

Hidrolisis Hemiselulosa Batang Jagung dengan Proses *Organosolv* Menggunakan Pelarut Asam Formiat

Desi Ivo Andri Ari, Zuchra Helwani*, Zulfansyah, Hari Rionaldo

Laboratorium Pengendalian dan Perancangan Proses

Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik Universitas Riau

*Email : Zuchrahelwani@yahoo.com

Abstrak

Batang jagung merupakan limbah padat pertanian yang belum dimanfaatkan secara optimal. Selama ini batang jagung hanya digunakan sebagai pakan ternak, serta bahan baku pulp dan kertas. Percobaan hidrolisis hemiselulosa batang jagung dimaksudkan untuk mengkaji kemungkinan pemanfaatan batang jagung sebagai bahan baku industri kimia, serta mengetahui perilaku dan mendapatkan pola kinetika hidrolisis hemiselulosa batang jagung secara *organosolv*. Percobaan hidrolisis hemiselulosa batang jagung dilakukan secara *batch* pada skala laboratorium. Variabel percobaan yang dipelajari, yaitu konsentrasi asam formiat (70; 80; 90% berat), waktu reaksi (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180 menit) dan nisbah cairan padatan 10:1, dengan katalis asam klorida 0,2% berat. Hasil percobaan menunjukkan bahwa hidrolisis hemiselulosa batang jagung secara *organosolv* menghasilkan pentosa dan furfural yang dapat dijadikan bahan baku industri. Komposisi pentosa dan furfural yang larut dalam cairan pemasak bekas pada percobaan ini yaitu pentose (0,88-3,79 gram/l) dan furfural (1,7-3,69 gram) dengan persentase *recovery* hemiselulosa berkisar 37%-82%. Perilaku hidrolisis hemiselulosa batang jagung dalam media asam formiat memperlihatkan dua proses seri searah yang memiliki laju berbeda dan data hasil percobaan memiliki tingkat kesesuaian melebihi 95% (R-square 95%) dengan model hidrolisis hemiselulosa yang diajukan oleh Parajo dkk [1993].

Kata kunci : asam formiat, batang jagung, hidrolisis hemiselulosa, *organosolv*

Abstract

Corn stalk is solid waste of agricultural which is not optimally utilized. Corn stalk used for pulp and paper raw materials and also used for feeding animal. The aim of hemicellulose hydrolysis from corn stalk is to study the possibility of utilization corn stalks as raw material for chemical industry, to know the behaviour and to obtain the kinetics pattern of hemicellulose hydrolysis from corn stalk in *organosolv* process. The experimental of hemicellulose hydrolysis from corn stalk is carried out in a batch at laboratory scale. Experimental variables are, concentration of formic acid (70; 80; 90% wt), the reaction time (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180 minutes) and ratio of liquid-solid is 10:1, with catalyst hydrochloric acid 0.2% wt. The experimental result shows that the hydrolysis of hemicellulose from corn stalk in *organosolv* process produce xylose and furfural which can be used as raw material in industry. Diluted xylose and furfural in black liquor in this experiment are xylose (0.88-3.78 gr/liter) and furfural (1.7-3.69 gr) with percentage of hemicellulose recovery range from 37-82%. The behaviour of hemicellulose hydrolysis from corn stalk in media formic acid show two series processes that have a different rate. Experimental conformity data exceeded 95% (R-square 95%) with the model hydrolysis of hemicellulose that proposed by Parajo et al [1993].

Key words: formic acid, hydrolysis of hemicellulose, corn stalk, *organosolv*

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara agraris yang hasil pertaniannya cukup melimpah. Tanaman jagung adalah hasil pertanian yang selalu mengalami peningkatan produksi. Produksi jagung di Indonesia mengalami peningkatan sekitar 1,63% per tahun, yaitu tahun 2008, 2009 dan 2010 berturut-turut adalah 16,3 juta ton, 17,63 juta ton dan 18,36 juta ton pipilan kering [Badan Pusat Statistik, 2010]. Peningkatan produksi jagung juga diimbangi dengan limbah padat seperti batang jagung, kulit buah jagung dan tongkol jagung. Setiap produksi 1 ton jagung pipilan kering diperkirakan menghasilkan 1,5 ton batang jagung sehingga potensi batang jagung nasional yang tersedia pada tahun 2010 mencapai 27,49 juta ton [Bamualim dan Wirdahayanti, 2006].

