

PENGARUH ALKALI TERHADAP PENURUNAN LIGNIN PADA PEMBUATAN BIOETANOL BERBAHAN BAKU SABUT KELAPA

Asyeni Miftahul Jannah, Yoga Permana Wibowo dan Reza Trisna Wahyudi
Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya, Indonesia
E-mail: chezy_45@yahoo.co.id

ABSTRAK

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan memanfaatkan limbah pertanian (sabut kelapa) sebagai bahan baku dalam pembuatan bioetanol. Namun jerami padi memiliki kandungan lignin yang cukup besar yang akan menghambat kerja enzim dalam mengkonversikan glukosa menjadi bioetanol. Pretreatment pada penelitian ini dimaksudkan untuk melepaskan dan merusak ikatan lignin pada jerami padi. Pretreatment dilakukan menggunakan alkali berupa NaOH dan NH₄OH dengan konsentrasi 1% N, 3% N, dan 5% N. Kemudian dilanjutkan dengan proses hidrolisa asam menggunakan HCl dengan variasi konsentrasi (2% N, 4% N, dan 6% N). Glukosa yang dihasilkan dari proses hidrolisa kemudian difermentasi selama 7 hari dengan penambahan ragi *Saccharomyces cerevisiae*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi alkali yang digunakan maka semakin banyak lignin yang terdegradasi. Kadar bioetanol tertinggi yang dihasilkan sebesar 5,3053% pada sampel dengan NaOH 5% dan proses hidrolisa menggunakan HCl 6%.

Kata Kunci: *Sabut kelapa, Pretreatment, Hidrolisa, Fermentasi, Bioetanol*

PENDAHULUAN

Program pemerintah mengenai konversi energi harus didukung dengan mencari sumber energi alternatif yang dapat diperbaharui dan ramah lingkungan. Studi mengenai bahan bakar alternatif telah banyak dipelajari [1]. Salah satu energi alternatif yang sangat menjanjikan adalah bioetanol. Bioetanol sangat berpotensi dikembangkan di Indonesia, karena didukung oleh potensi lahan yang luas, sumber daya manusia (petani), keanekaragaman hayati, dan sumberdaya alam yang melimpah [2]. Produksi bioetanol dengan cara mengkonversikan limbah lignoselulosa banyak diminati dikarenakan potensi yang besar. Proses konversi biomassa lignoselulosa menjadi etanol terdiri dari tahap pretreatment, hidrolisa dan fermentasi. Proses pretreatment sangatlah penting untuk meningkatkan digestibilitas enzimatik dari lignoselulosa [3]. Salah satu metode yang digunakan dalam proses pretreatment lignoselulosa adalah metode *alkaline*. Keuntungan penggunaan metode ini jika dibandingkan dengan metode pretreatment lainnya yaitu lebih mudah dalam proses fermentasi serta rendahnya harga produksi yang harus dikeluarkan [4].

Bioetanol terbentuk melalui fermentasi glukosa yang dihasilkan melalui proses hidrolisa selulosa. Dalam pembentukan bioetanol, selulosa adalah bahan baku yang paling banyak diolah dan diperoleh dari tumbuh. Sabut kelapa salah satu contoh dari bahan tumbuhan yang mengandung selulosa dan dapat dijadikan sumber alternatif, hal ini dikarenakan pemanfaatan buah kelapa hanya terbatas pada daging buahnya saja, sementara sabutnya biasanya tidak terpakai atau menjadi limbah. Hal ini menyebabkan ketersediaan sabut kelapa yang sangat melimpah dan dapat berpotensi untuk dijadikan bahan baku bioetanol.

METODOLOGI PENELITIAN

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain beker gelas, erlenmeyer, gelas ukur, spatula, pH Universal, *autoclave*, corong pisah, pipet tetes, pipet ukur, neraca analitik, blender, oven, batu didih, labu bundar, evaporator, piknometer 5 mL, waterbath. Sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sabut kelapa, NH_4OH (1% N, 3% N, 5% N), NaOH (1% N, 3% N, 5% N), HCl (2% N, 4% N, 5% N), yeast *Saccharomyces cerevisiae*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_4 (1N, 3%, dan 72% v/v), larutan amilum 1%, Na_2CO_3 , aquadest, larutan *luff schoorl*, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N, KI 20%.

