



SKRIPSI – TK091383

**PEMBUATAN GLUKOSA
DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT (TKKS)
DENGAN METODE HYDROTHERMAL**

**Oleh:
Nurina Rahma Nydia
NRP. 2307 100 011**

**Dosen Pembimbing:
Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M. Eng
NIP. 1959 07 30 1986 03 2 001**

**JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2014**



FINAL PROJECT – TK091383

**MANUFACTURE OF GLUCOSE
FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCHES
BY HYDROTHERMAL METHOD**

**By :
Nurina Rahma Nydia
NRP. 2307 100 011**

**Advisors:
Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M. Eng
NIP. 1959 07 30 1986 03 2001**

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA 2014**

PEMBUATAN GLUKOSA DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT (TKKS) DENGAN METODE HYDROTHERMAL

Nama Mahasiswa : 1. Nurina Rahma N (2307 100 011)

Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS
Dosen Pembimbing : Dr. Ir. Sri Rachmania J., M.Eng

ABSTRAK

Dalam perekonomian Indonesia komoditas kelapa sawit memegang peranan yang sangat penting sebagai sumber devisa negara. Kualitas dan tingkat produksi Crude Palm Oil (CPO) yang tinggi merupakan keunggulan dari komoditas ini. Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) merupakan limbah padat terbesar dari pabrik minyak CPO. Komponen utama TKKS adalah lignin, selulosa, dan hemiselulosa yang umum disebut lignoselulosa. Kandungan lignin yang tinggi pada TKKS menyebabkan kendala dalam pemanfaatan selulosa murni bagi industri yang berbahan baku selulosa. TKKS mengandung selulosa dan hemiselulosa yang dapat terdegradasi menjadi glukosa dan oligomernya, sehingga TKKS memiliki potensi yang besar jika dimanfaatkan untuk industri glukosa. Penelitian ini bertujuan untuk pembuatan glukosa dan oligomer-oligomernya dengan menggunakan TKKS sebagai bahan baku dengan menggunakan metode hydrothermal. Pada proses hydrothermal ini digunakan air dalam keadaan subkritis dan superkritis pada tekanan tinggi. Penelitian ini dilakukan dengan membuat larutan TKKS : aquadest yaitu 12:1. Kemudian dilanjutkan dengan memasukkan larutan ke dalam reaktor hidrotermal dengan volume 7 ml. reaktor

kemudian diberi tekanan gas N₂ sebesar 160 bar dan memasukkan ke dalam heater sesuai dengan variabel suhu dan waktu yang ditentukan. kemudian menghentikan reaksi dengan cara mendinginkan reaktor secara mendadak dalam air dingin. Selanjutnya mengambil sampel untuk di analisa. Sampel dipisahkan antara padatan dan liquidnya. Padatan dianalisa dengan X-Ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscopy (SEM). Dari analisa XRD menunjukkan bahwa terjadi penurunan kristalinitas setelah proses hidrotermal. Kristalinitas TKKS murni sebesar 20,57%, setelah proses hidrotermal selama 1 jam dengan suhu 150⁰C dan tekanan 16 MPa di dapatkan kristalinitas sebesar 18,83% dan dengan suhu yang sama, tekanan yang sama selama 3 jam didapatkan kristalinitas sebesar 17,25%. Analisa SEM menunjukkan bahwa struktur permukaan TKKS menjadi kasar dan rusak akibat adanya pemanasan dengan tekanan tinggi dan waktu reaksi selama 1-3 jam. Sampel liquid dianalisa dengan reagen DNS (3,5-dinitrosalicylic acid) untuk mengetahui konsentrasi glukosa. Hasil analisa reagen DNS menunjukkan konsentrasi glukosa terbaik didapatkan pada suhu 175⁰C, tekanan 16 MPa selama 1 jam sebesar 0,47mg/ml.

Kata kunci : Selulosa, hemiselulosa, Lignin, TKKS, Hidrotermal.

MANUFACTURE OF GLUCOSE FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCHES (EFB) BY HYDROTHERMAL METHOD

Name : 1. Nurina Rahma N (2307 100 011)
Department : Teknik Kimia FTI-ITS
Advisor : Dr. Ir. Sri rachmania J, M.Eng

ABSTRACT

In the Indonesian economy, oil palm plays a very important source of foreign exchange. The quality and the high of production of *crude plam oil* (CPO) is the advantage of this commodities. Oil palm empty fruit bunch (EFB) the largest solid waste from crude factory of palm oil mill. The main component oil palm empty fruit bunch (EFB) are lignin, cellulose, and hemicelluloses, they are commonly called lignicellulose. High lignin content on oil palm empty fruit bunch (EFB) because problems in the utilization of pure cellulose for industrial raw material cellulose. Oil palm empty fruit bunch (EFB) containing cellulose and hemicelluloses which can be degraded to glucose, so oil palm empty fruit bunch (EFB) has great potential if it is used for industrial glucose. This study aim is to manufacture glucose by using oil palm empty fruit bunch (EFB) as raw material by using hydrothermal. The hydrothermal process is used in a state of subcritical water at high pressure. This research is done by making a mixture EFB : water is 12:1. Then followed by inserting the solution into the hydrothermal reactor with a volume of 7 ml. then the reactor is pressurized N₂ gas at 16 MPa and insert into the heater in accordance with variable temperature and time specified. Then stop the reaction by cooling the reactor in a sudden inside the cold water. The next step is to take samples for futher analysis. Samples separated between the solid and liquid part. Solid samples are analyzed by *X-Ray Diffraction* (XRD) and

Scanning Electron Microscopy (SEM). On the XRD analysis showed that there was an increase of cristalinity after hydrothermal process. Cristalinity of pure oil palm empty fruit bunch (EFB) at 20,57%, after hydrothermal process at a temperature of 150⁰C and a pressure of 16 MPa for 1 hour cristalinity obtained at 18,83% and for 3 hours at 17,25%. SEM analysis showed that the surface structure oil palm empty fruit bunch (EFB) can be rough and damaged. Samples analyzed with the DNS reagent (3,5-dinitrosalicylic acid) to determine the glucose concentration. DNS reagent analysis result show that the best glucose obtained at a temperature of 175⁰C, pressure of 16 MPa for 1 hour of 0,47 mg/ml.

Keywords : cellulose, hemicelluloses, oil palm empty fruit bunch(EFB), hydrothermal.

LEMBAR PENGESAHAN

PEMBUATAN GLUKOSA DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT (TKKS) DENGAN METODE HYDROTHERMAL

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik pada
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Kimia
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh :

NURINA RAHMA NYDIA

2307 100 011

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr. Ir. Sri Rachmania J, M. Eng..... (Pembimbing)
2. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA..... (Penguji I)
3. Ir. Nuniek Hendriane, MT..... (Penguji II)
4. Siti Nurkhamidah, ST., MS., Ph.D..... (Penguji III)



**SURABAYA
JULI, 2014**

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadiran Tuhan YME karena berkat Rahmat dan karunia-Nya yang telah memberi segala kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan Proposal Skripsi ini yang berjudul **”Pembuatan Glukosa Dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) Dengan Metode Hidrotermal”** yang merupakan salah satu syarat kelulusan bagi mahasiswa Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.

Keberhasilan penulisan Proposal Skripsi ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang setulus-tulusnya kepada :

1. Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng, selaku Ketua Jurusan Teknik Kima FTI – ITS
2. Setiyo Gunawan, S.T., PhD selaku Sekretaris Jurusan Teknik Kimia FTI - ITS
3. Setiyo Gunawan, S.T., PhD, selaku koordinator Tugas Akhir Jurusan Teknik Kimia FTI –ITS.
4. Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M. Eng. selaku Kepala Laboratorium Pengolahan Limbah Industri dan selaku dosen pembimbing kami atas segala waktu serta saran untuk membimbing kami dalam penyusunan laporan skripsi ini.
5. Dr. Ir Sumarno, M. Eng. selaku dosen Laboratorium Teknologi Material yang telah berkontribusi dalam membimbing kami selama penyelesaian laporan skripsi ini.
6. Orang tua dan keluarga yang menjadi inspirator sekaligus motivator dan selalu setia mendampingi dan memberikan dukungan moril.