Potensi batang jagung yang tersedia umumnya dimanfaatkan sebagai pakan ternak, bahan baku *pulp* dan kertas. Namun, pemanfaatan batang jagung untuk bahan baku industri kimia belum banyak dilakukan. Batang jagung memiliki komposisi hemiselulosa sebesar 25,06% [Zulfansyah dkk., 2010]. Oleh karena itu, diversifikasi dengan fraksi hemiselulosa dapat menjadi alternatif dalam pemanfaatan batang jagung sehingga batang jagung lebih bernilai ekonomis sekaligus menjadi upaya penanggulangan limbah padat pertanian.

Hemiselulosa merupakan polisakarida yang dapat dikonversi menjadi pentosan (xilosa) maupun produk yang dapat mendukung proses produksi sektor industri. Produk-produk yang dapat dihasilkan dari hemiselulosa yaitu xilitol, etanol, dan asam-asam organik (butanol, aseton, asam asetat dan asam laktat) [Tanskanen dkk., 2007]. Proses hidrolisis hemiselulosa dapat dilakukan secara konvensional dan *organosolv*. Proses konvensional tidak begitu tepat karena mengandung senyawa belerang dan klor yang dapat

mengakibatkan pencemaran lingkungan. Berbeda dengan proses konvensional, proses *organosolv* relatif ramah lingkungan, murah serta cocok untuk proses skala kecil dan menengah [Zulfansyah dkk., 2010]. Oleh karena itu, kajian lebih lanjut tentang proses hidrolisis hemiselulosa pada batang jagung secara *organosolv* menarik untuk dilakukan.

Proses *organosolv* merupakan proses fraksionasi yang menggunakan pelarut organik. Pelarut organik yang sering digunakan adalah asam formiat [Jahan dkk., 2005, Zhang dkk., 2008]. Pada fraksionasi biomassa selain terjadi delignifikasi juga terjadi degradasi hemiselulosa [Azman dkk., 2002]. Tujuan utama dari proses fraksionasi adalah menghasilkan *pulp* dengan kadar selulosa yang tinggi serta kadar hemiselulosa dan lignin serendah mungkin, karena itu proses hidrolisis hemiselulosa sangat berperan untuk mencapai tujuan tersebut.

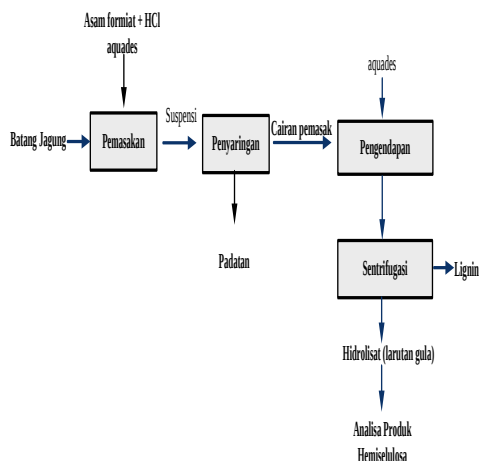
Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari proses hidrolisis hemiselulosa batang jagung dengan proses *organosolv* dalam media asam formiat, karena informasi tentang hidrolisis hemiselulosa diperlukan untuk perancangan kinetika reaksi yang terjadi. Untuk mendapatkan kinetika reaksi yang terjadi dibutuhkan informasi tentang mekanisme perilaku hidrolisis hemiselulosa batang jagung dalam media asam formiat. Pengaruh kondisi operasi terhadap proses hidrolisis hemiselulosa dilihat dengan variasi variabel percobaan.

Upaya ini dilakukan untuk mengembangkan proses hidrolisis hemiselulosa untuk menghasilkan pentosa (xylosa) dan furfural dari limbah padat pertanian khususnya limbah batang jagung dengan proses *organosolv* berbasis asam formiat. Sehingga diharapkan cara penanggulangan limbah padat pertanian

yang lebih ramah lingkungan dan efisien dapat tercapai.