2.2 Cara Kerja

a. Persiapan bahan baku

Sabut kelapa diperoleh dari rumah pembuatan santan di Jalan Merdeka (samping kantor Walikota) Kota Palembang, sabut kelapa berasal dari buah kelapa yang telah diambil santannya. Buah kelapa berasal dari daerah Banyuasin. Sabut kelapa kemudian dicuci hingga pengotor hilang, kemudian cacah sabut kelapa menggunakan tangan hingga berukuran lebih kecil, jemur sabut kelapa selama 7 hari hingga kering. Sabut kelapa yang telah kering diperkecil ukurannya hingga 1mm menggunakan blender.

b. Alkaline pretreatment

Sabut kelapa seberat 30 g yang telah berukuran 1mm dimasukkan kedalam Erlenmeyer 1000 mL kemudian ditambahkan larutan NaOH dengan konsentrasi masing masing 1%N, 3%N, dan 5%N sebanyak 500 mL. Tutup erlenmeyer dengan gabus, kemudian panaskan erlenmeyer pada suhu 121°C menggunakan *autoclave* selama 60 menit [5]. Dengan kondisi yang sama, lakukan perlakuan diatas dengan menggunakan larutan NH_4OH 1%N, 3%N, 5%N. Setelah pemanasan dengan *autoclave* selesai, dinginkan sampel kemudian pisahkan larutan dan padatan. Sabut kelapa hasil pretreatment dicuci menggunakan aquadest hingga pH netral. Keringkan substrat sabut kelapa hingga kering pada suhu 85°C selama kurang lebih 4 jam.

c. Hidrolisa asam

Sabut kelapa seberat 18 g yang telah kering dimasukkan kedalam erlenmeyer 1000 mL untuk dihidrolisa. Tambahkan HCl pada masing masing sampel dengan konsentrasi 1%N, 3%N, dan 5%N sebanyak 500 mL. Tutup erlenmeyer dengan menggunakan gabus. Perlakuan hidrolisa diberikan dengan memanaskan erlenmeyer yang berisi sampel pada suhu 121°C menggunakan *autoclave* selama 60 menit. Setelah proses selesai, biarkan sampel dingin kemudian pisahkan substrat dan larutan. Lakukan analisa glukosa menggunakan metode *Luff Schoorl* dengan mengambil kurang lebih 30 mL larutan hasil hidrolisa.

d. Fermentasi

Filtrat sebanyak 300 mL hasil hidrolisa yang mengandung glukosa, selanjutnya difermentasi. Gunakan erlenmeyer 500mL yang telah di sterilisasi, kemudian tambahkan ragi *Saccharomyces cerevisiae* sebanyak 1% (w/v) kemudian atur hingga pH larutan 4,5-5. Sampel yang telah siap, di tutup menggunakan gabus dan hubungkan erlenmeyer dengan botol berisi air menggunakan selang dan biarkan proses fermentasi berlangsung selama 7 hari.

e. Pemurnian bioetanol

Siapkan 1 set peralatan evaporasi. Ambil larutan dari hasil fermentasi kemudian masukkan dalam labu, pasang labu pada alat evaporator. Pertahan temperatur pemanas air pada $50\text{-}60^\circ\text{C}$ selama 15 menit dan suhu air pendingin pada 15°C . Simpan bioetanol dalam wadah yang tertutup rapat, simpan dalam lemari pendingin dengan suhu 5°C . Analisa kadar bioetanol menggunakan alat Gas Chromatography dan metode densitas.

2.3 Analisa Data

a. Kadar Selulosa dan Lignin

Penentuan Kadar selulosa dan lignin menggunakan Metode *Chesson*. Sampel kering sebanyak 1 g (berat a) ditambahkan 150 mL aquades dan panaskan pada suhu 90-100°C selama 1 jam. Hasilnya disaring, residu dicuci dengan air panas 300 mL, kemudian residu dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C sampai kering dan kemudian ditimbang (berat b). Residu ditambah 150 mL H₂SO₄ 1 N, kemudian dipanaskan selama 1 jam pada suhu 90-100°C. Hasilnya dicuci dengan 300 mL aquadest, dan residu dikeringkan dengan oven pada 105°C hingga berat konstan, kemudian ditimbang (berat c). Residu kering kemudian ditambahkan 10 mL larutan H₂SO₄ 72% dan direndam pada suhu kamar selama 4 jam. Setelah itu tambahkan 150 mL H₂SO₄ 1N, dan panaskan selama 1 jam pada suhu 90-100°C. Residu disaring dan dicuci dengan 400 mL H₂O. Residu kemudian dipanaskan dengan oven pada suhu 105°C sampai beratnya konstan dan ditimbang (berat d). Selanjutnya residu diabukan pada suhu 600°C dengan *furnace* selama 4 jam dan ditimbang (berat e).

