

Optimasi Proses Perlakuan Awal dalam Menyingkap Fraksi Hemiselulosa Eceng Gondok Menggunakan Metode Hidrolisis Termal

Reza Mandagi, Yoke Anugerah, Buana Girisuta*

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan Bandung

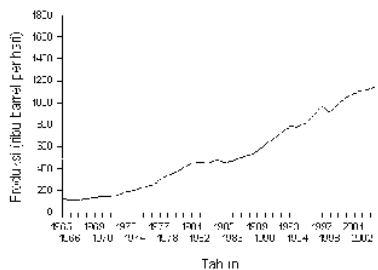
Abstract

Indonesia is highly dependent on petroleum to fulfill its energy needs. However, fossil resources are not renewable and its availability is irrevocably decreasing. This has stimulated the development of alternative renewable resources to substitute fossil fuels, for example bio-ethanol. Lignocellulosic biomass is a prime candidate because it is relatively cheap and is available enormously from crops and plants. Prior to the production of bio-ethanol, the lignocellulosic biomass must go through the pre-treatment process. In this study, water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) was chosen as the lignocellulosic biomass feedstock, and thermal hydrolysis was used as the selected pre-treatment process. The main objectives of this study were to study and optimize the hydrolysis reaction of water hyacinth using high pressure and temperature of water as the hydrolysis medium. Reaction conditions were varied by changing the reaction temperature (147,3-197,2°C), time (0-180 min) and initial concentration of biomass (3,9-6,4%-wt). The hydrolysis products were analyzed using Nelson-Somogyi method, and the results confirmed the presence of glucose and other reduction sugars. These results will be used to determine the optimum condition of thermal hydrolysis of water hyacinth. Subsequently, the sugars obtained from this step will be fermented to produce bio-ethanol.

Keywords: biomass, water hyacinth, pretreatment, bio-ethanol, hydrolysis

Pendahuluan

Dalam kehidupan sehari-hari setiap makhluk hidup membutuhkan sumber energi untuk menjaga kelangsungan hidupnya, tak terkecuali manusia. Di dunia ini terdapat berbagai macam sumber energi, salah satunya adalah minyak bumi. Tak bisa dipungkiri bahwa sekarang ini minyak bumi menjadi barang yang sangat vital keberadaannya di dunia. Di negara-negara berkembang dengan tingkat pertumbuhan penduduk yang tinggi seperti di Indonesia, kebutuhan akan minyak bumi cenderung mengalami peningkatan dari tahun ke tahun. Hal ini disajikan dalam diagram di bawah ini.



Gambar 1. Produksi dan Konsumsi Minyak Indonesia
(<http://www.bps.com>)

*Alamat Korespondensi:

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Universitas Katolik Parahyangan Bandung
Jalan Ciembuleiit 94, Bandung – 40141
Telp : +62 22 203 2700 (ext. 620)
Fax : +62 22 203 2700
Email : buana@home.unpar.ac.id atau girisuta@yahoo.com

Peningkatan penggunaan minyak bumi ini akan memicu timbulnya berbagai masalah baru. Minyak bumi merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui. Pemakaian yang berlebihan dapat mengakibatkan timbulnya krisis energi. Di samping itu masalah polusi juga tidak dapat dihindari. Emisi gas karbondioksida (CO₂) sebagai hasil pembakaran telah meningkatkan kandungan CO₂ di atmosfer, yang dapat mengakibatkan pemanasan global.

Oleh karena itulah diperlukan adanya bahan bakar alternatif yang dapat menggantikan peran minyak bumi. Salah satu solusi yang dapat digunakan adalah dengan pemanfaatan biomassa. Biomassa merupakan aneka bahan organik yang dapat diperbaharui, antara lain hasil perkebunan, residu proses pengolahan kayu, residu dari hasil pertanian dan peternakan, tanaman air, dan sebagainya. Produk biomassa yang dapat menggantikan peran minyak bumi tersebut adalah bioetanol.