7. Seluruh dosen dan karyawan jurusan Teknik Kimia FTI – ITS atas semua jasa serta bimbingan selama kami kuliah di kampus tercinta ini.
8. Rekan-rekan “*limbah crew*” (rizka, uti, waina, angga, bena, makayasa, fajar, dicky, arif, afrida, izzati, yunus) atas motivasi dan kebersamaannya
9. Rekan – rekan “*polimer crew*” (Bu Emma, Mbak Prida, Mbak Nurul, Novi, Irul, Ryan, Pravita, Andri, Syafira, Nuning, Pak Suhud, Pak Ruslan) atas motivasi dan kebersamaannya.
10. Teman-teman tercinta (Bang Bastian, Shandy, Teddy, Verla, Vira, Teey, all crew genk hore dan yang tidak dapat disebutkan satu persatu) atas motivasi, dukungan, candaan dan kebersamaannya

Semoga segala kebaikan dan keikhlasan yang telah diberikan mendapat balasan dari Tuhan YME. Penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Akhirnya semoga skripsi ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi Penulis dan Pembaca khususnya.

Surabaya, 17 Juli 2014
Penyusun

DAFTAR ISI

Abstrak.....	i
Abstract.....	iii
Kata Pengantar	v
Daftar Isi	vii
Daftar Tabel	ix
Daftar Gambar	x
BAB I PENDAHULUAN	
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Perumusan Masalah	2
I.3 Tujuan Penelitian	3
I.4 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
II.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS).....	5
II.2 Lignocellulose	7
II.2.1 Lignin	8
II.2.2 Cellulose	11
II.2.3 Hemicellulose	16
II.3 Hidrotermal	18
II.4 Air Subkritis	19
II.5 Fluida superkritis	23
II.6 Kemampuan melarutkan	28
II.7 Penelitian Terdahulu	29
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
III.1 Variabel Penelitian.....	31
III.2 Parameter yang dianalisa	31
III.3 Bahan Penelitian	31
III.4 Prosedur Kerja	32
III.5 Gambar Peralatan	33
III.6 Prosedur Penelitian.....	34
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	37

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan	49
V.2 Saran	49
Daftar Pustaka	xi
Apendiks	A-1

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Komposisi kimiawi Tandan Kosong Kelapa Sawit	6
Tabel 2.2	Jenis Fluida superkritis dan propertisnya	21
Tabel 2.3	Perbandingan difusitas, viskositas dan densitas untuk cairan gas dan fluida superkritis	21

“halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Tandan Kosong Kelapa Sawit	5
Gambar 2.2	Satuan Penyusun Lignin	7
Gambar 2.3	Model Lignin	8
Gambar 2.4	Skema Struktur Cellulose	10
Gambar 2.5	Struktur Hemiselulosa	10
Gambar 2.6	Skema Degradasi Selulosa	12
Gambar 2.7	Mekanisme Hidrolisa ikatan $\beta(1-4)$ D-glukosa pada asam	13
Gambar 2.8	Estimasi mekanisme reaksi pada degradasi <i>microcrystalline cellulose</i> saat <i>subcritical</i> dan <i>supercritical water</i>	13
Gambar 2.9	Struktur Hemiselulosa	14
Gambar 2.10	Skema Degradasi Hemiselulosa	15
Gambar 2.11	Pengaruh suhu terhadap disosiasi air	19
Gambar 2.12	Kurva kesetimbangan fasa air pada bidang T- ρ l	22
Gambar 2.13	Perilaku κ_T air pada bidang T- ρ	23
Gambar 2.14	Perilaku disosiasi air pada bidang T- ρ	24
Gambar 2.15	Hubungan Kelarutan Benzene dan n-pentane terhadap temperature pada tekanan 25 MPa	25
Gambar 3.1	Skema Rangkaian Proses Hidrotermal	30
Gambar 4.1	Hasil Liquid hidrotermal pada suhu 150°C dan tekanan 160 bar 1-3 jam	34
Gambar 4.2	Hasil liquid hidrotermal pada suhu 175°C dan tekanan 160 bar 1-3 jam	35
Gambar 4.3	Analisa SEM	36
Gambar 4.4	Grafik XRD	37
Gambar 4.5	Reaksi Glukosa dengan DNS	38
Gambar 4.6	Grafik hasil analisa DNS	38

“halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Dalam perekonomian Indonesia komoditas kelapa sawit memegang peranan yang sangat penting sebagai sumber devisa Negara. Tingkat produksi *crude palm oil* (CPO) yang tinggi merupakan keunggulan dari kelapa sawit. Produksi pertahunnya dapat mencapai 23,5 juta ton, yang akan diekspor ke sejumlah Negara di dunia. Dalam produksi minyak CPO dihasilkan tandan kosong kelapa sawit (TKKS) yang merupakan limbah dari pabrik minyak CPO. TKKS yang dihasilkan dari produksi minyak CPO jumlahnya sangat melimpah dan belum dimanfaatkan secara maksimal.

TKKS memiliki komponen utama yang terdiri dari 46% selulosa, 17% hemiselulosa dan 23% lignin. Pada umumnya komponen utama dari TKKS disebut lignoselulosa. TKKS dapat diolah menjadi berbagai macam produk, misalnya saja untuk pembuatan pulp dan bioetanol. Namun kandungan lignin yang tinggi pada TKKS menyebabkan kendala dalam pemanfaatan selulosa murni yang digunakan dalam industri pembuatan pulp dan kertas.

Dalam TKKS mengandung Hemiselulosa sebanyak 17 persen. Hemiselulosa merupakan heteropolisakarida yang berfungsi sebagai bahan pendukung dalam dinding-dinding sel. Hemiselulosa relative mudah dihidrolisis oleh asam menjadi komponen-komponen monomernyayang terdiri dari D-glukosa, D-manosa, D-galaktosa, D-xilosa, L-arabinosa dan sejumlah kecil L-ramnosa. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa limbah TKKS memiliki potensi yang besar jika dimanfaatkan untuk industri glukosa.

Selulosa dapat digradasi menjadi monomer gula seperti glukosa, erythrosa, dan lain sebagainya. Glukosa memiliki manfaat diberbagai bidang industri seperti makanan, obat – obatan, alkohol, aseton-butanol, dan biopolymer. Bahan ini sudah

digunakan atau dikonsumsi dalam jumlah besar di hampir seluruh Negara di dunia, sehingga glukosa mempunyai peluang besar untuk komoditi ekspor yang unggul. (Darnoko, 1992)

Umumnya degradasi selulosa dilakukan dengan metode enzimatik, fermentasi atau dengan menggunakan asam. Metode ini memiliki beberapa kelemahan diantaranya biaya yang mahal, waktu proses yang lama, serta pemisahan produk yang cukup sulit. Saat ini telah dikembangkan metode degradasi selulosa menggunakan metode hydrothermal. Metode ini memiliki keunggulan yaitu prosesnya cepat, pemisahan produk relatif mudah, serta ramah lingkungan, karena limbah yang dihasilkan metode ini tidak berbahaya bagi lingkungan. (yun yu, 2009)

Proses hydrothermal dilakukan dengan menggunakan air pada kondisi subkritis dan superkritis. Pada proses hydrothermal ini bertujuan untuk mendegradasi selulosa menjadi oligosakarida, cellobiosa, celotriosa, dll. Kemudian menjadi glukosa serta monomer gula yang lain. Bila degradasi ini dilanjutkan maka akan terbentuk gas hydrogen maupun metana sebagai produk akhir degradasi selulosa (Sasaki dkk, 1998)

Oleh karena itu, tujuan dari penelitian ini untuk mengkonversi TKKS menjadi glukosa dan oligomer-oligomernya dengan proses Hydrothermal menggunakan air pada kondisi subkritis dan superkritis untuk mendegradasi lignin, selulosa dan hemiselulosa.

I.2 Rumusan Masalah

Pada proses pembuatan glukosa dari limbah TKKS dilakukan penelitian dengan melakukan proses degradasi lignin, selulosa dan hemiselulosa dengan metode hydrothermal.

Hydrothermal merupakan salah satu cara untuk mendegradasi lignin selulosa dan hemiselulosa menjadi monomer dan oligomernya. Dalam proses hydrothermal sangat tergantung pada tempertur dan tekanan. Peningkatan temperature dibawah titik kritis akan meningkatkan jumlah ion yang dihasilkan dari disosiasi air hingga mencapai 100 kali lipat. Pada kondisi ini air

dapat berperan sebagai prekursor katalis yang berbasis asam atau basa. Reaksi yang terjadi pada keadaan ini adalah jenis reaksi ionik, yang meliputi reaksi sintesis maupun degradasi seperti reaksi liquifikasi biomassa. Sehingga pada kondisi tersebut lignin, selulosa dan hemiselulosa dapat terdegradasi.

Oleh karena itu, perlu adanya penelitian mengenai potensi TKKS sebagai bahan baku pembuatan glukosa dengan proses hydrothermal dengan menggunakan air pada keadaan subkritis dan superkritis untuk mendapatkan glukosa dan oligomer-oligomernya.

