

## PENENTUAN LIGNIN DAN KADAR GLUKOSA DALAM HIDROLISIS ORGANOSOLV DAN HIDROLISIS ASAM

### Analysis of Lignin and Glucose's Concentration in Organosolv and Acid Hydrolysis

Lucy Arianie \*, Nora Idiawati

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Tanjungpura  
Jl. A. Yani 73 Pontianak 78124  
Mobile: +62 852 4505 5205, Email: [lucy205@yahoo.com](mailto:lucy205@yahoo.com)

#### ABSTRAK

Hidrolisis tandan kosong sawit merupakan langkah awal untuk mendapatkan glukosa sebagai bahan baku pakan ikan, bioetanol dan produk-produk berbasis biomasa. Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan efektivitas hidrolisis organosolv dan hidrolisis asam sulfat pada bahan baku tandan kosong sawit. Hidrolisat yang dihasilkan dianalisis kadar glukosa menggunakan metode Nelson-Somogyi sedangkan lignin yang diperoleh dianalisis gugus fungsinya dengan *Infra Red*. Hasil pengujian menunjukkan bahwa dalam hal jumlah perolehan glukosa, perlakuan hidrolisis asam menggunakan asam sulfat lebih efektif dibandingkan hidrolisis organosolv. Hidrolisis dengan asam sulfat 3% menghasilkan perolehan glukosa sebanyak 19,8 mg/L. Sedangkan hidrolisis dengan metode organosolv dengan pelarut etanol hanya menghasilkan glukosa sebanyak 3,67 mg/L. Dalam hal gugus fungsi dalam struktur lignin yang ditentukan dengan infra merah, lignin yang diperoleh melalui hidrolisis asam dan hidrolisis organosolv mempunyai kemiripan yang tinggi dengan lignin standar.

Kata kunci: Lignin, Glukosa, Organosolv, Asam sulfat, Hidrolisis.

#### ABSTRACT

*Hydrolysis of empty palm fruit bunch is the first step to produce glucose as starting material for fish food, bioethanol and other biomass based products. This research compares effectivity of organosolv hydrolysis and acid dilute hydrolysis by using empty palm fruit bunch. The glucose content in the product of hydrolysis was analyzed by using Nelson-Somogyi, and the lignin isolated was analyzed by using infra red spectroscopy. Result of hydrolysis showed that hydrolysis using dilute acid produced more glucose than organosolv. Acid hydrolysis with 3% sulfuric acid produced 19.8 mg/L of glucose, while organosolv method only gave 3.67% of glucose. Furthermore, functional groups of lignin structure as shown by infra red spectrum showed that acid and organosolv hydrolysis have high similarities with standardized lignin.*

**Keywords:** Lignin, Glucose, Organosolv, Sulfuric acid, Hydrolysis

## PENDAHULUAN

Tandan kosong sawit (TKS) adalah biomassa yang merupakan salah satu limbah padat dari industri perkebunan kelapa sawit. Pada tahun 2009, Indonesia merupakan penghasil minyak sawit kedua di dunia yang berkorelasi dengan banyaknya jumlah TKS yang tersisa. Jika tidak dikelola dengan baik, jumlah TKS yang berlimpah ini akan menjadi sumber pencemar lingkungan.

Hidrolisis tandan kosong sawit adalah representasi dari proses delignifikasi yaitu memisahkan serat (selulosa dan fragmentasinya) yang terdapat dalam kayu dari senyawa lignin. TKS mengandung selulosa dan lignin dengan persentase berturut-turut 45,80% dan 22,60%.

Hidrolisis biomassa merupakan tahapan utama dalam proses pembuatan produk-produk berbasis glukosa. Semakin efektif hidrolisis, maka akan semakin banyak glukosa yang dihasilkan.