Akan tetapi, ada kriteria penting yang harus diperhatikan secara seksama dalam pemilihan sumber biomassa tersebut, yaitu tidak terlibat dalam rantai pangan, harganya murah, tahan terhadap hama penyakit, tidak memerlukan perlakuan khusus, memiliki laju pertumbuhan yang tinggi, tersedia sepanjang tahun, serta lahan yang digunakan untuk menghasilkan bahan baku tersebut tidak mengganggu atau bersaing dengan lahan untuk pemukiman masyarakat (Rehm H.J, dkk, 1983). Salah satu biomassa yang memenuhi kriteria tersebut adalah eceng gondok (*Eichhornia crassipes*).

Landasan Teori

Minyak bumi merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui. Semakin banyak pemakaian, maka kelangkaan minyak bumi tidak akan dapat dihindari. Di samping itu, meningkatnya jumlah kendaraan bermotor di berbagai belahan dunia akan menimbulkan timbulnya masalah pencemaran lingkungan. Emisi gas karbondioksida (CO_2) sebagai hasil pembakaran telah meningkatkan kandungan CO_2 di atmosfer, yang mengakibatkan pemanasan global. Oleh karena itu, diperlukan adanya bahan bakar alternatif yang dapat menggantikan peran minyak bumi. Salah satu solusi yang dapat digunakan adalah dengan pemanfaatan biomassa. Produk biomassa yang dapat mensubstitusi peran minyak bumi tersebut adalah bioetanol.

Bioetanol dapat dihasilkan oleh fermentasi glukosa dari biomassa lignoselulosik. Sebelum fermentasi, terlebih dahulu dilakukan perlakuan awal berupa proses pemecahan komponen penyusun sel biomassa yang terdiri dari hemiselulosa, selulosa, dan lignin. Komponen-komponen tersebut kemudian akan didegradasi sehingga diperoleh gula-gula monomer (xilosa, glukosa, arabinosa, manosa, dan galaktosa) yang selanjutnya dapat dikonversi menjadi bioetanol. Metode yang dapat digunakan untuk mendegradasi komponen penyusun biomassa adalah proses hidrolisis. Sejauh ini telah dikenal beberapa jenis proses hidrolisis, antara lain hidrolisis dengan enzim, hidrolisis ozon, hidrolisis dengan menggunakan asam, hidrolisis dengan menggunakan basa, serta hidrolisis termal.

Pada hidrolisis termal digunakan medium pemanas berupa air. Dengan penggunaan medium air tadi maka korosi terhadap perangkat hidrolisis lebih dapat diminimalisasi dibandingkan dengan penggunaan asam. Jenis hidrolisis ini juga hanya sedikit menghasilkan produk samping yang tidak diinginkan serta limbah yang dihasilkan bersifat ramah lingkungan. Keunggulan dari hidrolisis termal dibandingkan dengan jenis hidrolisis lain adalah proses hidrolisis dengan perlakuan panas tidak memerlukan tahap lebih lanjut seperti tahap pemurnian, tidak perlu dilakukan penyesuaian pH, maupun penggunaan katalis. Alasan itulah yang mendukung penggunaan hidrolisis termal dalam upaya produksi bioetanol.

Metodologi

Perlakuan Awal Eceng Gondok

Bahan baku utama yang digunakan adalah tanaman air eceng gondok (*Eichhornia crassipes*) seperti yang disajikan di Gambar 2.



Gambar 2. Eceng Gondok

Tanaman eceng gondok yang digunakan pada penelitian ini diambil dari danau di daerah Bojong Indah, Jakarta Barat.

Sebelum digunakan pada proses hidrolisis termal, pertama-tama eceng gondok dibersihkan dan dipotong-potong menjadi bagian yang lebih kecil. Selanjutnya eceng gondok tersebut dikeringkan dan diblender sampai berbentuk serbuk. Serbuk tadi kemudian diayak dengan ukuran mesh -200. Bubuk eceng gondok hasil pengayakan itulah yang akan menjadi bahan baku, dan disimpan dalam plastik kedap udara agar tidak mempengaruhi kandungan air dan komposisi senyawa di dalamnya.

Reagen Nelson

Reagen Nelson dibuat dengan cara mencampurkan larutan Nelson A dan Nelson B dengan perbandingan 4:1. Nelson A merupakan campuran dari 1,5 gram garam Rochele (K-Na Tartarat), 3 gram Na_2CO_3 , 2 gram NaHCO_3 dan 18 gram Na_2SO_4 yang dilarutkan dalam 100 ml aquademin. Sedangkan Nelson B terdiri dari 2 gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 18 gram Na_2SO_4 dan 1-2 tetes H_2SO_4 96% yang dilarutkan dalam 100 ml aquademin.

