

---

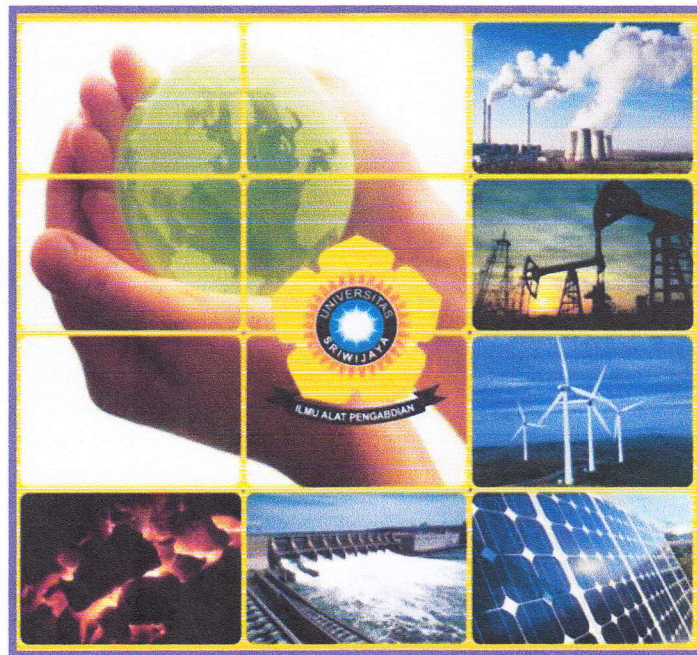
# PROSIDING



**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 :**





## PENGARUH LAJU ALIR OKSIGEN DAN WAKTU KONTAK TERHADAP DELIGNIFIKASI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT DENGAN METODE OZONASI

I.K. Perni Novita<sup>1</sup>, Novia<sup>2\*</sup> dan Hermansyah<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Program Magister Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya, Palembang

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya, Inderalaya

<sup>3</sup>Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Sriwijaya, Inderalaya

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

Email: noviasumardi@yahoo.com

### ABSTRAK

Limbah tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dapat dimanfaatkan sebagai pakan ternak, absorber, blog (pot tanaman), media pengembangbiakan cacing, media pertumbuhan kapang, pulp, lignin, dan abu janjang. Kandungan selulosa dari TKKS juga dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan bioetanol. Untuk memperoleh kadar selulosa optimal, diperlukan proses *pretreatment* berupa delignifikasi TKKS. Dalam penelitian ini, metode delignifikasi yang digunakan adalah dengan metode ozonasi. Berat sampel dan tegangan listrik yang digunakan merupakan variabel tetap sebesar 10 gram dan 8500V. Variabel bebas yang dipakai adalah laju alir oksigen 1; 2; 3; 4; 5 liter/menit dan variasi waktu kontak 2; 4; 6; 8; 10 menit. Proses ozonasi menggunakan *fix bed* reaktor. Hasil delignifikasi dianalisa dengan metode Kappa. Berdasarkan analisa Kappa, hasil delignifikasi optimal diperoleh pada laju alir oksigen 2 liter/menit dan waktu kontak 10 menit menghasilkan penurunan kadar lignin sebesar 39,7% dibandingkan dengan kadar lignin dalam TKKS tanpa *pretreatment*.