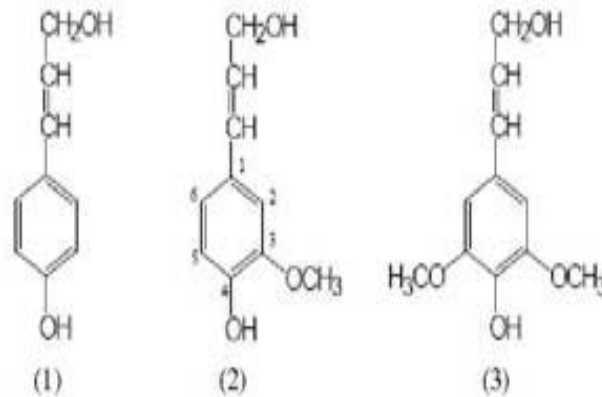
Selain glukosa yang diperoleh dari hidrolisis selulosa, lignin TKS juga mempunyai banyak manfaat. Arianie (2002) menggunakan lignin sebagai binder perekat urea formaldehid. Arianie *et al.*, juga menggunakan lignin sebagai aditif tablet pupuk urea yang berpengaruh dalam proses pertumbuhan

tanaman sawi (Arianie *et al.*,, 2009). Struktur monomer lignin dapat dilihat pada Gambar 1.

Hidrolisis umumnya dilakukan menggunakan asam mineral, padahal terdapat pula hidrolisis organosolv yang *ecofriendly method* (Muurinen, 2000). Belum diketahui efektivitas hidrolisis secara organosolv dibandingkan hidrolisis asam pada bahan baku tandan kosong sawit.

Hidrolisis adalah proses dekomposisi kimia dengan menggunakan pelarut berair untuk memecahkan ikatan kimia dari substansinya. Putri dan Sukandar (2008), menggunakan asam sulfat 3-8% untuk hidrolisis pati ganyong (*Canna edulis*. Ker.) dan menghasilkan perolehan glukosa terbanyak pada hidrolisis dengan asam sulfat 6%. Sehingga pada penelitian ini memanfaatkan asam sulfat pada konsentrasi 3-8%.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan perbandingan struktur lignin dan kadar glukosa dari hidrolisis dengan pelarut asam sulfat dibandingkan dengan pelarut etanol (organosolv). Penelitian ini diharapkan bermanfaat dalam memberi kontribusi ilmiah terhadap pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi.



Gambar 1 Unit monomer lignin. Struktur (1) p-kumaril alkohol (unit p-hidroksifenil). (2) koniferil alkohol (unit guaiasil). (3) Sinapil alkohol (unit sirigil) (dari Davin dan Lewis, 2005; Sjostrom, 1993)

## METODOLOGI

Penelitian dilakukan dalam skala laboratorium. Tandan kosong sawit (TKS) disampling dari Kabupaten Sanggau, Kalimantan Barat. Semua tahapan kerja dilakukan secara triplo (pengulangan tiga kali) dengan tahapan sebagai berikut:

[1]. *Preparasi TKS*. Preparasi tandan kosong sawit meliputi pencucian, pemanasan sampel di bawah cahaya matahari dan sampel dipotong-potong menjadi ukuran 4 cm. Sampel dikeringkan pada suhu oven 100 – 110 °C lalu dihancurkan hingga menjadi serbuk.

[2]. *Hidrolisis TKS dengan proses organosolv*. Hidrolisis proses ini dilakukan dengan menggunakan rasio etanol : aquades (1:1) v/v, katalis NaOH 6% (w/v) pada suhu pemasakan 100 °C selama 60 menit (Kleinert, 1974). Rasio TKS dan pelarut dalam penelitian ini

adalah 1:6. Dari proses ini akan dihasilkan 2 produk yaitu residu serat dan lindi hitam (*black Liquor*) atau hidrolisat yang mengandung lignin dan glukosa.

[3]. *Hidrolisis TKS proses asam sulfat* Hidrolisis dengan asam sulfat dilakukan dengan menggunakan variasi persentase asam sulfat 3,4,5,6,7 dan 8%. Rasio TKS dan pelarut adalah 1:6 pada suhu 100 °C selama 60 menit. Proses ini pun menghasilkan dua produk yaitu residu serat dan lindi hitam (*black Liquor*) yang mengandung lignin dan glukosa.

. Isolasi lignin dari hidrolisis organosolv dilakukan dengan metode presipitasi secara gravitasi menggunakan 50 ml lindi hitam dan diasamkan dengan asam sulfat 10% hingga pH 2, suhu 60 °C, dengan pengenceran 1 : 4 (v/v) untuk lindi terhadap aquades. Pengendapan dilakukan secara gravimetri selama 30 menit. Selanjutnya endapan lignin

dikeringkan dalam oven suhu 60 °C lalu disimpan dalam desikator (Arianie *et al.*, 2002). Struktur lignin dianalisis dengan *Infra Red*. Prosedur yang sama dilakukan pada lindi hitam dari proses hidrolisis asam.