METODE PENELITIAN

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah batang jagung (*corn stalk*) yang diperoleh dari kebun warga Jalan Kartama, Marpoyan. Bahan kimia yang digunakan adalah asam formiat dan aquades sebagai pelarut, serta asam klorida sebagai katalis. Sebelum digunakan, batang jagung dibersihkan terlebih dahulu dan dirajang dengan panjang ± 2 cm, kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari untuk mengurangi kadar airnya. Percobaan hidrolisis hemiselulosa dengan proses *organosolv* dilakukan dalam reaktor *bacth* bervolume 1000 ml, yang dilengkapi dengan pendingin balik dan *hot plate* sebagai sumber panas, rangkaian alat percobaan seperti yang digunakan Zulfansyah dkk., [2010]. Tahap-tahap percobaan meliputi, pemasakan, penyaringan, pengendapan lignin dan analisa hidrolisat diperlihatkan pada Gambar 1.

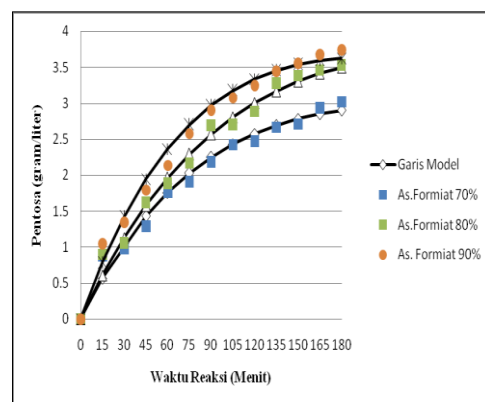


Gambar 1. Skema percobaan hidrolisis hemiselulosa batang jagung dengan pelarut asam formiat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil penelitian hidrolisis hemiselulosa batang jagung dalam media asam formiat menghasilkan perilaku hidrolisis hemiselulosa batang

jagung dalam media asam formiat yang disajikan dalam bentuk grafik hubungan antara kadar pentosa (xylosa) hasil hidrolisis hemiselulosa batang jagung terhadap waktu reaksi pada berbagai variasi konsentrasi asam formiat (Gambar 2). Analisis pentosa dan furfural dalam larutan pemasak bekas (*black liquor*) dilakukan dengan metode Nelson-Somogyi menggunakan *spectrofotometer* [Zulfansyah dkk., 2010].



Gambar 2. Perbandingan Hasil Hidrolisis Hemiselulosa Batang Jagung dengan Model Parajo dkk., [1993] pada Berbagai Variasi Konsentrasi Asam Formiat dan Waktu Reaksi 15-180 menit

Peningkatan konsentrasi asam formiat dari 70%, 80%, dan 90% tidak menghasilkan perilaku hidrolisis hemiselulosa yang berbeda. Perilaku hidrolisis hemiselulosa batang jagung dalam media asam formiat memperlihatkan dua proses seri searah yang memiliki laju berbeda. Reaksi pertama merupakan hidrolisis hemiselulosa yang menghasilkan pentosa (xylosa), sedangkan reaksi kedua merupakan dekomposisi produk yang dihasilkan yaitu furfural. Mulanya reaksi hidrolisis hemiselulosa berlangsung cepat sampai menit ke-120 dan akhirnya cenderung konstan untuk kurun waktu 120 menit-180 menit. Sehingga dianggap selama rentang waktu tersebut tidak memberikan

pengaruh terhadap proses hidrolisis hemiselulosa.