I.3 Tujuan Penelitian

1. Memanfaatkan Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) sebagai bahan baku alternatif pada pembuatan glukosa.
2. Mengetahui pengaruh suhu, dan waktu pada degradasi Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) menggunakan proses hydrothermal untuk mendapatkan glukosa.
3. Mendapatkan kadar dan yield glukosa terbaik dari proses hydrothermal sesuai variabel penelitian.

I.4 Manfaat penelitian

1. Memberikan alternatif penggunaan glukosa sebagai salah satu bahan baku utama bidang industri seperti makanan, energy, obat-obatan dan polimer.
2. Mengetahui suhu dan waktu yang optimal pada kondisi subkritis dan superkritis dalam proses hydrothermal pada degradasi lignin, selulosa dan hemiselulosa
3. Mengurangi limbah berserat hasil samping pabrik CPO, yaitu Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS).

1.5 Batasan Masalah

1. Bahan baku yang digunakan yaitu Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)
2. Proses pembuatan glukosa menggunakan metode hydrothermal.

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)

Kelapa sawit merupakan tanaman tropis yang dikenal sebagai penghasil minyak goreng. Menurut Setyamidjaja (2006), tanaman kelapa sawit diperkirakan berasal dari Guinea, pantai barat Afrika yang kemudian menyebar sampai ke Indonesia. Benih kelapa sawit pertama kali ditanam di Indonesia tahun 1848. Kebun Raya Bogor merupakan tempat pertama yang ditanami kelapa sawit dan kemudian mengalami penyebaran di tepi-tepi jalan daerah Deli, Sumatera Utara. Pelopor perkebunan pertama kali kelapa sawit oleh Adrien Hallet berkebangsaan Belgia pada tahun 1911 di Sumatera Utara.

Kelapa sawit adalah tanaman perkebunan berupa pohon berbatang lurus. Kelapa sawit memiliki nama latin *Elaeis guineensis* JACQ dengan taksonomi sebagai berikut, Divisi Spermatophyta, Sub divisi *Angiospermae*, Kelas *Dicotyledonae*, Famili *Palmae*, Subfamili *Cocoidae*, dan Genus *Elaeis* (Setyamidjaja 2006). Tanaman mulai berbunga pada umur sekitar dua tahun. Dalam keadaan normal menghasilkan sekitar 20-22 tandan buah per tahun dan semakin tua produktivitasnya menurun menjadi 12-14 tandan per tahun. Pada awal tahun, tanaman kelapa sawit berbuah berat tandannya sekitar 3-6 kg. Tanaman semakin tua, berat tandan bertambah antara 25-35 kg per tandan (Pusat Penelitian Kelapa Sawit 2008).

Kelapa sawit tumbuh dan berbuah baik pada ketinggian 0-500 meter di atas permukaan laut. Curah hujan yang baik berkisar antara 2000-2500 mm/tahun dengan penyebaran hujan merata sepanjang tahun sehingga tidak mengalami defisit air. Suhu harian optimal berkisar antara 24-28 °C, kelembaban 80% dan

mebutuhkan penyinaran matahari 5-7 jam/hari. Data curah hujan bulanan dan jumlah hari hujan sangat dibutuhkan karena berhubungan dengan sifat kelapa sawit yang berbuah sepanjang tahun. Fluktuasi curah hujan tiap bulan mempengaruhi secara langsung fluktuasi hasil. Kelapa sawit juga membutuhkan kondisi tanah yang datar hingga berombak dengan kemiringan lereng 0-15% dan memiliki drainase yang baik (Pusat Penelitian Kelapa Sawit 2008)

Tandan buah segar kelapa sawit mengandung 25-34% tandan kosong (Syafwina et al. 2002), sedangkan menurut Pusat Penelitian Kelapa Sawit (2008), tandan buah segar terdiri dari 65-70 persen buah segar dan sisanya, yaitu sebesar 30-35% berupa tandan kosong. Penampakan tandan kosong kelapa sawit dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Tandan kosong kelapa sawit

TKKS merupakan limbah utama dari proses produksi minyak sawit. Persentase serat dan cangkang biji masing-masing sebesar 13 persen dan 5.5 persen dari tandan buah segar (Pusat Penelitian Kelapa Sawit 2008). Komponen utama dari limbah padat kelapa sawit adalah selulosa, lignin dan hemiselulosa sehingga limbah ini juga disebut limbah lignoselulosa (Pusat

Penelitian Kelapa Sawit 2008). Limbah TKKS memiliki kandungan holocellulosa (cellulose dan hemicellulose) yaitu sekitar 70% dan kandungan lignin sekitar 17% (Purwito dan Firmanti 2005). Hasil penelitian Richana et al.(2011) menunjukkan hasil yang tidak berbeda, yaitu TKKS memiliki kandungan selulosa 50.29%, hemiselulosa 25.54%, dan lignin 24.15%. Komposisi kimiawi tandan kosong kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 2.1.

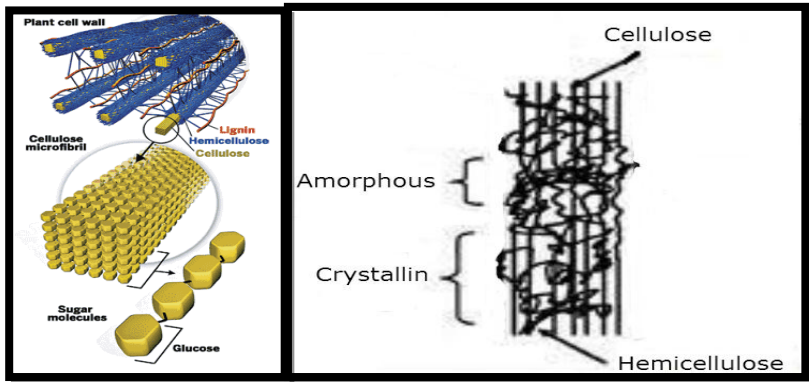
Tabel 2.1 Komposisi kimiawi tandan kosong kelapa sawit

Komponen	Persentase (bobot kering)
Abu	3.09
Air	8.93
Lignin	24.15
Selulosa	50.29
Hemiselulosa	25.54

Sumber : Richana et al.(2011)

II.2 Lignocellulose (Cellulose dan Lignin) dan Hemicellulose

Lignoselulosa merupakan komponen utama tanaman yang menggambarkan jumlah sumber bahan organik yang dapat diperbaharui. Lignoselulosa terdiri dari selulosa, hemiselulosa, lignin dan beberapa bahan ekstraktif lain. Lignoselulosa dapat dilihat pada gambar 2.2 dibawah ini.



Gambar 2.2 Skema struktur lignocelluloses (Isroi,2011)

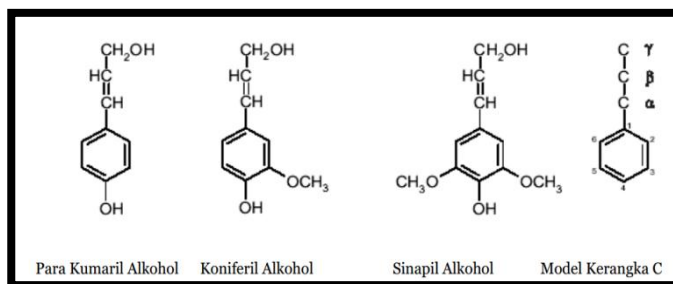
Semua komponen lignoselulosa terdapat pada dinding sel tanaman. Susunan dinding sel tanaman terdiri dari lamella tengah, dinding primer serta dinding sekunder yang terbentuk selama pertumbuhan dan pendewasaan sel yang terdiri dari lamela transisi, dinding sekunder utama dan dinding sekunder bagian dalam.

II.2.1 Lignin

Lignin merupakan polimer dengan struktur aromatik yang terbentuk melalui unit-unit penilpropan (Sjorberg 2003) yang berhubungan secara bersama oleh beberapa jenis ikatan yang berbeda (Perez et al. 2002). Lignin sulit didegradasi karena strukturnya yang kompleks dan heterogen yang berikatan dengan selulosa dan hemiselulosa dalam jaringan tanaman. Lebih dari 30 persen tanaman tersusun atas lignin yang memberikan bentuk yang kokoh dan memberikan proteksi terhadap serangga dan patogen (Orth et al. 1993). Disamping memberikan bentuk yang kokoh terhadap tanaman, lignin juga membentuk ikatan yang kuat

dengan polisakarida yang melindungi polisakarida dari degradasi mikroba dan membentuk struktur lignoselulosa.