Analisis kadar glukosa dalam lindi dilakukan dengan metode Nelson-Somogyi menggunakan spektrometer UV-Vis (Yazid dan Nursanti, 2006). Metode ini diawali dengan membuat larutan standar dengan konsentrasi 10, 20, 30, 40 dan 50 ppm. Setiap 1 mL larutan standar ditambahkan dengan 1 mL pereaksi Nelson dan dipanaskan dalam penangas air mendidih selama 20 menit. Selanjutnya tabung didinginkan hingga suhu 25 °C, ditambahkan pereaksi arsenomolibdat dan dikocok. Pada tiap larutan standar ditambahkan 7 mL aquades. Pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 540 nm. Proses yang sama dilakukan pada larutan yang akan diuji kadar glukosanya.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Menurut Kusnadi *et al.*, (2009), proses hidrolisis menggunakan asam encer (*dilute acid hydrolysis*) merupakan proses hidrolisis yang paling

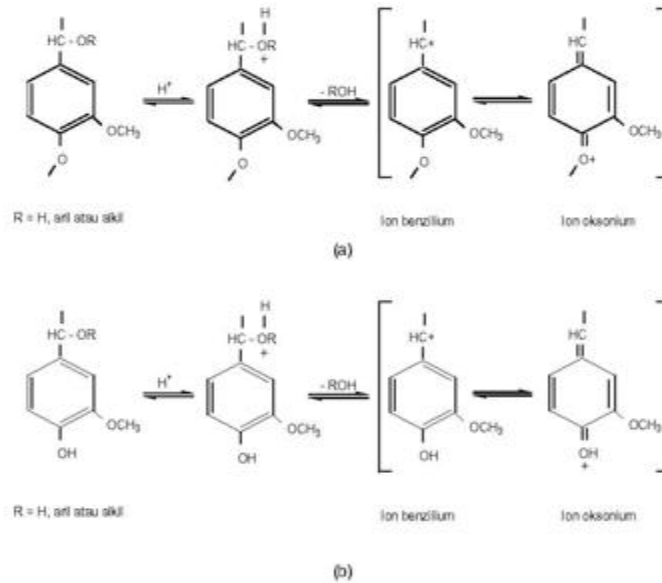
konvensional untuk memproduksi etanol dari bahan baku selulosik biomassa. Jenis asam encer yang biasanya digunakan untuk hidrolisis ini adalah HNO<sub>3</sub> dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> encer. Tahapan hidrolisis menggunakan asam-asam encer terdiri dari dua tahap. Pada tahap pertama sebagian besar hemiselulosa akan terhidrolisis. Tahap kedua optimasi untuk menghidrolisis selulosa dan menghasilkan glukosa.

### Kadar Lignin

Proses hidrolisis TKS dengan sampel awal rata-rata 5 gram menghasilkan perolehan lignin isolat. Konsentrasi asam yang menghasilkan lignin tertinggi adalah 5%.

Hidrolisis asam merupakan hidrolisis yang memutuskan ikatan antara lignin dan selulosa, tetapi pemutusan yang bersifat acak menyebabkan kadar lignin yang diperoleh pun tidak mempunyai pola yang teratur.

Pengendapan lignin dalam hidrolisat dengan katalis asam dapat dijelaskan sebagai berikut. Peningkatan konsentrasi asam menyebabkan terjadinya protonasi gugus eter pada atom C $\alpha$  dari benzil. Protonasi terjadi lalu molekul alkohol terlepas menghasilkan sistem benzilium dan oksonium seperti pada Gambar 2



Gambar 2 (a) Ion benzilium dan oksonium yang dihasilkan akibat penambahan asam pada lignin yang mengandung gugus fenolik eter (b) Ion benzilium dan oksonium yang dihasilkan akibat penambahan asam pada lignin yang mengandung gugus fenol

Daya larut lignin dipengaruhi oleh pH larutannya. Lignin akan larut dalam pH tinggi yaitu dalam lindi hitam karena gugus hidroksil fenolat lignin berada dalam keadaan terionisasi membentuk garamnya dan bersifat polar. Pada pH rendah akibat penambahan asam, gugus

hidroksil fenolat ini terprotonasi, berkondensasi, bersifat nonpolar dan akhirnya mengendap dalam pelarut polar. Selama proses isolasi, tersebut bisa terjadi kondensasi ion benzilium dengan suatu nukleofil.