### 1. PENDAHULUAN

Perkebunan kelapa sawit saat ini telah berkembang tidak hanya yang diusahakan oleh perusahaan negara, tetapi juga perkebunan rakyat dan swasta. Berdasarkan data yang diperoleh dari Badan Pusat Statistik, perkebunan kelapa sawit di Indonesia mencapai delapan juta hektar pada tahun 2010, dengan produksi minyak sawit sebesar 22 juta ton (BPS, 2011). Menurut Diwyanto (2003) dalam Sayed (2009), produk samping yang dihasilkan dari tanaman dan pengolahan kelapa sawit untuk setiap hektar dalam setahun mencapai 20 ton per hektar, dimana 3,7 ton dari berat tersebut adalah tandan kosong kelapa sawit (TKKS), sehingga pada tahun 2010 total limbah TKKS di Indonesia mencapai 30 juta ton, jumlah tersebut bahkan melampaui hasil dari produksi minyak sawit. Limbah biomassa dari perkebunan kelapa sawit biasanya dimanfaatkan antara lain, untuk limbah pelepah sawit sebagai pakan ternak, untuk limbah lumpur sawit dan limbah bungkil inti sawit sebagai bahan sumber protein, untuk limbah cangkang sawit sebagai bahan bakar dan pengeras jalan, dan untuk limbah TKKS sebagai pupuk kompos. Upaya pemanfaatan yang dilakukan untuk pengelolaan limbah biomassa tersebut adalah untuk mengurangi daya cemar dan mendapatkan nilai tambah dari limbah tersebut.

TKKS termasuk dalam biomassa lignoselulosa seperti halnya limbah hutan, pertanian, produk dari kayu, dan lain-lain, merupakan sumber energi yang bisa diperbarui. Biomassa lignoselulosa mengandung karbohidrat yang merupakan bentuk



polimer dari gula 5C dan 6C. Kandungan dalam lignoselulosa adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin. Lignin adalah polimer berserat yang tersusun dari molekul fenilpropana yang berada pada keadaan amorf, akan berikatan dengan hemiselulosa dalam biomassa nabati sebagai lapisan pelindung selulosa. Kandungan lignin pada lignoselulosa dalam TKKS akan menghambat proses konversi selulosa menjadi gula sederhana sehingga diperlukan proses untuk melepaskan lignin.

*Pre-treatment* secara fisik yakni pirolisis dilakukan oleh Shafizadeh dan Bradbury (1979) dalam (Sun dan Cheng, 2002), proses berlangsung pada suhu yang tinggi, 300°C, sehingga selulosa berubah menjadi gas dan arang. Apabila ditambahkan katalis seperti zink klorida atau natrium karbonat, dekomposisi gula bisa dilakukan pada temperatur yang lebih rendah. *Pre-treatment* secara biologi memerlukan waktu konversi yang lama, seperti yang dilakukan oleh Hataka (1983) dalam (Sun dan Cheng, 2002), memerlukan waktu selama 5 hari untuk mengkonversi jerami gandum menjadi gula dengan menggunakan *Pleurotus ostreatus*. *Pre-treatment* secara kimia menggunakan asam, basa dan ammonia menghasilkan limbah yang harus didaur ulang terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan. *Pre-treatment* dengan metode ozonolisis oleh Vidal dan Molinier (1988) secara efektif membuang lignin hingga sebesar 16% dengan waktu reaksi selama 3 jam dan tidak menghasilkan buangan yang beracun. Ozon sangat reaktif terhadap lignin karena memiliki sifat elektrofilik yang kuat (Hartono, dkk, 2010). Berdasarkan permasalahan dari penelitian sebelumnya, maka kami akan melakukan proses delignifikasi TKKS dengan metode ozonolisis.

Wu, *et. al.* (2011) melakukan penelitian terhadap pembuatan etanol dari ampas tebu dengan *pre-treatment* menggunakan alkali. *Pre-treatment* dengan alkali selama 30–120 menit pada suhu kamar mengubah komposisi ampas tebu. Kandungan lignin dalam ampas tebu menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi natrium hidroksida, hanya tersisa 20% dari ampas tebu awal setelah *pre-treatment* dengan NaOH 2,5 M selama 120 menit. Pada *pulping* biomassa, ada tiga fase yang terjadi, yakni fase awal, fase curah (*bulk*), dan fase sisa (residu). Delignifikasi ampas tebu berjalan dengan cepat pada fase awal dan fase curah, dan kemudian melambat saat proses *pre-treatment* berjalan. Suhu mempengaruhi laju reaksi kimia, demikian juga dengan transfer massa dan panas. Pada penelitian oleh Wu, *et. al.* (2011), suhu *pre-treatment* yang lebih tinggi (50°C) memudahkan proses pelepasan hemiselulosa dan lignin. Laju delignifikasi bisa mencapai 90%. *Pre-treatment* alkali terhadap selulosa mampu mengubah struktur kristal selulosa, sekaligus mengubah sifat-sifat fisika dan kimianya.