$$\text{Kadar selulosa} = \frac{c-d}{a} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Kadar lignin} = \frac{d-e}{a} \times 100\% \quad (2)$$

b. Kadar Glukosa

Untuk menganalisa kadar glukosa hasil hidrolisa digunakan Analisis *Luff-Schoorl*. Pembuatan larutan Luff-Schoorl dilakukan dengan cara melarutkan 143,8 g Na₂CO₃ anhidrat dalam kira-kira 300 mL air suling. Sambil diaduk, ditambahkan 50 g asam sitrat yang telah dilarutkan dengan 50 mL air suling. Menambahkan 25 g CuSO₄·5H₂O yang telah dilarutkan dalam 100 mL air suling. Lalu memindahkan larutan tersebut ke dalam labu ukur 1 L, ditepatkan isi sampai tanda garis dengan air suling dan dikocok. Kemudian biarkan semalaman dan disaring. Sampel disaring, lalu diambil sebanyak 10 mL dari setiap perlakuan. Ditambahkan 25 mL larutan *Luff – Schoorl*. Sampel dididihkan selama 10 menit dalam erlenmeyer yang dilengkapi dengan pendingin balik. Hasil pendidihan didinginkan dengan cepat dan ditambahkan dengan hati-hati 25 mL larutan H₂SO₄ 26,5% dan 15 mL larutan KI 20%. Larutan dititrasi dengan larutan Na₂S₂O₃ (Natrium Tiosulfat) 0,1N secara hati-hati sampai larutan berwarna kuning muda. Ditambahkan indikator amilum 1%, larutan berubah menjadi biru. Titrasi dilanjutkan sampai warna biru tepat hilang. Dilakukan titrasi terhadap blanko (25 mL aquadest), volume masing-masing dicatat. Kadar gula dihitung berdasarkan selisih titrasi blanko dan titran sampel dengan menggunakan tabel gula menurut *Luff – Schoorl*. Kemudian lihat dalam daftar *Luff - schoorl* berapa mg gula yang terkandung untuk mL tio yang dipergunakan.

$$\text{Kadar glukosa} = \frac{W \times f_p}{W_1} \times 100\% \quad (3)$$

Keterangan :

W₁ = bobot cuplikan (mg)

F_p = faktor pengenceran

W = glukosa yang terkandung untuk ml tiosulfat yang dipergunakan (mg)

c. Kadar Bioetanol

Bioetanol dianalisa dengan *Gas Chromatography* (GC) untuk melihat fraksi-fraksi dan komposisi kimia bioetanol yang dihasilkan. Sampel diinjeksikan pada alat GC-2010 Plus Series dengan kondisi operasi : jenis kolom RTX-1, suhu kolom 90°C, panjang 30 meter, Inside Diameter 0,25 mm, *Film Thickness* 0,25 µm, gas pembawa: Nitrogen, *column flow*: 1,13 mL/menit, total flow: 60,8 mL/menit, *linear velocity* : 30,4 cm/detik, *purge flow*: 3,0 mL/menit, *nisbah split*: 50,0, *equilibrium time* : 0,5 menit, *hold time* : 2,40 menit, suhu injector 120°C, mode : split, jenis detektor FID (*Flame Ionization Detector*), suhu detektor 120°C, kecepatan sampel: 40 mdetik.

Sebelum sampel diinjeksikan terlebih dahulu sampel disaring menggunakan kertas saring Whatman-42 sampai jernih. Kemudian sampel dianalisa menggunakan metode internal standard yaitu dengan cara menambahkan etanol 96% dengan perbandingan 1:1. Kromatogram yang didapat setiap sampel kemudian dihitung kadar etanol yang dalam sampel dengan menggunakan rumus :

$$\text{Konsentrasi etanol} = \frac{\text{luas area sampel}}{\text{luas area standar}} \times 100\% \quad (4)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Pengaruh delignifikasi terhadap kadar lignin sabut kelapa

Proses delignifikasi sabut kelapa pada penelitian ini menggunakan variasi senyawa dan konsentrasi. Senyawa larutan yang di gunakan yaitu NaOH dan NH₄OH dengan variasi konsentrasi 1% N, 3% N, dan 5% N. Pada penelitian ini waktu delignifikasi selama 60 menit dan temperatur 121°C. Metode analisa yang digunakan untuk mendapatkan kadar lignin dan selulosa yaitu metode Chesson. Dari hasil penelitian ini, didapatkan nilai kadar lignin dan selulosa seperti pada tabel berikut.