Reagen Arsenomolybdat

Komposisi reagen Arsenomolybdat terdiri dari 12,5 gram ammonium molybdat yang dilarutkan dalam 225 ml aquadest, 12,5 ml H_2SO_4 96% dan 1,5 gram $\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yang dilarutkan dalam 12,5 ml aquademin. Larutan tersebut kemudian diinkubasi pada temperatur 37 °C selama 24 jam.

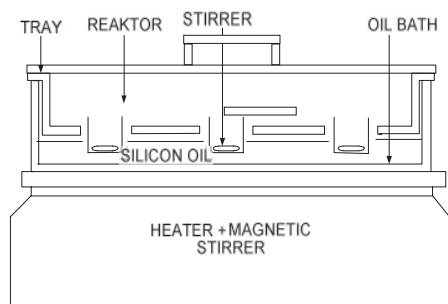
Penentuan Kadar Gula Awal

Kadar glukosa awal dalam eceng gondok dilakukan dengan menggunakan metode hidrolisis asam. Pertama-tama bubuk eceng gondok sebanyak 0,3 gram dimasukkan ke dalam botol kaca yang tahan terhadap temperatur tinggi, kemudian ditambahkan 3 mL H_2SO_4 72 %. Campuran tersebut selanjutnya diaduk dengan menggunakan *stirrer flip* selama 1 menit dan dipanaskan di dalam *oil bath* pada temperatur 30 °C selama 60 menit. Cairan pemanas yang digunakan ialah *silicon oil*. Hasil dari proses ini selanjutnya diencerkan hingga konsentrasi H_2SO_4 menjadi 4 %. Larutan tersebut kemudian dipanaskan lagi pada temperatur 80 °C

selama 2 jam, dan diaduk setiap 5 menit sekali selama 1 menit. Hasil hidrolisis ini kemudian akan diuji dengan HPLC untuk mengetahui jenis gula-gula yang terkandung dalam sampel dan metode Nelson-Somogyi untuk diukur absorbansinya.

Penentuan Kadar Gula dalam Sampel

Percobaan utama dilakukan dengan melaksanakan proses hidrolisis termal eceng gondok. Proses hidrolisis dilangsungkan dalam reaktor berbahan *stainless steel* yang dirancang khusus agar tahan asam, tahan tekanan tinggi (hingga 40 bar) dan temperatur tinggi (mencapai 200°C). Rangkaian alat yang digunakan untuk proses hidrolisis termal disajikan dalam Gambar 3.



Gambar 3. Rangkaian Alat untuk Proses Hidrolisis Termal.

Tujuan dari percobaan utama ini adalah untuk mencari keadaan optimum (temperatur, %berat dan waktu) proses hidrolisis yang dapat menghasilkan perolehan gula (*yield*) terbaik.

Serbuk eceng gondok sebanyak 0,5 gram dimasukkan ke dalam reaktor. Kemudian ke dalam reaktor tersebut dimasukkan medium hidrolisis berupa aquadest dalam jumlah tertentu sesuai dengan %berat yang diinginkan. Selanjutnya reaktor yang berisi sampel dipanaskan selama selang waktu dan temperatur tertentu, serta diaduk dengan *magnetic stirrer*. Temperatur aktual di dalam reaktor dibaca oleh *thermocouple* digital yang dipasang pada salah satu reaktor. Variasi-variasi yang digunakan dalam percobaan utama adalah :

- Temperatur : 143,7 ; 173,3 dan 197,2 °C
- Waktu : 1, 2, dan 3 jam
- %Berat : 6,4 ; 4,9; dan 3,9 %

%Berat yang dimaksud ialah berat eceng gondok dibandingkan dengan berat total sampel di dalam reaktor (penjumlahan antara berat eceng gondok dan berat *aquadest*).