Lignin terkonsentrasi pada lamela tengah dan lapisan dinding sel yang terbentuk selama proses lignifikasi jaringan tanaman (Chahal dan Chahal 1998; Steffen 2003). Lignin tidak hanya mengeraskan mikrofibril selulosa, juga berikatan secara fisik dan kimia dengan hemiselulosa. Lignin terbentuk melalui polimerisasi tiga dimensi derivat dari sinamil alkohol terutama p -kumaril, koniferil dan sinafil alkohol (Perez *et al.* 2002) (Gambar 2.2) dengan bobot molekul mencapai 11.000 (Gambar 2.3). Lignin yang melindungi selulosa bersifat tahan terhadap hidrolisis karena adanya ikatan arilalkil dan ikatan eter.



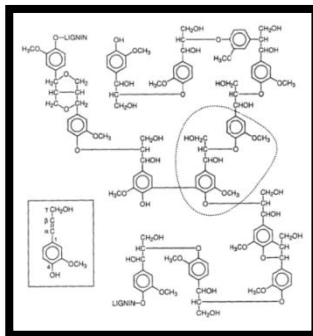
Gambar 2.3 Satuan Penyusun Lignin (Steffen 2003)

Pembentukan lignin terjadi secara intensif setelah proses penebalan dinding sel terhenti. Pembentukan dimulai dari dinding primer dan dilanjutkan ke dinding sekunder. Faktor lignin dalam membatasi fermeabilitas dinding sel tanaman dapat dibedakan menjadi efek kimia dan efek fisik. Efek kimia, yaitu hubungan lignin-karbohidrat dan asetilisasi hemiselulosa. Lignin secara fisik membungkus mikrofibril dalam suatu matriks hidrofobik dan terikat secara kovalen dengan hemiselulosa. Hubungan antara lignin karbohidrat tersebut berperan dalam mencegah hidrolisis polimer selulosa (Chahal dan Chahal 1998).

Beberapa Informasi dari literatur menyangkut lignin dapat diberikan sebagai berikut:

1. Lignin merupakan polimer amorf dengan berat molekul yang besar dan sulit untuk ditetapkan karena heterogenitas lignin yang sangat tinggi dan strukturnya kompleks.
2. Lignin terdiri dari senyawa aromatic yang tersusun atas unit fenilpropana. Sifat senyawa ini sangat stabil, sulit dipindahkan dan mempunyai bentuk yang bermacam-macam.
3. Lignin diproduksi melalui reaksi lignifikasi dalam dinding sel tumbuhan yang vital untuk penyatuan struktur dari tumbuhan, untuk pertahanan terhadap pathogen dan serangan dari bahan kimia. Dalam tumbuh-tumbuhan lignin merupakan produk akhir metabolisme. Hal ini menunjukkan bahwa lignin merupakan senyawa yang sangat stabil.
4. Dibandingkan dengan selulosa atau hemiselulosa, lignin dipecah amat lambat oleh jamur dan bakteri.
5. Lignin bersifat hidrofobik. Adanya lignin mengakibatkan sifat kaku dan ketahanan tarik pada serat.
6. Lignin dapat dioksidasi oleh larutan alkali dan bahan oksidator lain.
7. Lignin tahan terhadap proses hidrolisis oleh asam-asam mineral tetapi mudah larut dalam larutan sulfit dalam keadaan biasa.

Pada umumnya hemiselulosa diperkirakan terikat dengan lignin meskipun ada juga kemungkinan terjadinya ikatan antara selulosa dengan lignin.



Gambar 2.4 Model lignin (Hammel 1997)

II.2.2 Cellulose

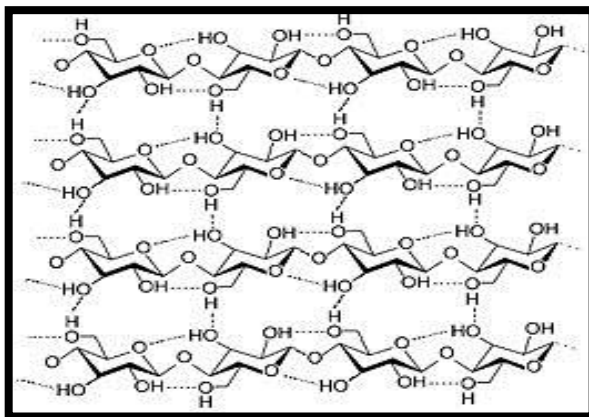
Cellulose adalah senyawa organik polisakarida, terdiri dari rantai linear dari beberapa ratus hingga sepuluh ribu $\beta(1-4)$ D-glukosa. Selulosa merupakan komponen struktural utama dinding sel tanaman hijau, ganggang dan oomycetes. Selulosa tidak memiliki rasa, tidak berbau dan tidak larut dalam air, dan sebagian besar pelarut organik lain. Selulosa berasal dari unit D-glukosa yang terkondensasi melalui ikatan $\beta(1-4)$ glikosidik. Selulosa merupakan polimer rantai lurus, tidak melingkar dan tidak bercabang. Selulosa memiliki struktur yang kuat akibat adanya ikatan hidrogen pada rantai glukosanya. Gugus hidroksil ganda pada rantai glukosa membentuk ikatan hidrogen dengan molekul oksigen pada rantai glukosa yang sama atau pada rantai glukosa terdekat, membentuk ikatan yang kuat dengan kekuatan tarik yang tinggi. (Yun Yu, 2009)

Cellulose mempunyai rumus molekul $(C_6H_{10}O_5)_n$, dengan n adalah derajat polimerisasi. Panjang rangkaian molekul *cellulose* yang membentuk polimer ditentukan oleh jumlah unit glukan yang terdapat dalam polimer tersebut., atau disebut sebagai degree of polymerization (DP). DP dari *cellulose* antara 500 – 25.000, tergantung dari jenis tumbuhan (Kuhad *et.al.*,1997;

Leschine, 1995). Semakin panjang suatu rangkaian *cellulose*, maka *cellulose* tersebut mempunyai serat yang lebih kuat, lebih tahan terhadap pengaruh bahan kimia, cahaya dan mikroorganisme.

Polimer *cellulose* terdiri dari D-*glucose* β -1,4 membentuk rantai panjang yang tidak larut (microfibril) yang dihubungkan bersama – sama oleh ikatan hidrogen dan *van der Waals force*. Microfibril akan bergabung membentuk serat *cellulose*. *Cellulose* secara alami berupa kristal yang dikelilingi oleh amorphous *cellulose*, *hemicellulose* dan lignin (*lignocellulose*). Karena strukturnya yang rigid, kristal *cellulose* akan sulit untuk diuraikan/didegradasi menjadi monosakarida

Celullosa yang didapatkan dari tanaman biasanya terkontaminasi oleh hemiselulosa, lignin, pektin, dan substansi yang lain. *Celullosa* dari pulp kayu memiliki panjang rantai berkisar 300-1700 unit, kapas dan serat tanaman lain memiliki panjang rantai berkisar dari 800 hingga 10.000 unit. Sedangkan selulosa yang didapatkan dari mikroba jauh lebih murni, memiliki kadar air yang tinggi, dan terdiri dari rantai yang panjang. (Yun Yu, 2009)