Sebagai langkah untuk mendapatkan parameter hidrolisis hemiselulosa yang menggambarkan perilaku delignifikasi batang jagung maka model hidrolisis hemiselulosa disesuaikan dengan data percobaan. Model hidrolisis hemiselulosa yang digunakan berdasarkan model teoritis yang diajukan Parajo dkk., [1993]. Analisa data hasil percobaan dengan model hidrolisis hemiselulosa untuk memperoleh data parameter hidrolisis hemiselulosa dilakukan dengan perhitungan analisa regresi non-linier menggunakan software *Minitab 16 Trial Version*. Hasil regresi non-linier menggunakan model hidrolisis hemiselulosa dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Regresi Non-Linear Menggunakan Model Parajo dkk [1993]

Parameter Hidrolisis Hemiselulosa	Konsentrasi Asam Formiat (%-Berat)		
	70	80	90
k_1	0,0012	0,0012	0,0017
k_2	0,0104	0,0084	0,0113
R^2	0,997	0,999	0,996

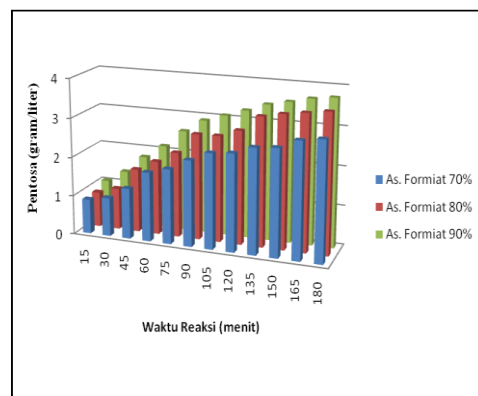
Hasil regresi non linear pada Tabel 4.1 memperlihatkan bahwa model yang diajukan oleh Parajo dkk [1993] memiliki $R\text{-square} > 95\%$. Artinya tingkat kesesuaian data hidrolisis hemiselulosa dengan model melebihi 95%. Dari hasil parameter hidrolisis hemiselulosa yang diperoleh, menguatkan kembali asumsi mekanisme yang telah diajukan oleh Parajo dkk., [1993] bahwa hidrolisis hemiselulosa merupakan dua reaksi seri orde satu yang memiliki laju berbeda.

Produk utama dari hidrolisis hemiselulosa adalah pentosa (xylosa), sedangkan produk lainnya berupa furfural. Pentosa (xylosa) terbentuk dari hasil depolimerisasi hemiselulosa yang

terdapat dalam batang jagung. Pentosa, furfural dan lignin larut dalam cairan pemasak bekas (*black liquor*).

Pemisahan produk hidrolisis dari lignin dilakukan dengan mengendapkan lignin melalui penambahan air. Rasio penambahan air dalam cairan pemasak bekas adalah 8 : 1. Sebagian besar gula hemiselulosa yang terbentuk adalah pentosa (xylosa), walaupun terbentuk gula lain seperti arabinosa dan glukosa namun jumlahnya sangat sedikit [Parajo dkk., 1993; Zulfansyah dkk., 2010].

Komposisi pentosa (xylosa) dalam cairan pemasak bekas (*black liquor*) bervariasi menurut kondisi operasi. Komposisi pentosa (xylosa) dalam cairan pemasak bekas (*black liquor*) pada variasi konsentrasi asam formiat 70-90% dan waktu reaksi 15-180 menit ditampilkan pada Gambar 2.



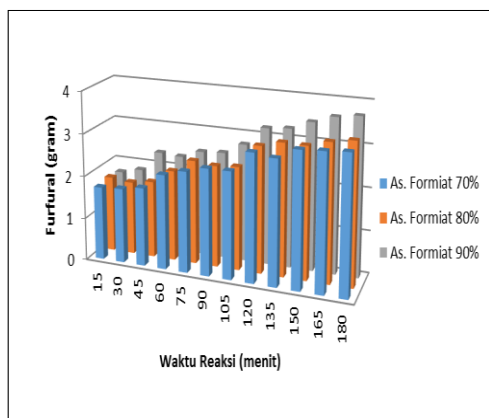
Gambar 2. Konsentrasi Pentosa dalam Cairan Pemasak pada Berbagai Variasi Konsentrasi Asam Formiat dan Waktu Reaksi 15-180 menit

Waktu reaksi yang lebih lama dan konsentrasi asam formiat yang semakin tinggi akan menghasilkan pentosa (xylosa) yang lebih banyak. Komposisi pentosa (xylosa) tertinggi adalah 3,78 gram/liter yang diperoleh pada waktu reaksi 180 menit dengan konsentrasi asam formiat 90%. Sedangkan komposisi pentosa (xylosa) terendah diperoleh pada waktu pemasakan 15 menit dan asam formiat

70%, yaitu 0,11 gram/liter. Komposisi pentosa (xylosa) yang diperoleh pada penelitian ini lebih tinggi dibandingkan hasil yang dilaporkan sebelumnya dengan proses *organosolv* dalam media asam asetat yaitu 2,7 gram/liter [Zulfansyah dkk., 2010].