Vidal dan Molinier (1988) melakukan ozonolisis terhadap lignin dalam serbuk *poplar* dari spesies *Populus x Euramericana* yang diambil dari tempat penggergajian kayu di daerah Toulouse. Serbuk *poplar* diayak dengan ukuran 0,5 – 1,0 mm. *Pre-treatment* dengan ozon terhadap serbuk *poplar* dilakukan pada dua macam reaktor, reaktor *stirred semibatch* dan reaktor *fix bed*. Pada reaktor *semibatch*, 50 gram serbuk *poplar* dilarutkan dalam 1 liter air dan dialiri ozon. Pada reaktor *fix bed*, 10 gram serbuk *poplar* kering dialiri ozon. Ozon dialirkan selama 240 menit dengan rentang waktu 60 menit. Ketika membandingkan rasio konsumsi ozon dengan kandungan lignin, reaktor *fix bed* lebih efisien dibandingkan dengan reaktor *semibatch*. Konsumsi ozon pada padatan serbuk *poplar* sebesar 3 mol, sedangkan pada bubur serbuk *poplar* sebesar 7 mol. Penurunan kadar lignin sebesar 17% diperoleh pada waktu ozon 240 menit Hasil yang diperoleh oleh Vidal dan Molinier, pada variasi persentase selulosa sebagai fungsi persentase lignin dalam serbuk yang diozonolisis, terlihat bahwa dari seluruh polisakarida, hemiselulosa lebih terdegradasi dibandingkan dengan selulosa,



yang bisa terjadi jika lignin sudah terdegradasi. Karena kelarutan hemiselulosa meningkat seiring dengan meningkatnya persentase lignin yang terdegradasi, kemungkinan hemiselulosa dan lignin terlarut secara bersama membentuk kompleks lignin-hemiselulosa.

Mamleeva, *et. al.* (2009) mendelignifikasi serbuk *aspen* menggunakan ozonasi dengan memvariasikan kelembaban sampel. Waktu kontak ozonasi dan jumlah pemakaian ozon meningkat seiring peningkatan kelembaban sampel. Kayu mengembang apabila bereaksi dengan uap air, sehingga air (kelembaban) merupakan hal yang diperlukan agar ozon bereaksi dengan kayu. Kayu mengembang disebabkan oleh ikatan hidrogen antara molekul air dengan asam karboksilat dan gugus hidroksil dari polimer yang membentuk dinding kayu. Lignin berikatan kovalen dengan karbohidrat dalam sel kayu. Lignin bisa dioksidasi oleh ozon dan membentuk komposit polimer kompleks. Air merupakan unsur yang penting dalam proses ozonasi kayu. Air membuat kayu mengembang sehingga melarutkan ozon dan produk oksidasi. Pada saat oksidasi, sebagian dari air menguap. Reaksi gas ozon terhadap substrat mengikuti oksidasi gugus fungsi terhadap ozon yang terlarut dalam air. Oksidasi hidroksil alkohol, ikatan eter dan gugus C=C bereaksi dengan ozon saat air mulai menguap.

Garcia-Cubero, *et. al.* (2009) melakukan *pre-treatment* ozonolisis terhadap jerami gandum dalam reaktor *fix bed* berupa kolom kaca pada kondisi kamar. Substrat dilembabkan terlebih dahulu, dimasukkan ke dalam reaktor dan dipaparkan ke aliran gas ozon. Eksperimen dilakukan pada beberapa macam kelembaban. Kelembaban di atas 30% tidak memberikan efek yang signifikan terhadap proses ozonolisis. Ozon mendegradasi lignin dan sedikit melarutkan fraksi hemiselulosa. Kelembaban dan jenis biomassa menjadi parameter yang paling relevan, kelembaban yg efektif untuk digunakan adalah dibawah 30%. Kadar lignin turun sebesar 1,6 hingga 19,6%, yang mungkin dipengaruhi oleh kadar pH. Dengan penambahan alkali pada proses ozonolisis, penurunan kadar lignin lebih tinggi mencapai 16 hingga 17%. *Pretreatment* oleh ozon, memberikan hasil hidrolisis sebesar 88,6% dan 57%, dibandingkan dengan *pretreatment* non ozon yang hanya 29% dan 16%.