Gambar 2.5 Struktur kimia dari selulosa

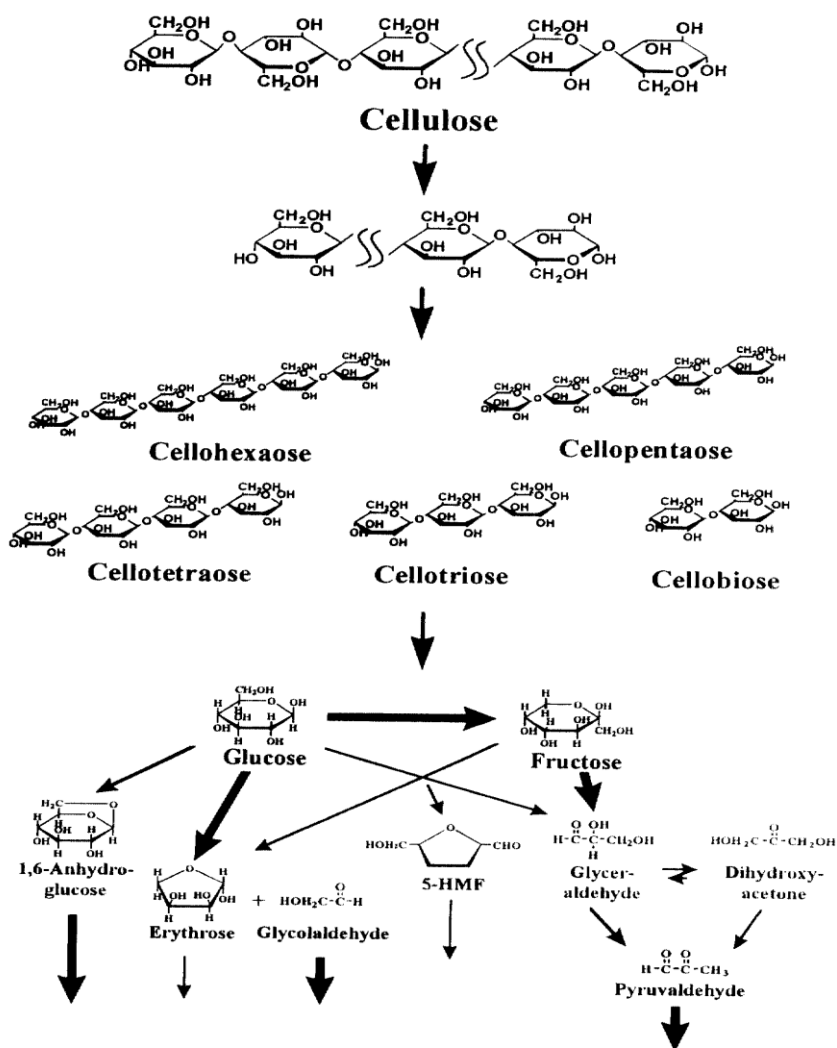
Selulosa dapat didegradasi menjadi monomer gula seperti glukosa, erythrosa, dan lain sebagainya. Umumnya, degradasi selulosa dilakukan dengan metode enzimatik, fermentasi, atau dengan menggunakan asam. Metode-metode ini memiliki beberapa kelemahan diantaranya biaya yang mahal, waktu proses yang lama, serta pemisahan produk yang cukup sulit. Saat ini telah dikembangkan metode degradasi selulosa dengan menggunakan air pada kondisi subkritis maupun superkritis atau yang dikenal dengan metode hidrothermal. Metode ini memiliki keunggulan yaitu prosesnya cepat, pemisahan produk yang relatif mudah, serta ramah lingkungan, karena limbah yang dihasilkan metode ini tidak berbahaya bagi lingkungan. (Yun Yu, 2009)

Mekanisme degradasi selulosa dengan metode hidrothermal ini terdiri dari beberapa tahap reaksi degradasi. Beberapa penelitian menyebutkan tahapan degradasi yang berbeda. Salah satu mekanisme degradasi selulosa ditunjukkan pada Gambar 2.6. Selulosa terdegradasi menjadi oligosakarida, yaitu berupa cellobiosa, cellotriosa, dll. kemudian menjadi glukosa serta monomer gula yang lain. Bila degradasi ini dilanjutkan, maka akan terbentuk gas hidrogen maupun metana sebagai produk akhir degradasi selulosa (Sasaki dkk, 1998)

Mekanisme pemutusan ikatan $\beta(1-4)$ D-glukosa pada larutan asam ditunjukkan seperti Gambar 2.7. Proses hidrolisa terdiri dari 3 step. Reaksi dimulai dengan interaksi proton dari asam dengan cepat pada O glikosidik yang menghubungkan 2 unit glukosa, membentuk asam konjugasi. Kemudian terjadi pemutusan ikatan C-O dan perpindahan asam konjugasi sehingga menjadi ion carbonium. Akibat adanya penambahan air secara cepat, glukosa dan proton dilepaskan. Pembentukan ion carbonium antara berlangsung lebih cepat pada ujung rantai daripada posisi tengah rantai polisakarida. (Qian Xiang dkk, 2003)

Mekanisme reaksi degradasi selulosa pada subkritis dan superkritis menurut Sasaki dkk, ditunjukkan seperti Gambar 2.8. Ketika daerah kristalit berada pada kondisi subkritis/superkritis,

molekul-molekul selulosa membentuk jaringan ikatan hidrogen *intermolecular* disekitar molekul. Pada kondisi subkritis, kristalit dihidrolisa pada daerah permukaan tanpa *swelling* atau pelarutan. Sehingga laju konversi overall yang dihasilkan lambat. Berbeda halnya pada near- dan superkritis, bagian kristalit terjadi *swelling* dan terlarut di bagian sekitar permukaan sehingga membentuk bagian yang amorf. Molekul-molekul ini tidak aktif sehingga dapat dengan mudah dihidrolisa menjadi selulosa DP rendah serta oligosakarida. Beberapa hidrolisat berubah dari *polymer phase* menjadi *water phase* akibat dari pemutusan jaringan ikatan hidrogen, sementara yang lain akan tetap pada kristalit menjadi residu. Bagian *water phase* selanjutnya akan dihidrolisa menjadi *water-soluble saccharides* atau dikristalisasi menjadi *water-insoluble cellulose* setelah reaksi. Pada sisi lain, bagian amorf pada *polymer phase* dihidrolisa menjadi *water-soluble saccharides* atau *swelling* dan terlarut sehingga menjadi *water phase*. Karena itu laju konversi overall dapat menjadi lebih cepat. (M. Sasaki dkk, 2004)

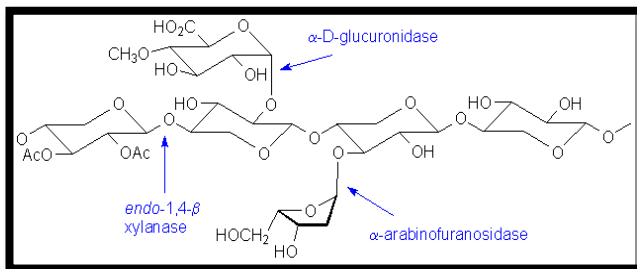


Gambar 2.6 skema degradasi selulosa (sasaki, 1998)

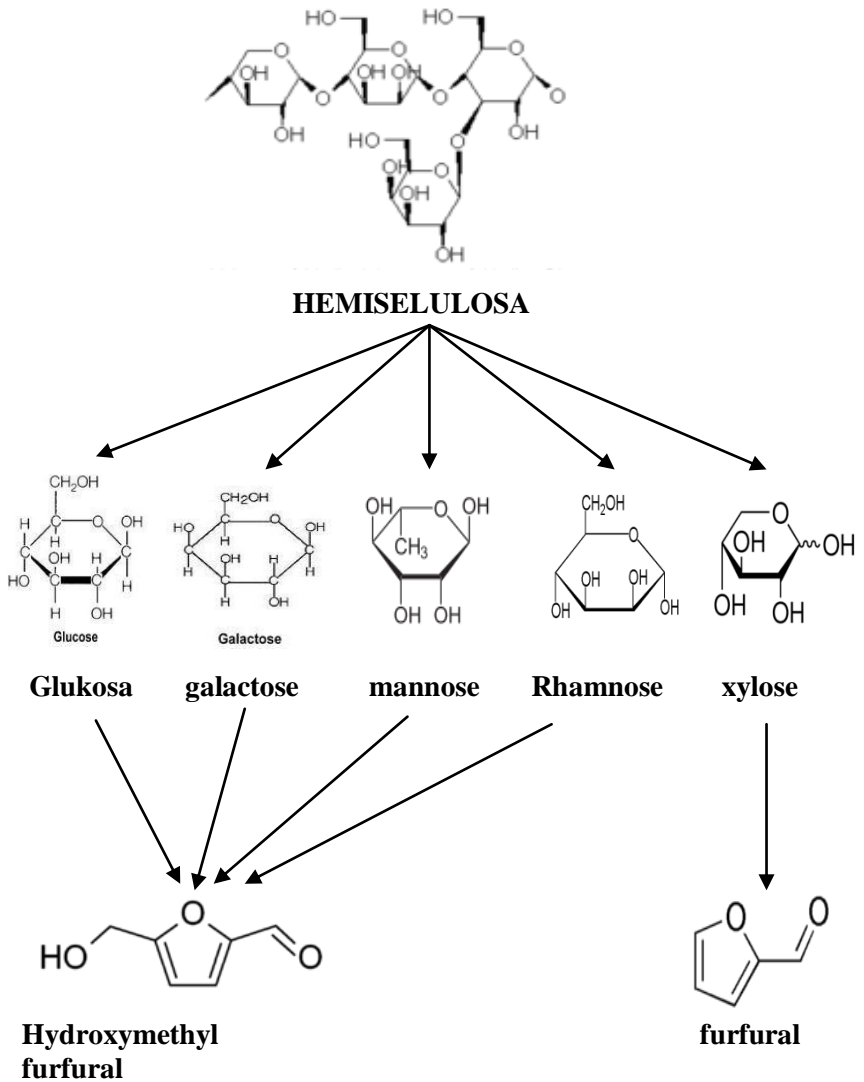
II.2.3 Hemicellulose

Hemiselulosa merupakan gabungan dari polimer-polimer dengan rantai relative pendek dan bercabang. Hemiselulosa adalah heteropolisakarida yang berfungsi sebagai bahan pendukung dalam dinding-dinding sel. Hemiselulosa relatif mudah dihidrolisis oleh asam menjadi komponen-komponen monomernya yang terdiri dari D-glukosa, D-manosa, D-galaktosa, D-xilosa, L-arabinosa, dan sejumlah kecil L-ramnosa. Jumlah hemiselulosa dari berat kering kayu biasanya antara 20 dan 30% (Sjostrom 1995).

