi sebesar 42 ppm.

4. KESIMPULAN

Proses hidrolisis enzimatis tandan kosong kelapa sawit dipengaruhi oleh lamanya waktu hidrolisis dan volume enzim selulase yang ditambahkan. Pada proses hidrolisis tandan kosong kelapa sawit yang didelignifikasi dengan metode ozonolisis pada laju alir 2 L/menit selama 10 menit didapatkan kondisi yang terbaik pada penambahan enzim selulase yang berasal dari *Aspergillus niger* sebanyak 25 ml pada waktu hidrolisis selama 25 jam kadar glukosa terukur sebesar 4,7740%.

DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, Nadiem., Widjaja, Arief., Winardi, Sugeng. 2010. Peningkatan Unjuk Kerja Hidrolisis Enzimatik Jerami Padi Menggunakan Campuran Selulase Kasar dari *Trichoderma Reseei* dan *Aspergillus Niger*. Jurusan Teknik Kimia. Institut Teknologi Sepuluh November. Surabaya.
- Aryafatta. 2008. Mengolah Limbah Sawit Menjadi Bioetanol. <http://www.aryafatta.com/2008/06/01/mengolah-limbah-sawit-jadi-bioetanol/>.
- Cubero, T.G., Gonzales-Benito, M. G. Indacoechea, I., Coca, M., Bolado, S. 2008. *Effect of ozonolisis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw*. *Bioresource Technology*. 100 (2009) 1608-1613.
- Darnoko, 1992. Potensi Pemanfaatan Limbah Lignoselulosa Kelapa Sawit Melalui Biokonversi. *Berita Penelitian Perkebunan*, 2 (2): 85 – 87.
- Demirbas, A. 2005. *Bioethanol from cellulosic materials: A renewable motor fuel from biomass*. *Energy Sour*. 27: 327–337.
- Direktorat Jenderal Perkebunan. 2010. Statistik Kelapa Sawit 2009-2011. Departemen Pertanian.
- Dekker, FH Robert. 1985. *Kinetics, Inhibition and Stability Properties of a Commercial b-d Glucosidase (Cellobiase) Preparation of Aspergillus niger and It's Suitability in the Hydrolysis of Lignocellulose*. CSIRO. Division of Chemical and Wood Technology. Australia
- Hermiati, Euis., Mangunwidjaja, D., Candra Sunarti, T., Suparno, O., dan Praseta, B., 2010. Pemanfaatan Biomassa Lignoselulosa Ampas Tebu untuk Produksi Bioetanol. *Jurnal Litbang Pertanian*, 24(4). 121-130.
- Kumar Kumar, P., Barrett, M. Diane., Dewiche, MJ., and Stroeve, P. 2009. *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production*. American Chemical Society.
- Lee, JM., Jameel, H., Venditti, RA. 2010. *Effect of Ozone and Autohydrolysis Pretreatments on Enzymatic Digestibility of Coastal Bermuda Grass*. *Bioresources* 5(2) : 1084-1101
- Setyawati, Harimbi., Rahman, NA. Pemanfaatan Kulit Pisang Bahan Baku Bioetanol dengan Proses Hidrolisis Enzimatik. 2011. Jurusan Teknik Kimia. Institut Teknologi Nasional Malang.
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K., 2007. *Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review*. *Bioresources* 2, 707-738