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1 Bahan Baku

Tandan kosong kelapa sawit yang diambil adalah yang baru keluar dari mesin pengepress. Tandan kosong kelapa sawit dibersihkan dan dicuci, lalu dikeringkan dengan bantuan sinar matahari selama 7 hari, kemudian dicacah hingga berukuran kurang lebih 2 cm, lalu dikeringkan dalam oven dengan suhu 80°C selama  $\pm$  1 jam, atau hingga kering. Kemudian digiling dan diayak dengan ayakan berukuran 40 mesh. Sampel tandan kosong kelapa sawit dianalisa kandungan lignin dengan menggunakan metode Kappa.

### 2.2 Ozonasi

Proses pengozonan dilaksanakan pada tegangan konstan, yakni 8500 V. Perlakuan terhadap laju alir dan waktu proses masing-masing terdiri dari lima variabel yaitu 1, 2, 3, 4, dan 5 L/menit dan waktu proses 2, 4, 6, 8 dan 10 menit. Sedangkan berat TKKS yang digunakan tetap, yakni 10 gram.

### 2.3 Metode Analisa



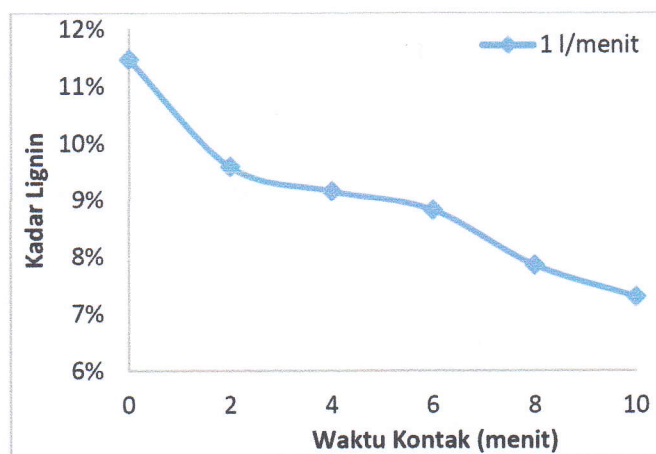
Analisa sampel dilakukan dengan metode Kappa SNI 0494:2008

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

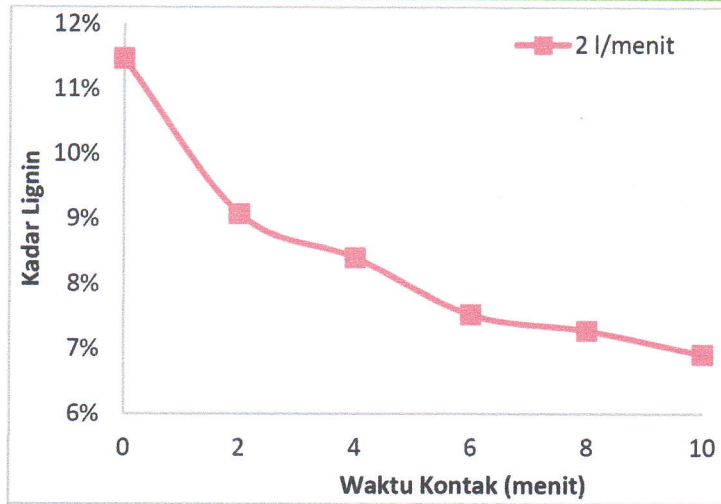
Proses ozonasi TKKS bertujuan untuk menghilangkan lignin yang terdapat pada TKKS, karena kandungan lignin dalam biomassa lignoselulosa, dapat menghambat proses hidrolisis, dimana lignin menyebabkan selulosa sulit untuk diuraikan oleh enzim selulase. Melalui proses delignifikasi, maka lignin yang terkandung dalam TKKS yang mengikat selulosa dapat terputus sehingga dapat mempermudah enzim selulase untuk menghidrolisis selulosa menjadi glukosa. Kandungan dalam TKKS terdapat selulosa, hemiselulosa dan lignin. Di antara ketiga komponen lignoselulosa tersebut, lignin yang mengikat selulosa merupakan bahan yang paling tahan terhadap hidrolisis, sehingga menghambat proses penguraian selulosa.