Kenaikan konsentrasi asam formiat secara umum memberikan pengaruh yang positif terhadap proses hidrolisis hemiselulosa. Peningkatan konsentrasi asam formiat berarti meningkatkan ion H^+ yang akan memutuskan ikatan antar monomer. Hal tersebut terjadi karena asam yang merupakan zat yang akan menghasilkan ion H^+ dalam pengionannya akan meningkatkan jumlah ion H^+ dalam larutan. Semakin tinggi konsentrasi asam formiat maka ion H^+ yang terbentuk semakin banyak, sehingga proses pemecahan hemiselulosa menjadi pentosa (xylosa) akan berjalan lebih cepat [Zulfansyah dkk., 2010].

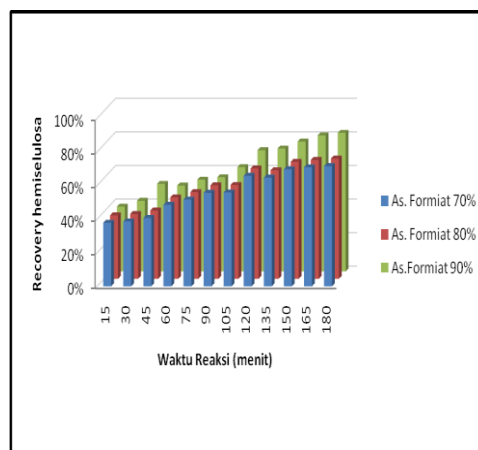
Dekomposisi pentosa (xylosa) akan menghasilkan furfural. Komposisi furfural dalam cairan pemasak bekas (*black liquor*) bervariasi menurut kondisi operasi. Komposisi furfural dalam cairan pemasak bekas (*black liquor*) pada variasi konsentrasi asam formiat 70-90% dan waktu reaksi 15-180 menit ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Berat Furfural dalam Cairan Pemasak pada Berbagai Variasi Konsentrasi Asam Formiat dan Waktu Reaksi 15-180 menit

Waktu reaksi yang lebih lama menghasilkan pentosa (xylosa) yang lebih tinggi, walaupun demikian lamanya waktu reaksi juga menyebabkan produk pentosa (xylosa) yang telah terbentuk terdekomposisi menjadi furfural [Zulfansyah dkk., 2010]. Komposisi furfural tertinggi sebesar 3,698 gram yang diperoleh pada waktu reaksi 180 menit dan asam formiat 90%. Sedangkan komposisi furfural terendah diperoleh pada waktu pemasakan 15 menit dan asam formiat 70%, sebesar 1,72 gram. Hasil ini lebih baik dibandingkan yang dilaporkan oleh Zulfansyah dkk., [2010] dimana jumlah furfural yang diperoleh dari hasil hidrolisis sisa ketaman kayu menggunakan asam asetat sebagai pelarut hanya sebesar 3,06 gram.

Persentase *recovery* komponen hemiselulosa dalam cairan pemasak merupakan jumlah pentosa (xylosa) dan furfural dibandingkan dengan jumlah hemiselulosa awal dalam biomassa. Persentase *recovery* produk hidrolisis hemiselulosa pada variasi konsentrasi asam formiat dan waktu reaksi 15-180 menit ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Persentase *Recovery* Hemiselulosa Batang Jagung pada Variasi Konsentrasi Asam Formiat dan Waktu Reaksi 15-180 Menit