Gambar 1. Pengaruh konsentrasi NaOH dan NH₄OH terhadap kadar lignin

Pada gambar diatas dapat dilihat bahwa dari sampel dengan pelarut NaOH 5% N didapatkan kadar lignin terendah sebesar 29,7428% sedangkan kadar lignin tertinggi ada pada sampel dengan pelarut NH₄OH 1% N sebesar 31,4170. Penurunan kadar lignin semakin meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi larutan. Penurunan kadar lignin tertinggi terdapat pada sampel dengan delignifikator NaOH 5% N yaitu 6,048%. Sedangkan pada sampel dengan delignifikator NH₄OH 5% N penurunan kadar lignin lebih kecil yaitu 4,086%. Ukuran sampel mempengaruhi proses delignifikasi secara fisika.

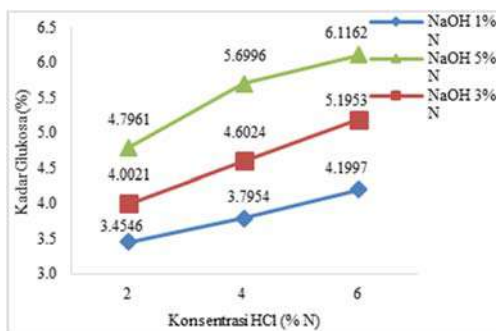
Ukuran partikel akan meningkatkan porositas sampel yang mempengaruhi kontak terhadap senyawa delignifikator dan juga sebagai salah satu cara untuk memutuskan rantai polimer menjadi lebih pendek sehingga lignin lebih mudah untuk terpisah [6]. Penggunaan senyawa

alkali seperti NaOH dan NH_4OH pada proses alkaline pretreatment dapat menyebabkan pecahnya struktur lignin sehingga kadar lignin semakin berkurang.

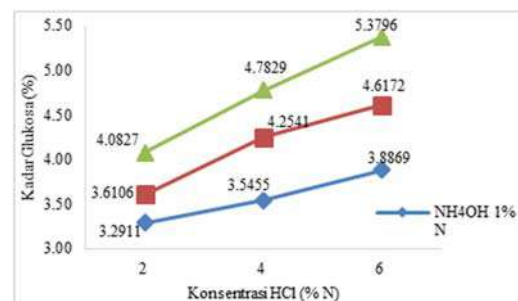
Penggunaan suhu 121°C lebih efektif dalam proses delignifikasi, karena suhu yang terlalu tinggi akan menyebabkan terdegradasinya selulosa karena jumlah lignin telah habis terdelignifikasi. Sedangkan pada suhu rendah maka lignin akan sulit untuk terdelignifikasi sehingga masih menutupi selulosa, dan kadar lignin yang berkurang akan sedikit. Adanya lignin yang berkurang ditandai dengan berubahnya pelarut mejadi warna hitam. Untuk penurunan kadar lignin yang lebih besar diperlukan konsentrasi alkali yang lebih besar dan waktu pretreatment yang lebih lama. Lignin akan mudah untuk terlarut pada pH yang tinggi, karena lignin yang terionisasi akan membentuk garam dan bersifat polar yang larut dalam air. Seperti yang kita ketahui bahwa NaOH merupakan golongan basa kuat, sedangkan NH_4OH adalah basa lemah sehingga NaOH mampu melarutkan lignin lebih baik daripada NH_4OH [7].

b. Pengaruh Konsentrasi HCl pada proses hidrolisa

Sabut kelapa hasil pretreatment dengan NaOH dan NH_4OH diberikan perlakuan hidrolisa. Sebelum dilakukan proses hidrolisis, sabut kelapa yang telah didelignifikasi harus dicuci hingga air pembilas tidak berwarna untuk menghilangkan lignin yang terlarut pada air dan pH netral untuk membersihkan senyawa alkali yang tidak bereaksi selama proses delignifikasi. Sampel yang telah dicuci kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 85°C selama 4 jam hingga kering. Pengeringan ini dilakukan untuk meningkatkan proses hidrolisis, agar senyawa HCl dan air bisa langsung masuk ke serat sampel dan melakukan hidrolisis. Hasil analisa kadar glukosa dapat dilihat pada tabel dibawah ini.