Hemiselulosa memiliki sifat-sifat yaitu tidak tahan terhadap perlakuan panas, strukturnya amorf dan mudah dimasuki pelarut, dapat diekstraksi menggunakan alkali dan ikatannya lemah sehingga mudah dihidrolisis (Fengel dan Wegener 1995). Hemiselulosa tersusun oleh gula bermartabat lima dengan rumus $C_5H_{10}O_5$ (pentosan) atau gula bermartabat enam $C_6H_{12}O_6$ (hexosan). Zat ini berfungsi sebagai bahan bangunan dinding-dinding sel dan juga sebagai bahan zat cadangan (Dumanauw 2001). Rantai molekul hemiselulosa jauh lebih pendek bila dibandingkan dengan selulosa, dan dalam beberapa senyawa mempunyai rantai cabang. Kandungan hemiselulosa dalam kayu keras lebih besar daripada kayu lunak dan komposisi gulanya berbeda (Fengel dan Wegener 1995). Struktur hemiselulosa dapat dilihat pada gambar 2.7



Gambar 2.7 Struktur Hemiselulosa



Gambar 2.8 skema degradasi hemiselulosa

II.3 Hidrotermal

Salah satu metode untuk degradasi selulosa dan hemiselulosa dengan cara fisik, yaitu dengan menggunakan air pada kondisi temperature dan tekanan yang tinggi. *Hot compressed water* (HCW) adalah air yang berada pada daerah *nearcritical (hydrothermal)* dan *supercritical*, temperatur diatas 200°C dan tekanan tinggi. HCW memiliki beberapa keistimewaan tersendiri, salah satunya adalah mengenai properti transport dan reaktifitasnya terhadap reaksi kimia. Hal ini membuka peluang untuk memanfaatkan keistimewaan yang dimiliki oleh HCW pada sintesa senyawa organic, degradasi senyawa berbahaya dll. Berikut ini adalah contoh reaksi oksidasi beberapa bahan kimia dimana sebagian merupakan bahan berbahaya.(Kruse, dkk.,2006)

Waste	SCWO Reactants	SCWO Products
Cellulose	$C_6H_{10}C_5 + 6O_2$	$\rightarrow 6CO_2 + 5H_2O$
Methane	$CH_4 + 2O_2$	$\rightarrow CO_2 + 2H_2O$
Benzene	$C_6H_4 + 7.5 O_2$	$\rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$
Dioxin (PCDD)	$Cl_2-C_6H_2-C_2-C_6H_2-Cl_2 + 11O_2$	$\rightarrow 12CO_2 + 4HCl$
Chloroform	$CHCl_3 + 0.5 O_2 + H_2O$	$\rightarrow CO_2 + 3HCl$
TNT	$CH_3-C_6H_2-(NO_2)_3 + 5.25O_2$	$\rightarrow 7CO_2 + 2.5H_2O + 1.5N_2$
Ferrous Chloride	$FeCl_2-0.25O_2 + H_2O$	$\rightarrow 0.5Fe_2O_3 + 2HCl$
Nerve Agent HD	$Cl-C_2H_4-S-C_2H_4-Cl-7O_2$	$\rightarrow 4CO_2 + 2H_2O + 2HCl + H_2SO_4$

(Franck, dkk., 1991)

Properti yang dimiliki oleh HCW sangat tergantung pada temperatur dan tekanan. Sehingga reaksi yang terjadi pada HCW ini juga sangat tergantung pada temperatur dan tekanan. Peningkatan temperatur pada region dibawah titik kritis (*hydrothermal*) akan meningkatkan jumlah ion yang dihasilkan dari disosiasi air hingga mencapai 100 kali lipat. Pada kondisi ini air dapat berperan sebagai prekursor katalis yang berbasis asam maupun basa. Reaksi yang terjadi pada keadaan ini adalah jenis reaksi ionik, yang meliputi reaksi sintesis maupun degradasi seperti reaksi liquifikasi biomassa.

Sebaliknya pada daerah superkritis, produk disosiasi air mengalami penurunan yang sangat drastis. Air menjadi bersifat menyerupai pelarut non polar. Akan tetapi struktur molekul dari air tidak mengalami perubahan, sehingga masih menyimpan sifat polar dan dapat berinteraksi dengan ion-ion lain. Selain itu karena properti yang tergantung pada kondisi operasi, HCW juga dikenal sebagai pelarut yang dapat dimodifikasi. HCW dapat diatur untuk pelarut polar maupun non polar. (Kruse, dkk., 2006).

II.4 Air SubKritis

Air dapat berperan sebagai pelarut (*solvent*) dan medium dalam reaksi kimia. Air (H_2O) merupakan pelarut yang sangat sering digunakan untuk senyawa – senyawa ionik maupun polar, seperti garam – garam anorganik, alkohol, asam karboksilat dll. Beberapa hal yang mempengaruhi kelarutan air ini diantaranya adalah adanya ikatan hidrogen. Beberapa senyawa yang terbentuk dari ikatan kovalen yang memiliki ikatan hidrogen akan larut secara sempurna dalam air dalam segala perbandingan.

Pada saat terdapat ikatan antara atom O dan H, maka atom O yang sangat elektronegatif akan mempengaruhi atom H. Sehingga seolah-olah akan terbentuk kutub pada ikatan antara atom O dan H. Hal ini akan mengakibatkan terbentuknya dipol – dipol sehingga menimbulkan terbentuknya jembatan hidrogen diantara molekul – molekul yang bercampur. Selain itu kelarutan dari garam – garam anorganik juga dipengaruhi oleh harga

konstanta dielektrik dari air. Konstanta dielektrik meningkat seiring dengan peningkatan temperatur.

Pada penelitian ini fluida yang digunakan adalah air. Air dapat melarutkan banyak bahan yang beda, memberikan rasa dan bau yang berbeda. Sifat kimia dan fisika air, antara lain :

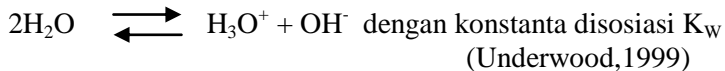
- Pada suhu dan tekanan lingkungan normal, air tidak berasa, tidak berbau.
- Air adalah molekul polar karena oksigen lebih tinggi keelektronegatifannya daripada hidrogen.
- Mempunyai sifat adhesi yang tinggi karena polar alami.
- Pelarut kuat, sehingga dinyatakan sebagai *universal solvent*, dapat melarutkan banyak tipe senyawa, seperti garam, gula, asam, alkalis, beberapa gas khususnya oksigen, karbon dioksida (karbonasi) dan sebagainya.
- Konduktivitas listrik rendah.
- Dapat melarutkan beberapa cairan, seperti etanol, dalam berbagai komposisi, secara sempurna.
- Dapat membentuk sebuah azeotrope dalam larutannya dengan beberapa zat yang lain, seperti etanol, propanol dll.
- Dapat dielektrolisis menjadi hidrogen dan oksigen.
- Dapat dibentuk dari hidrogen yang terbakar atau bereaksi dengan oksigen.

Air efektif menghilangkan garam anorganik. Pada reaksi anorganik, air digunakan sebagai pelarut reaktan dan air adalah amphoteric (asam dan basa) dan nucleophilic. Pada suhu dan tekanan standar, steam murni berkesetimbangan dengan air fase cairnya. Air pada keadaan superkritis dapat digunakan sebagai pengganti pelarut organik, sekalipun pada suhu dan tekanan normal tidak banyak senyawa organik yang dapat dilarutkan oleh air. Air mempunyai titik kritis 647,3 K dan 22,064 MPa atau 218,3 atm (Smith dkk, 2001)

Air Subkritis atau dikenal sebagai *Hot Compressed Water* (Air Panas dan Bertekanan) juga dikenal sebagai air superjenuh adalah air yang berada pada fasa cair di bawah tekanan, dan suhu

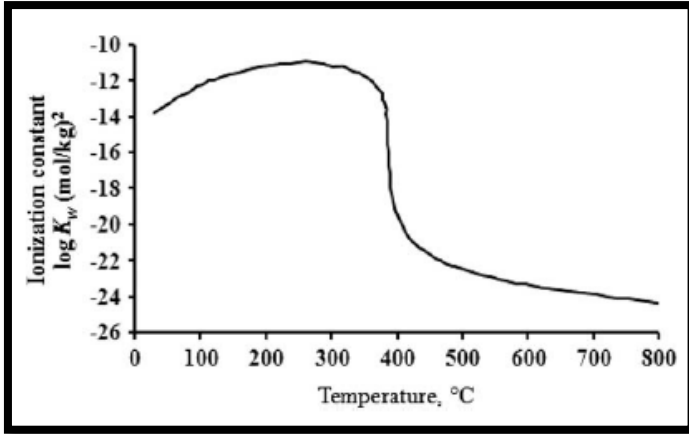
antara titik didih dan suhu kritis (374°C) (Kruse dkk, 2006). Dibawah titik kritis, produksi ion dari poses disosiasi diri sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya mengalami peningkatan seiring peningkatan temperatur.