Gambar 3. Pengaruh perbedaan perlakuan terhadap perolehan glukosa



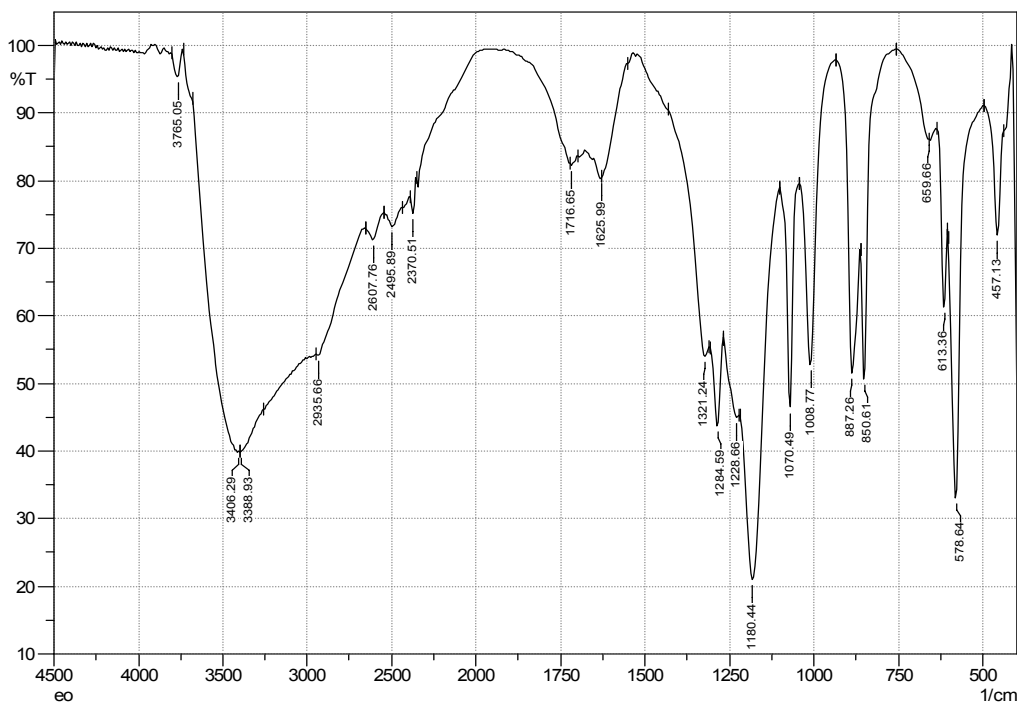


peningkatan konsentrasi larutan  $H_2SO_4$  akan terbentuk lebih banyak gugus radikal bebas serat, tetapi penambahan konsentrasi larutan  $H_2SO_4$  menyebabkan semakin sedikit air dalam komposisi larutan hidrolisis. Akibatnya kebutuhan  $OH^-$  sebagai pengikat radikal bebas serat berkurang dan glukosa yang dihasilkan semakin sedikit. Hal ini menyebabkan konsentrasi asam optimum untuk reaksi hidrolisis TKS menjadi glukosa terbanyak adalah 3%. Hidrolisis asam menghasilkan kadar glukosa yang lebih tinggi dibandingkan hidrolisis organosolv dikarenakan atom hidrogen sebagai proton dari asam sulfat lebih kuat dalam memutus ikatan glikosida dibandingkan atom hidrogen dari etanol. Hidrolisis

kimiawi cenderung memutuskan ikatan glikosida secara acak. Ikatan glikosida yang terputus dapat terjadi pada posisi ekso menghasilkan glukosa ataupun pada posisi endo menghasilkan dimer glukosa atau molekul yang lebih besar. Terjadinya pemutusan ikatan ini berpengaruh terhadap kadar glukosa yang diperoleh.

### **Spektrum Infra Red lignin**

Spektrum lignin yang diperoleh dari hidrolisis organosolv dapat dilihat pada Gambar 5. Spektra *infra red* lignin dari proses hidrolisis asam ditampilkan pada Gambar 6. Sebagai pembanding adalah data spektrum *infra red* lignin standar dari Pan and Sano (1999) yang tertera dalam Tabel 1 dan 2.