Gambar 4. Mempelihatkan bahwa semakin meningkatnya konsentrasi asam formiat seiring bertambahnya waktu reaksi maka *recovery* produk hemiselulosa yang dihasilkan semakin tinggi. Persentase *recovery* berkisar antara 37%-82%. Jika dibandingkan dengan penelitian terdahulu, maka persentase *recovery* produk hemiselulosa pada penelitian ini relatif lebih tinggi. Zulfansyah dkk., [2010] melaporkan persentase *recovery* hemiselulosa yang diperoleh dari hidrolisis sisa ketaman kayu dalam media asam asetat berkisar sekitar 45-50%. Pada fraksionasi tongkol jagung dalam media asam formiat, persentase *recovery* hemiselulosa yang diperoleh relatif berimbang dengan hasil penelitian ini yaitu 15%-85% [Zhang dkk., 2008]. Hasil *recovery* hidrolisis hemiselulosa batang jagung dalam media asam formiat yang relatif tinggi menunjukkan bahwa media asam formiat memiliki selektifitas yang tinggi dalam menghidrolisis hemiselulosa.

KESIMPULAN

Hidrolisis hemiselulosa batang jagung dalam media asam formiat dengan konsentrasi asam formiat 70%, 80%, dan 90%-berat serta katalis HCl 0,2%- berat pada waktu reaksi (0-180 menit) menghasilkan pentosa (0,88-3,79 gram/l) dan furfural (1,7-3,69 gram). Peningkatan konsentrasi asam formiat dan waktu reaksi menghasilkan pentosa (xylosa) yang lebih tinggi, walaupun demikian lamanya waktu reaksi juga menyebabkan produk pentosa (xylosa) yang telah terbentuk terdekomposisi menjadi furfural. Hasil regresi non linier menunjukkan bahwa model Parajo dkk., [1993] memiliki tingkat kesesuaian dengan data hidrolisis hemiselulosa melebihi 95% dan parameter hidrolisis hemiselulosa yang diperoleh yaitu k_1 berkisar antara 0,0012-0,0017 dan k_2 berkisar antara 0,008-0,011.

DAFTAR PUSTAKA

- Azman, N., Putra. A. E, Zulfansyah dan Utama P.S, 2002, Pembuatan *Pulp* dari Tandan Kosong Sawit dengan Proses milox. Prosiding Skripsi Terbaik Universitas Riau 2002, Lembaga Penelitian Universitas Riau, Pekanbaru.
- Badan Pusat Statistik, 2010, Statistik Produksi Padi, Jagung dan Kedelai di Indonesia, <http://www.bps.go.id/>, Jakarta. [diakses 26 Maret 2012].
- Bamualim, A dan Wirdahayanti, 2006, Potensi Masalah dan Pengembangan Ternak Sapi di Lahan Kering. Prosiding Seminar Nasional Komunikasi Hasil-Hasil Pertanian Tanaman Pangan, Perkebunan dan Peternakan dalam Sistem Usaha Tani Lahan Kering, Balai Besar Pengkajian dan Pengembangan Teknologi Pertanian (BBP2TP) Bogor, ISBN 978-979-3566-57-3.
- Jahan, M.S., Lee Z.Z. dan Jin Y., 2005, Organic Acid Pulping of Rice Straw. I: Cooking, Pulp and Paper Research Division, BCSIR Laboratories, Dhaka -1205, Bangladesh.
- Parajo, J.C., Alonso, J.L., dan Vazquez., 1993, On The Behavior Of Lignin and Hemiselulose During Asetosolv Processing, *Bioresource Technology*, 46:233-240.
- Tanskanen, J., 2007, Paper, Bioenergy and Green Chemicals from Nonwood Residues by A Novel Biorefinery, PEGRES Project, University of Oulu.
- Zhang, M., Qi, W., Liu, R., Su, R., Wu, S., dan He, Z., 2008, Fractionating lignocellulose by formic acid: Characterization of major components. *Article biomass and bioenergy* 34 (2010) 525 –532. China.
- Zulfansyah, Zahrina I., dan Fermi M. I., 2010, Hidrolisis Sisa Ketaman Kayu Dalam Proses Acetosolv. Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi-III. Bandar Lampung 18-19 Oktober 2010.