Berikut adalah persamaan kesetimbangan dari reaksi disosiasi air,



Peningkatan temperatur hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion hidronium (H_3O^+) dan ion hidroksida (OH^-) hingga 100 kali lipat sehingga bermacam – macam reaksi dengan air semakin mungkin terjadi, dan hal ini mengikuti hukum arrhenius mengenai konstanta kecepatan reaksi. Tingginya produk ionisasi menunjukkan bahwa pada keadaan tersebut terdapat presensi asam kuat dan basa kuat secara bersamaan (Arai,2002).

Keadaan ini menjadikan kegunaan air semakin luas, disebabkan sifat asam dan basa yang semakin kuat. Sehingga air dapat berperan sebagai katalisator, degradator, oksidator dll. Komponen organik teroksidasi dengan sangat cepat tanpa menghasilkan bahan racun, dan kadang-kadang menghasilkan pembakaran. Beberapa tipe reaksi, dimana air sebagai reaktan, katalis dan pelarut digambarkan oleh Katritzky dkk, 2008. Trigliserida dapat dihidrolisis menjadi asam lemak jenuh dan gliserol dengan air superjenuh pada 275°C (King dkk, 2008). Akan tetapi, presensi ion hidronium yang tinggi juga dapat meningkatkan korosifitas dari air. Pada daerah di atas suhu lewat jenuh, range ikatan hidrogen air akan mengalami penurunan.



Gambar 2.9 Pengaruh suhu terhadap disosiasi air (Arai, 2002)

Pada keadaan ini, kepolaran air berkurang dan kelakuan air lebih menyerupai senyawa – senyawa organik seperti metanol atau etanol. Kelarutan bahan organik dan gas-gas terhadap air pada kondisi ini meningkat beberapa tingkat besarnya dalam keadaan ini pula, air berlakuan sebagai pelarut untuk ekstraksi, reaktan, katalis untuk reaksi kimia dan pembersihan. Keadaan ini dapat dilihat berdasarkan gambar 2.15. Perubahan daripada properti air ini juga dapat digunakan sebagai indikasi adanya perubahan dari karakteristi reaksi yang terjadi dalam air. Perubahan karakteristik adalah dari mekanisme reaksi secara ionik berubah menjadi reaksi radikal bebas yang dipromotori oleh air (Arai, 2002).

Kelarutan molekul organik sering kali menunjukkan kenaikan yang dramatis pada air sebagai akibat kenaikan suhu, sebagian disebabkan oleh perubahan polaritas, sebagian yang lain karena kelarutan bahan meningkat dengan suhu. Bahan yang biasanya “tidak larut” dapat sangat larut pada air subkritis (Kruse dkk, 2007).

II.5 Fluida Superkritis

Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa fluida superkritis adalah fluida yang berada pada suhu dan tekanan di atas titik kritis termodinamika. Dan Temperatur kritis adalah temperatur tertinggi dimana suatu cairan dapat di uapkan dengan menurunkan tekanan pada temperatur tetap. Sedangkan tekanan kritis adalah tekanan tertinggi dimana suatu gas dapat dikondensasikan dengan menurunkan temperatur pada tekanan tetap. Ketika suatu fluida mencapai kondisi superkritis sifat fisik dan properti fasa cair dan fasa gas dari fluida tersebut adalah identik dan susah dibedakan. Fluida superkritis mempunyai sifat-sifat istimewa yang tidak tampak pada saat fluida tersebut berada pada keadaan normal. Sifat-sifat istimewa tersebut antara lain :

1. Pada kondisi superkritis fluida dapat berdifusi melalui padatan seperti gas.
2. Dapat melarutkan hampir semua bahan.
3. Dapat menjadi reagen sekaligus katalisator pada suatu reaksi kimia.
4. Dapat bersifat sebagai asam kuat maupun basa kuat (H_2O superkritis)

Maka dari itu fluida superkritis cocok sebagai pengganti pelarut organik. Fluida superkritis yang paling sering digunakan adalah Karbon dioksida dan air, juga digunakan untuk dekafeinasi dan pembangkit power secara berturut-turut. Selain itu fluida superkritis juga sangat cocok untuk mengoksidasi senyawa – senyawa berbahaya (Reid dkk, 1987).

Beberapa komponen yang umum digunakan dalam operasi SCF (*Supercritical Fluid*) dan juga propertinya disajikan pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Beberapa jenis fluida superkritis dan propertienesnya

Pelarut	Berat molekul g/mol	Suhu kritis K	Tekanan kritis Mpa (atm)	Densitas kritis g/cm ³
Karbon dioksida (CO ₂)	44,01	304,1	7,38 (72,8)	0,469
Water (H ₂ O)	18,02	647,3	22,1 (218,3)	0,348
Methane (CH ₄)	16,04	190,4	4,60 (45,4)	0,162
Ethane (C ₂ H ₆)	30,07	305,3	4,87 (48,1)	0,203
Propane (C ₃ H ₈)	44,09	369,8	4,25 (41,9)	0,217
Ethylene (C ₂ H ₄)	28,05	282,4	5,04 (49,7)	0,215
Propylene (C ₃ H ₆)	42,08	364,9	4,60 (45,4)	0,232
Methanol (CH ₃ OH)	32,04	512,6	8,09 (79,8)	0,272
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	46,07	513,9	6,14 (60,6)	0,276
Acetone (C ₃ H ₆ O)	58,08	508,1	4,70 (46,4)	0,278

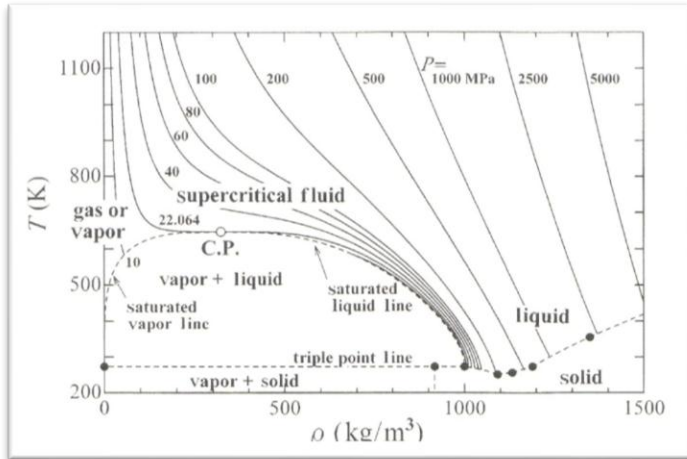
(Reid dkk, 1987)

Tabel 2.3 Perbandingan densitas, difusifitas dan viskositas untuk cairan, gas dan fluida superkritis

Phase	Density (kg/m ³)	Viscosity (cP)	Diffusivity (mm ² / s)
Gases	1	0,01	0,1
Supercritical Fluids	100-1000	0,05-0,1	0,01-0,1
Liquids	1000	0,5-1,0	0,001

(Reid dkk, 1987)

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya bahwa air pada keadaan superkritis (*supercritical water*) memiliki sifat yang unik dan menarik. Beberapa sifat unik tersebut dapat dilihat pada gambar 2.10.