Proses delignifikasi TKKS pada penelitian dengan metode ozonasi ini dilakukan pada berbagai laju alir oksigen (1 L/menit, 2 L/menit, 3 L/menit, 4 L/menit, dan 5 L/menit) dan waktu kontak (2 menit, 4 menit, 6 menit, 8 menit dan 10 menit). Proses *pretreatment* bertujuan untuk memutuskan lignin yang berikatan secara kovalen dengan selulosa. Selulosa yang didapat dari tandan kosong kelapa sawit dapat digunakan sebagai bahan untuk pembuatan glukosa melalui proses hidrolisis. Glukosa yang diperoleh dari hasil proses hidrolisis TKKS dapat digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan etanol.

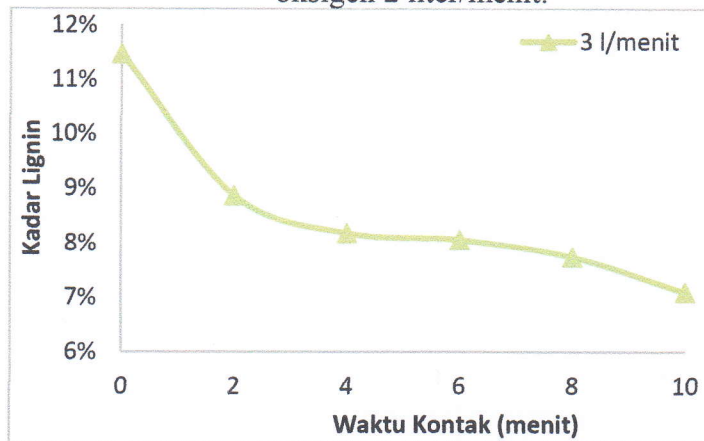
Laju alir oksigen dan waktu kontak delignifikasi yang optimum pada proses *pretreatment* TKKS akan mempengaruhi kadar lignin TKKS yang didelignifikasi. Hubungan antar laju alir oksigen dan kadar lignin dengan berbagai waktu kontak pada proses *pretreatment* di perlihatkan pada gambar-gambar berikut ini.



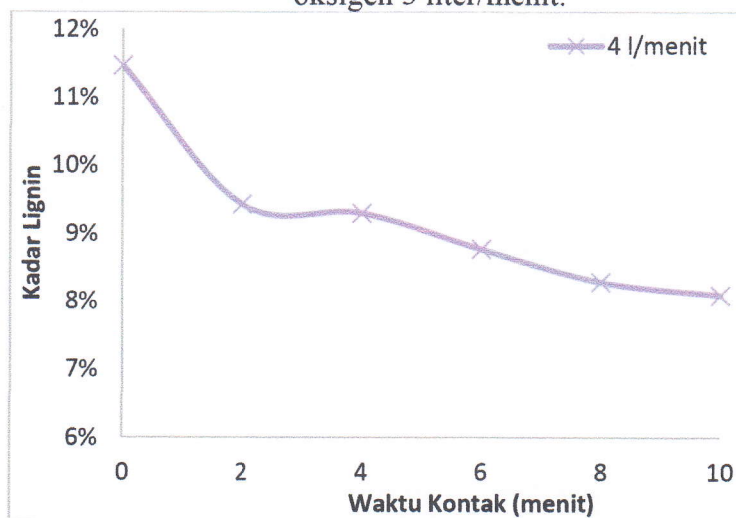
Gambar 4.1 Pengaruh waktu kontak terhadap kadar lignin pada laju alir oksigen 1 liter/menit.