Gambar 2. Pengaruh Konsentrasi HCl terhadap kadar glukosa dengan pretreatment NaOH



Gambar 3. Pengaruh Konsentrasi HCl terhadap kadar glukosa dengan pretreatment NH_4OH

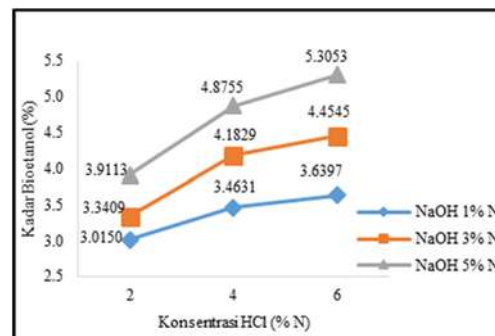
Gambar diatas menunjukkan kadar glukosa pada sampel yang melalui proses hidrolisa HCl dan pretreatment dengan larutan NaOH. Berdasarkan gambar 2 peningkatan kadar glukosa akan semakin meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi HCl dan NaOH saat delignifikasi. Peningkatan kadar glukosa dihasilkan oleh sampel dengan konsentrasi HCl 6% N dan 5% N NaOH saat pretreatment yaitu sebesar 6,1162%. Kadar glukosa terendah pada sampel dengan pretreatment NaOH terdapat pada konsentrasi 1% N dan hidrolisa 2% N sebesar 3,4546%.

Secara keseluruhan kadar glukosa tertinggi yang dihasilkan melalui pretreatment NaOH yaitu sebesar 6,1162% pada HCl 6% N dan NaOH 5%. Sedangkan kadar glukosa tertinggi yang pada pretreatment NH_4OH dihasilkan oleh sampel dengan konsentrasi HCl sebesar 6% N dengan konsentrasi NH_4OH sebesar 5% N. Dari perbedaan diatas dapat dilihat bahwa pretreatment NaOH dapat menghasilkan glukosa yang lebih tinggi dibandingkan dengan NH_4OH . Hal ini

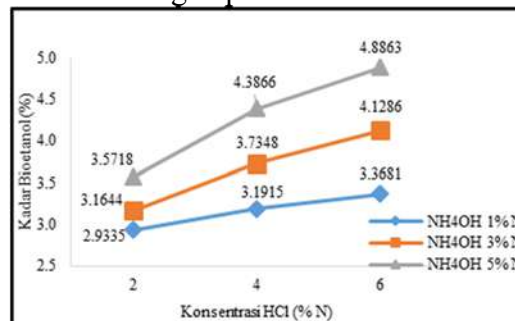
terjadi karena pada sampel dengan pretreatment NaOH memiliki kadar lignin yang lebih rendah dan jumlah selulosa yang lebih besar dibandingkan dengan sampel dengan pretreatment NH₄OH. Dalam proses hidrolisa gugus H⁺ dari asam akan mengubah gugus serat dari sabut kelapa menjadi gugus radikal bebas. Gugus Radikal bebas serat kemudian akan berikatan dengan gugus OH⁻ dari air dan menghasilkan gula reduksi [8].

c. Pengaruh Proses delignifikasi terhadap pembentukan bioetanol

Proses fermentasi dilakukan dengan penambahan yeast *Saccaromyce cerevisiae* dan berlangsung pada kondisi anaerob sehingga selama proses fermentasi berlangsung tidak boleh ada udara yang masuk maupun keluar dari sistem fermentasi. Hasil fermentasi kemudian dimurnikan menggunakan alat evaporator, kemudian dianalisa dengan metode densitas dan alat *Gas chromatography*. Kadar bioetanol tertinggi dihasilkan oleh sampel dengan konsentrasi NaOH 5% N saat pretreatment dan HCl 6% N saat hidrolisis yaitu sebesar 5,3053%. Sedangkan kadar bioetanol terendah dihasilkan oleh sampel dengan konsentrasi NaOH 1% N saat pretreatment dan HCl 6% N saat hidrolisa yaitu sebesar 3,0150%. Kadar bioetanol yang dihasilkan melalui pretreatment NaOH lebih tinggi dibandingkan dengan pretreatment melalui NH₄OH. Perbedaan kadar bioetanol yang dihasilkan dipengaruhi oleh kadar glukosa yang sebelumnya dihasilkan pada proses hidrolisa. Kadar glukosa tertinggi dihasilkan pada sampel yang melalui pretreatment NaOH 5% N dan hidrolisa HCl 6% N yaitu 6,1162% sehingga menghasilkan produk bioetanol sebesar 5,3053. Pada sampel yang melalui pretreatment NH₄OH 5% N dan HCl 6% N kadar glukosa yang dihasilkan yaitu 5,3796% sehingga menghasilkan produk bioetanol sebesar 4,8863%.