Setelah proses hidrolisis usai, dilakukan proses pendinginan secara cepat (*quenching*), agar reaksi hidrolisis yang berlangsung dalam reaktor terhenti. Hidrolisat diambil dari dalam reaktor dan disentrifugasi, untuk memisahkan fasa padat dan fasa cair dan diharapkan sampel yang diperoleh

bebas dari pengotor yang berukuran cukup besar. Sampel yang berasal dari hidrolisat selanjutnya dianalisa kandungan gula-gulanya dengan metode Nelson Somogyi.

Prosedur Analisis

Proses karakterisasi jenis gula yang terkandung di dalam sampel dilakukan dengan menggunakan HPLC dengan jenis kolom BioRad Aminex HPX-87H, dengan menggunakan detektor indeks bias. Fasa gerak yang digunakan asam sulfat 5mM dengan laju alir 0,6 mL/menit. Sedangkan untuk menghitung kadar gula yang terkandung di dalam sampel, baik pada hidrolisis asam maupun termal, digunakan metode Nelson-Somogyi.

Pertama-tama sampel hidrolisat yang telah disentrifugasi diencerkan sebanyak 10 kali. Satu mL sampel yang telah diencerkan, dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan ditambahkan reagen Nelson sebanyak 1 ml. Campuran tadi dipanaskan dalam air mendidih selama 20 menit hingga terbentuk endapan merah bata, kemudian didinginkan hingga mencapai temperatur kamar. Setelah dingin, ditambahkan 1 ml reagen arsenomolybdat dan 7 ml aquadest ke dalam tabung reaksi. Kadar gula diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang maksimumnya, yaitu 540 nm.

Kadar gula-gula yang terkandung di dalam sampel dihitung dengan mengalurkan pada kurva standar glukosa. Hasil analisa sampel yang didapat berupa *yield* glukosa, yang diperoleh dengan cara membandingkan massa glukosa dalam tiap sampel dengan massa glukosa awal hasil hidrolisis asam (massa gula potensial).

Hasil dan Pembahasan

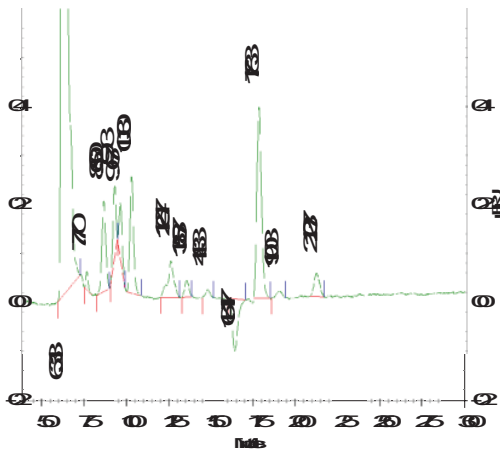
Karakterisasi Eceng Gondok

Kandungan gula awal dalam eceng gondok dapat dianalisa menggunakan HPLC. Hasil analisis tersebut disajikan dalam kromatogram (Gambar 4).

Komposisi gula-gula yang terkandung di dalam eceng gondok diketahui dengan membandingkan waktu retensi puncak dari senyawa-senyawa yang terkandung di dalam sampel hasil hidrolisis asam dengan waktu retensi gula-gula standar. Jenis gula yang akan dianalisa keberadaannya antara lain adalah glukosa, manosa, galaktosa, arabinosa, dan xilosa.

Hasil analisis menunjukkan bahwa jenis gula awal yang terkandung dalam eceng gondok adalah glukosa, manosa, dan arabinosa. Hal ini didasarkan oleh puncak dari senyawa-senyawa dalam sampel memiliki waktu retensi yang sama atau mendekati waktu retensi puncak gula-gula tersebut. Waktu retensi dari glukosa adalah 8,673 menit, manosa 9,320 menit, dan arabinosa 10,397 menit.

Dari hasil analisa perolehan glukosa hidrolisis asam menggunakan metode Nelson-Somogyi diperoleh kandungan glukosa awal dalam eceng gondok sebesar 0,023 gram.