Gambar 4.2. Pengaruh waktu kontak terhadap kadar lignin pada laju alir oksigen 2 liter/menit.

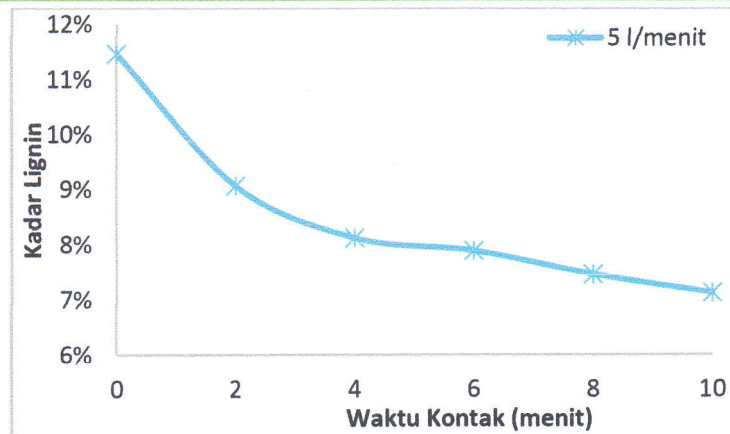


Gambar 4.3 Pengaruh waktu kontak terhadap kadar lignin pada laju alir oksigen 3 liter/menit.



Gambar 4.4 Pengaruh waktu kontak terhadap kadar lignin pada laju alir oksigen 4 liter/menit.





Gambar 4.5 Pengaruh waktu kontak terhadap kadar lignin pada laju alir oksigen 5 liter/menit.

Gambar 4.1 sampai 4.5 menunjukkan penurunan kadar lignin yang cukup signifikan pada berbagai perlakuan proses delignifikasi dengan metode ozonasi laju alir oksigen (1 L/menit, 2 L/menit, 3 L/menit, 4 L/menit, dan 5 L/menit) dan waktu kontak (2 menit, 4 menit, 6 menit, 8 menit dan 10 menit). Penurunan kadar lignin tersebut disebabkan oleh proses delignifikasi yang dilakukan oleh ozon pada berbagai laju alir dan waktu kontak. Hasil analisa Kappa menunjukkan bahwa untuk waktu delignifikasi 2 menit hingga 10 menit, penurunan lignin cukup berarti. Persen penurunan lignin terbesar adalah 39,07 % dimana kadar awal lignin pada TKKS turun dari 11,46% menjadi 6,91%. Hal ini terjadi pada laju alir oksigen 2 L/menit dan waktu kontak 10 menit. Hasil penelitian ini lebih baik dibanding dengan penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Novia, dkk (2012) menggunakan sampel TKKS dengan perlakuan alkali dengan kadar lignin sisa sebesar 15,26 %.

Proses *pretreatment* TKKS dengan menggunakan metode ozonasi merupakan tahap penghilangan lignin pada TKKS. Ozon yang merupakan oksidator kuat akan mengoksidasi lignin dari TKKS dalam suasana asam karena ozon memiliki kelebihan elektron sehingga bersifat cenderung asam. Reaksi ozonolisis lignin akan secara langsung terjadi, dan menghasilkan gugus asetat dari serat TKKS. Setelah diozonasi, untuk menghilangkan lignin dan pecahannya, sampel dinetralkan dengan aquades, karena selulosa dan hemiselulosa tidak larut dalam air. Penurunan kadar lignin seperti ditunjukkan oleh grafik pada Gambar 4.1 – 4.5 di atas dapat disimpulkan bahwa penurunan kadar lignin pada TKKS terjadi untuk semua parameter. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa belum semua lignin yang terkandung dalam TKKS dapat dihilangkan. Hal ini dikarenakan oleh proses ozonasi belum mampu menembus struktur lignin yang dengan kuat masih mengikat selulosa.