Gambar 6 Spektrum FTIR lignin dari proses hidrolisis organosolv



Tabel 1. Perbandingan pola puncak lignin asam

BILANGAN GELOMBANG PADA :							
Kons.3%	Kons.4%	Kons. 5%	Kons.6%	Kons.7%	Kons.8%	LIGNIN STANDAR	Keterangan
						817-832	C – H pada posisi 2,5,6 (Unit G).
						834-835	C – H pada posisi 2 dan 6 unit S dan semua unit H.
850.61	850.61	850.61	850.61	850.61	850.61	853-858	C- H pada posisi 2,5,6 (Unit G).
						915-925	C- H (cincin aromatik)
1062.78	1008.77 1068.56	1008.77 1070.49	1008.77 1070.49	1008.77 1068.56	1008.77	1030-1035	C – H aromatik, C – O dalam alkohol primer.
1107.14						1070.49	Khas untuk unit S; alkohol sekunder dan C = O.
1166.93	1178.51	1178.51	1178.51	1178.51	1178.51	1140	C- H aromatik
1205.51						1166	Khas untuk HGS lignin
1284.59	1284.59	1284.59	1284.59	1284.59	1286.52	1221-1230	C – C, C – O, C = O
1321.24	1321.24	1323.17	1323.17	1321.24	1321.24	1266-1270	Cincin G dan C = O
						1325-1330	Cincin G dan C = O
						1365-1370	CH alifatik dalam CH <sub>3</sub> .
1427.32	1454.33					1422-1430	Vibrasi aromatik dan deformasi CH.
1460.11						1460-1470	Deformasi C – H (dalam CH <sub>2</sub> atau CH <sub>3</sub> .
1512.19	1504.48					1505-1515	Vibrasi aromatik.
						1593-1605	Vibrasi aromatik.
1629.85 1660.71	1624.06	1631.78	1631.78	1631.78	1629.85	1675-1655	C = O dalam aril keton terkonjugasi.
1714.72	1720.50	1722.43	1714.72	1714.72	1714.72	1738-1709	C = O keton tak terkonjugasi dalam karbonil atau ester.

Secara umum dapat dilihat bahwa pola puncak lignin hasil hidrolisis dengan berbagai variasi persentase asam mempunyai pola yang sama. Perbandingan masing-masing puncak lignin asam dan lignin standar ditampilkan pada Tabel 1.

Davin dan Lewis (2005) menyatakan bahwa atas dasar komponen unit struktur penyusunnya, lignin dikelompokkan dalam dua kelompok besar yaitu lignin *softwood* dan lignin *hardwood*. Lignin

kayu lunak atau lignin *softwood* tersusun atas struktur unit guaiasil atau seringkali disingkat G dengan jumlah mencapai 90% dan 10% struktur unit p-kumaril alkohol. Sedangkan lignin kayu keras atau kayu daun lebar atau lignin *hardwood* umumnya tersusun atas struktur unit guasil–siringil atau disingkat G-S yang persentasenya tergantung pada jenis kayu, umur kayu, tempat dan iklim tumbuh.

Tabel 2. Perbandingan pola puncak lignin organosolv

<b>BILANGAN GELOMBANG PADA :</b>		
<b>LIGNIN ORGANOSOLV</b>	<b>LIGNIN STANDAR</b>	<b>Keterangan</b>
	817-832	C – H pada posisi 2,5,6 (Unit G).
	834-835	C – H pada posisi 2 dan 6 unit S dan semua unit H.
846.75	853-858	C- H pada posisi 2,5,6 (Unit G).
	915-925	C- H (cincin aromatik)
1031.92	1030-1035	C – H aromatik, C – O dalam alkohol primer.
1122.57	1125-1128	Khas untuk unit S; alkohol sekunder dan C = O.
	1140	C- H aromatik
1161.15	1166	Khas untuk HGS lignin
1226.73	1221-1230	C – C, C – O, C = O
1271.09	1266-1270	Cincin G dan C = O
1327.03	1325-1330	Cincin G dan C = O
1375.25	1365-1370	CH alifatik dalam CH <sub>3</sub> .
1423.47	1422-1430	Vibrasi aromatik dan deformasi CH.
1460.11	1460-1470	Deformasi C – H (dalam CH <sub>2</sub> atau CH <sub>3</sub> ).
1510.26	1505-1515	Vibrasi aromatik.
	1593-1605	Vibrasi aromatik.
1658.78	1675-1655	C = O dalam aril keton terkonjugasi.
1712.79	1738-1709	C = O keton tak terkonjugasi dalam karbonil atau ester.