Gambar 4. Pengaruh hidrolisa HCl dengan pretreatment NaOH terhadap kadar bioetanol



Gambar 5. Pengaruh hidrolisa HCl dengan pretreatment NH₄OH terhadap kadar bioetanol

KESIMPULAN

Kesimpulan yang didapat dari hasil penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Konsentrasi NaOH yang semakin tinggi akan menghasilkan kadar lignin yang semakin rendah. Kadar lignin terendah yaitu 29,7428% yang dihasilkan melalui pretreatment NaOH dengan konsentrasi NaOH 5%.
2. Semakin tinggi konsentrasi NH₄OH yang akan digunakan maka akan semakin kecil kadar lignin yang tersisa. Kadar lignin terendah yang dihasilkan melalui pretreatment NH₄OH terdapat pada sampel dengan konsentrasi 5% NH₄OH yaitu 30,3642 %.
3. Kadar glukosa pada proses hidrolisa akan semakin meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi HCl. Kadar glukosa terbaik dihasilkan melalui pretreatment NaOH 5% yang kemudian dihidrolisa dengan HCl 6% yaitu 6,1162 %.
4. Kadar bioetanol tertinggi dipengaruhi oleh kadar glukosa dari proses hidrolisa. Kadar etanol tertinggi terdapat pada sampel dengan konsentrasi HCl 6% N saat hidrolisa yang melalui proses pretreatment NaOH 5% N yaitu sebesar 5,3053%.

REFERENSI

- [1] Chen, H.W., Ben-Li, P., Ching, T.Y., Wen, S.H., 2010. Pretreatment Efficiency And Structural Characterization Of Rice Straw By An Integrated Process of Dilute-Acid and Steam Explosion for Bioethanol Production. *Bioresource Technology*: 1-9.
- [2] Nilna, Faidliyah. 2010. Potensi Ganyong (*Canna edulis* Kerr) Dari Malang Selatan Sebagai Bahan Baku Bioethanol Dengan Proses Hidrolisa Asam. *Spectra VIII* (16): 12-22.
- [3] Chang, K.L., Jitladda, T., Jung, F.H., Bay, M.O, Shan, H.C., Khanok, R., Po, J.H., Shui, T.C. 2011. Enhanced Enzymatic Conversion with Freeze Pretreatment of Rice Straw. *Biomass and Bioenergi* (35): 90-95.
- [4] Rabelo SC, Filho RM, Costa AC. 2009. Lime Pretreatment of Sugarcane Bagasse Forbioethanol Production. *Appl. Biochem Biotechnol* 153:139–50.
- [5] Kholisoh, S. D., dan Sri S. 2011. Delignifikasi Sabut Kelapa dengan NaOH untuk Produksi Gula Pereduksi secara Enzimatik. UPN “Veteran” Yogyakarta. Seminar Rekayasa Kimia dan Proses.
- [6] Sun, Y., Cheng, J. 2002. Hydrolysis Of Lignocellulosic Materials For Ethanol Production: A Review. *Bioresource Technol.*, 83, 1-11.
- [7] Permatasari, H.R., Fakhili, G., dan Bety, L., Pengaruh Konsentrasi H₂SO₄ dan NaOH

terhadap Delignifikasi Serbuk Bambo (*Gigantochloa apus*). Program Studi Pendidikan Kimia FKIP. Universitas Sriwijaya.

- [8] Idral, D. I., Salim M., dan Elida M. 2012. Pembuatan Bioetanol dari Ampas Sagu dengan Proses Hidrolisis Asam dan Menggunakan *Saccharomyces cerevisiae*. Universitas Andalas. Jurnal Kimia Unand. 1(1): 34-39.