Proses ozonasi dipengaruhi oleh laju alir oksigen dan waktu kontak. Saat laju alir rendah, dengan waktu yang lebih singkat, konsentrasi ozon yang terbentuk akan lebih tinggi. Bertambahnya laju alir oksigen dan waktu kontak, konsentrasi ozon yang terbentuk cenderung menurun. Konsentrasi ozon yang lebih kecil ternyata membuat proses delignifikasi lebih maksimal. Hal ini disebabkan karena jumlah ozon yang melakukan penetrasi ke dalam TKKS lebih sedikit, sehingga pemaksamasukan ion  $O^{\cdot -}$  untuk pembentukan asam asetat akan lebih mudah.

#### 4. KESIMPULAN

Penurunan kadar lignin terbesar adalah 39,07 % diperoleh pada saat proses delignifikasi TKKS dengan laju alir 2 liter/menit dan waktu kontak 10 menit. Proses ozonasi dipengaruhi oleh laju alir oksigen dan waktu kontak. Saat laju alir rendah, dengan waktu yang lebih singkat, konsentrasi ozon yang terbentuk akan lebih tinggi. Bertambahnya laju alir oksigen dan waktu kontak, konsentrasi ozon yang terbentuk cenderung menurun. Konsentrasi ozon yang lebih kecil ternyata membuat proses delignifikasi lebih maksimal. Hal ini disebabkan karena jumlah ozon yang melakukan penetrasi ke dalam TKKS lebih sedikit, sehingga pemaksimalan ion O<sup>-</sup> untuk pembentukan asam asetat akan lebih mudah.

## DAFTAR PUSTAKA

- Badan Pusat Statistik Republik Indonesia. 2011
- Garcia-Cubero, M.T., Ginzales-Benito, G., Indacoechea, I., Coca, M., Bolado, S. 2008. Effect of Ozonolysis Pretreatment on Enzymatic Digestibility of Wheat and Rye Straw. *Bioresource Technology* 100, 1608 – 1613
- Hartono, R., Jayanudin, & Salamah. 2010. Pemutihan Pulp Eceng Gondok Menggunakan Proses Ozonasi. *Prosiding Seminar Rekrayasa Kimia dan Proses*
- Mamleeva, N.A., Autlov, S.A., Bazarnova, N.G., & Lunin, V.V. 2009. Delignification of Softwood by Ozonation. *Pure Application Chem.*, Vol. 81, No. 11, pp. 2081 – 2091
- Novia, Faizal, M., Wulandari, E. P. 2012. Produksi Bioetanol Generasi Ke-2 Dari TKKS Dengan Metode Alkaline Pretreatment – Hidrolisis Enzimatik – Fermentasi, *Prosiding pada Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia (SNTKI-2012)*, Fakultas Teknik Universitas Indonesia pada tanggal 20-24 September 2012. Hal. 587-592.
- Sayed, Umar. 2009. Potensi Perkebunan Kelapa Sawit sebagai Pusat Pengembangan Sapi Potong dalam Merevitalisasi dan Mengakselerasi Pembangunan Peternakan Berkelanjutan. Universitas Sumatera Utara. Medan
- Sun, Y., & Cheng, J. 2002. Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review. *Biosource Technology*, Vol. 83, pp. 1 – 11
- Vidal, P.F., & Molinier, J. 1988. Ozonolysis of Lignin – Improvement of in vitro Digestibility of Poplar Sawdust. *Biomass*, Vol. 16, pp. 1 – 17
- Wu, L., Arakane, M., Ike, M., Wada, M., Takai, T., Gau, M., & Tokuyasu, K. 2011. Low Temperature Alkali Pretreatment for Improving Enzymatic Digestibility of Sweet Sorghum Bagasse for Ethanol Production. *Biosource Technology*, Vol. 102, pp 4793 – 4799.