Menurut Pan dan Sano (1999), spektrum lignin mempunyai karakteristik pita pada 1330 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan cincin S dan G; 1272 cm<sup>-1</sup> untuk cincin G dan karbonil; 1126 cm<sup>-1</sup> yang spesifik untuk unit S, alkohol sekunder dan karbonil; serta sekitar 800 cm<sup>-1</sup> yang khas untuk ikatan C-H pada posisi 2,5,dan 6 dari unit G (Pan dan Sano, 1999). Hal ini terangkum dalam Tabel 1 dan Tabel 2.

### KESIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan dapat disimpulkan bahwa dalam hal jumlah perolehan glukosa, perlakuan hidrolisis menggunakan asam sulfat lebih efektif dibandingkan hidrolisis organosolv. Hidrolisis dengan asam sulfat 3% menghasilkan perolehan glukosa

sebanyak 19,8 mg/L. Sedangkan hidrolisis dengan metode organosolv hanya menghasilkan glukosa sebanyak 3,67 mg/L.

Selain itu, dapat disimpulkan pula bahwa struktur lignin dari hidrolisis asam dan hidrolisis organosolv mempunyai kemiripan yang tinggi dengan lignin standar.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dilaksanakan dengan dibiayai oleh Dana DIPA UNTAN No 0137/023-04.2/XVI/2010 Tanggal 31 Desember 2009, Nomor Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian 1179/H22.8/PL/2010 tanggal 05 Agustus 2010. Ucapan terimakasih yang tak terhingga kepada berbagai pihak yang

telah membantu terlaksananya penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Arianie, L., Achmad, S., Ratnaningsih, E., Susanto, H., 2002, *Studi Pemanfaatan Lignin dan Lignosulfonat Sebagai Aditif pada Perekat Fenol Formaldehid*, Tesis Magister, ITB Bandung.
- Arianie, L., 2009, Potention of Lignin, Lignin Sulfonate and Lignin Acetate from Palm Empty Bunch as an Effort to Reduce Nitrogen Solubility to Environment, 2009, Journal of Advanced Materials Research, Vol 93-94 (2010) pp 409-412, Trans Tech Publications, Switzerland.
- Davin, LB., Lewis, NG., 2005, Lignin Primary Structures and Dirigent Sites, Current Opinion in Biotechnology 16:407-415.
- Fengel D., Wegener, G., 1995, *Kayu : Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi*, Penerbit UGM, Yogyakarta.
- Kleinert, T.N., 1974, *Organosolv Pulping with Aqueous Alcohol*, TAPPI Journal, (57), 99-102.
- Kusnadi, Syulasm, A., Adisenjaya, Y. H., 2009, Pemanfaatan Sampah Organik Sebagai Bahan baku Produksi Bioetanol Sebagai Energi Alternatif, Laporan Penelitian Strategi Nasional, Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung.
- Muurinen, E., 2000, Organosolv Pulping: A Review and Distillation Study Related to Peroxyacyd Pulping, Oulu University Library, <http://herkules.oulu.fi/issn03553213>.
- Pan, X-J., Sano, Y., 1999, Atmospheric Acetic Acid Pulping of Rice Straw IV : Physico-Chemical Characterization of Acetic Acid Lignins from Rice Straw and Woods, *Holzforschung*, Vol. 53 No.5, P511-518.
- Putri, L.S.E dan Sukandar, D., 2008, Konversi Pati Ganyong (*Canna edulis* Ker.) Menjadi Bioetanol Melalui Hidrolisis Asam dan Fermentasi, *Biodiversitas* Vol 9 No. 2 April 2008, 112-116.
- Sjostrom, E., 1993, *Kimia Kayu: Dasar-dasar dan penggunaannya*, Edisi kedua, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Yazid, E dan Nursanti, L., 2006, Penuntun Praktikum Biokimia untuk Mahasiswa Analis, Penerbit Andi, Yogyakarta