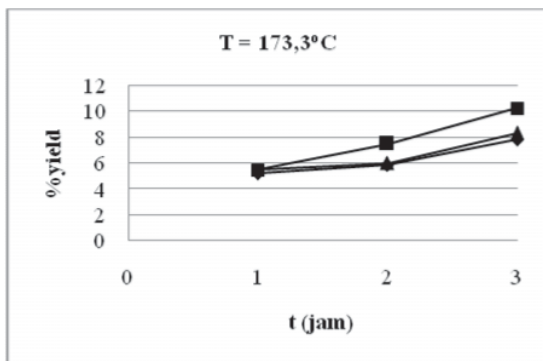
- Semakin tinggi temperatur, *yield* gula yang dihasilkan cenderung meningkat, karena semakin tinggi temperatur, monomer-monomer gula yang terlepas dari ikatannya semakin banyak, sehingga perolehan *yield*-pun semakin tinggi. Tetapi pada temperatur 197,2°C perolehan *yield* cenderung lebih kecil pada jam kedua dan ketiga.

Kecenderungan yang sama juga diperoleh pada %berat 4,9 dan 3,9.

Pengaruh %Berat Terhadap Perolehan Yield

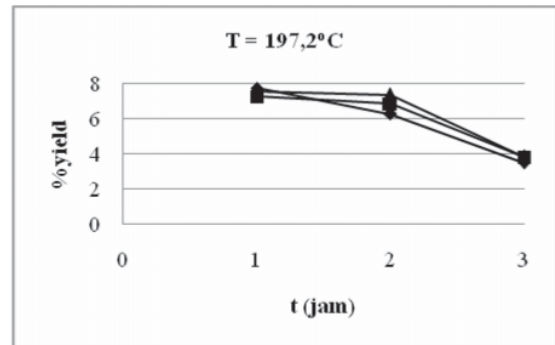
Variasi %berat menunjukkan tingkat kepekatan sampel. Nilai %berat yang besar menunjukkan tingkat kepekatan sampel yang tinggi. Berdasarkan hasil ANOVA dapat diketahui bahwa variasi %berat berpengaruh terhadap perolehan *yield*.

Sebelum mencapai kondisi optimumnya, perolehan *yield* memiliki kecenderungan meningkat seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Hal ini terjadi pada berbagai variasi %berat. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Grafik Pengaruh %Berat terhadap Yield pada Temperatur 173,3°C: (◆) = 6,4 %berat; (■) = 4,9 %berat; (▲) = 3,9 %berat.

Kecenderungan yang sama juga terjadi pada temperatur reaksi 143,7°C. Akan tetapi, pada temperatur 197,2°C kecenderungan yang terjadi berkebalikan, karena kondisi reaksi yang terjadi telah melewati titik optimumnya, sehingga gula-gula yang ada telah terdekomposisi menjadi furfural dan asam levulinat. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Grafik Pengaruh %Berat terhadap Yield pada Temperatur 197,2°C: (◆) = 6,4 %berat; (■) = 4,9 %berat; (▲) = 3,9 %berat.

Kesimpulan

Biomassa eceng gondok mempunyai kandungan gula potensial sebesar 0,023 g dalam 87 ml larutan sampel. Kandungan gula tersebut dapat diperoleh dengan menggunakan hidrolisis termal yang nilai perolehan gulanya dipengaruhi oleh variabel-variabel percobaan. Sebelum mencapai kondisi optimumnya, didapat kecenderungan semakin tinggi temperatur reaksi hidrolisis yang digunakan, maka perolehan gula pada hidrolisis semakin besar. Semakin besar %berat eceng gondok dalam sampel, perolehan gula pada hidrolisis semakin besar. Semakin lama proses hidrolisis berlangsung, perolehan gula pada hidrolisis semakin besar.

Kondisi optimum dari proses hidrolisis diketahui dari perolehan gula. Sampel dengan berat eceng gondok 4,9% yang dihidrolisis pada temperatur reaksi 173,3°C selama 3 jam, memberikan nilai *yield* paling tinggi yaitu sebesar 10,225 %.

Ucapan Terimakasih

Kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah memberikan dukungan finansial melalui skema Hibah Bersaing dengan nomor kontrak 042/SP2H/PP/DP2M/IV/2009.

Daftar Pustaka

-----,2005.*Statistical Review of World Energy*.www.bp.com, 6 April 2009

Rehm H.J, Reed.D.,1983. *Biotechnology: A Comprehensive Treatise*, Weinheim: Verlag Chemie, 3, 293-613.

Somogyi, M. (1952). *J. Biol. Chem.*, **200**, 245.