Gambar 2.10 Kurva kesetimbangan fasa air pada bidang T- ρ (Arai, 2002)

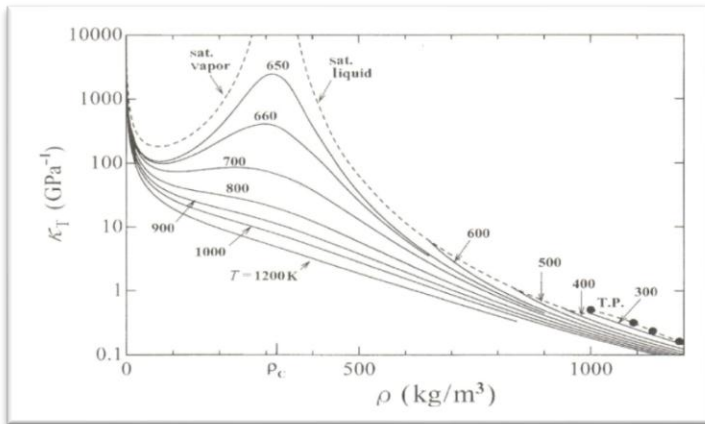
Gambar diatas merupakan proyeksi diagram PVT pada bidang T - ρ , dengan isobar tertentu dengan *critical isobar* termasuk dalamnya. Berdasarkan gambar diatas dapat dilihat bahwa pada daerah disekitar titik kritis, perubahan kecil dari temperature pada tekanan tetap akan menyebabkan perubahan densitas yang cukup drastic. Ketika tekanan atau temperature berada pada posisi yang lebih tinggi dari titik kritisnya densitas berubah secara kontinyu tanpa terjadi pemisahan (Arai, 2002)

Pada proses isothermal, perubahan relative dari densitas fluida terhadap perubahan tekanan biasanya diwakili dengan kompresibilitas isothermal κ_T yang didefinisikan sebagai:

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.1)$$

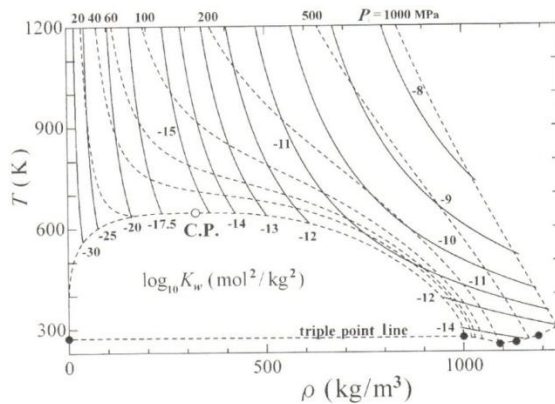
Dimana kompresibilitas isothermal κ_T mengalami divergensi pada saat mendekati titik kritis serta akan menjadi tak berhingga pada saat mencapai titik kritis.

Gambar 2.11 menunjukkan perilaku κ_T dari air (H_2O) pada temperature konstan sebagai fungsi dari densitas. Dimana κ_T mengalami penurunan seiring dengan peningkatan densitas ρ pada saat terjadi perubahan fase dari gas ideal menuju cairan, akan tetapi hal ini tidak berlaku pada daerah superkritis.



Gambar 2.11 Perilaku κ_T air pada bidang T- ρ (Arai, 2002)

Sifat unik dan istimewa dari H_2O superkritis juga dapat dilihat dari produk ionisasi diri atau biasa dinyatakan dalam K_w , perubahan yang terjadi terhadap K_w dapat dilihat pada gambar 2.12.



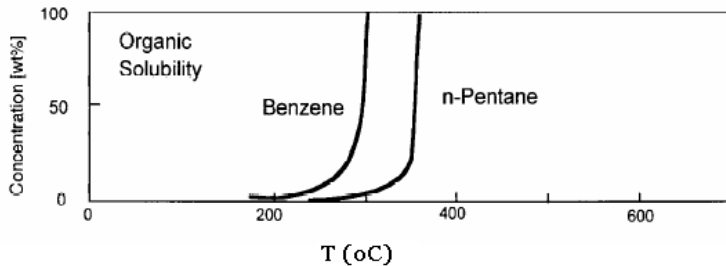
Gambar 2.12 Perilaku disosiasi air pada bidang T - ρ (Arai, 2002)

Secara umum harga K_w meningkat dengan peningkatan temperatur dan mencapai harga maksimum pada daerah yang mendekati titik kritis lalu mengalami penurunan yang dramatis pada peningkatan temperatur diatas titik kritis. Hal ini terjadi karena perubahan properti dari air yang bersifat ionik menjadi radikal bebas (Arai, 2002).

Sifat – sifat dan property fluida superkritis dapat dengan mudah dimodifikasi untuk cenderung menyerupai cairan ataupun gas dengan cara melakukan perubahan terhadap tekanan dan temperature superkritis. Properti terpenting adalah kelarutan bahan pada fluida superkritis ini. Kelarutan pada fluida superkritis cenderung meningkat dengan kenaikan densitas fluida (pada suhu tetap). Karena densitas meningkat dengan meningkatnya tekanan, maka kelarutan juga cenderung meningkat dengan tekanan. Pada densitas tetap, kelarutan akan meningkat dengan suhu. Fluida pada kondisi mendekati titik kritis, biasanya densitasnya turun secara tajam dengan mengabaikan peningkatan suhu. Karena itu fluida pada kondisi mendekati suhu kritis, kelarutan sering turun dengan meningkatnya suhu, kemudian naik lagi setelah mencapai suhu kritis (<http://eng.ege.edu.tr/~otles/>, 2007).

II.6 Kemampuan Melarutkan

Air pada kondisi standar, adalah pelarut yang buruk bagi senyawa hidrokarbon dan gas. Sebaliknya, pada kondisi ini air merupakan pelarut yang sangat baik untuk garam-garam karena konstanta dielektriknya yang tinggi. Pada temperatur dan tekanan mendekati titik kritis, konstanta dielektrik air mengalami penurunan drastis hingga mencapai harga ± 10 . pada kondisi ini sifat air berubah menyerupai metilen chloride yang merupakan pelarut non polar. Konstanta dielektrik air akan terus mengalami penurunan seiring dengan peningkatan temperatur, begitu juga dengan densitasnya. Pada densitas yang rendah, air superkritis adalah pelarut yang buruk bagi senyawa-senyawa polar, akan tetapi menjadi pelarut yang baik untuk senyawa nonpolar dan gas. Berikut ini adalah contoh profil kelarutan hidrokarbon pada air pada temperatur dan tekanan tinggi



Gambar 2.13 Hubungan kelarutan benzene dan n-pentane terhadap temperatur pada tekanan 25 MPa (Kruse, dkk.,2006)

Ketergantungan yang kuat terhadap temperatur dan tekanan menjadikan properti HCW dengan mudah dapat dikontrol, yaitu dengan mengatur dua parameter operasi tersebut. Kemampuan melarutkan dari HCW juga dapat dimodifikasi dengan mengatur dua parameter tersebut.

Karena HCW pada daerah superkritis dapat melarutkan gas dengan sempurna, maka HCW dapat dimanfaatkan sebagai

solvent dalam reaksi homogen dengan gas. Salah satu contoh reaksinya adalah reaksi oksidasi, HCW dapat melarutkan oksigen dengan sempurna, sehingga reaksi oksidasi dapat berjalan dengan efektif.

II.7 Penelitian Terdahulu

Peneliti	Judul skripsi, Nama jurnal	Hasil
M. Rubeena Maman Neethu	Jurnal of bioscience and biotechnology, 2013 “lignocellulotic activities of a novel strain Tricoderma Harizantum”	Terdapat aktivitas enzim selulosa, xylanase, lignocellulotic pada medium agar dengan pH optimum 4 hari ke 4
Mitsuru Sasaki Bernard Kabyemela	Jurnal of supercritical fluids “ Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water”	Pada kondisi air superkritis selulosa dapat terdegradasi, menghasilkan yield glukosa dan oligomernya dalam jumlah besar

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini diawali dengan membuat larutan TKKS dengan aquadest dengan ratio 12:1, kemudian dimasukkan ke dalam reaktor hidrotermal system batch dengan volume 7 ml. Gas Nitrogen dialirkan untuk menaikkan tekanan hingga 16 MPa dalam reaktor. Reaktor kemudian dimasukkan dalam *heater*, dan mengalami pemanasan awal sampai suhu reaktor 150°C, kemudian melanjutkan pemanasan sampai suhu yang telah diatur pada variabel penelitian. Operasi dilakukan selama waktu tertentu kemudian operasi dihentikan dan sampel diambil. Sampel yang didapat dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Particle Size Analyzer* (PSA) dan *DNS*.

III.1 Variabel Penelitian

III.1.1 Kondisi operasi :

- Ratio air : TKKS = 1:12
- Tekanan = 16 Mpa

III.1.2 Variabel Operasi

- Temperatur = 150⁰C, dan 175⁰C
- Waktu operasi (jam) = 1, 1.5, 2, 2.5 dan 3

III.2 Parameter yang dianalisa

III.2.1 Analisa pendahuluan TKKS

Kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin.

III.2.2 Analisa parameter penelitian

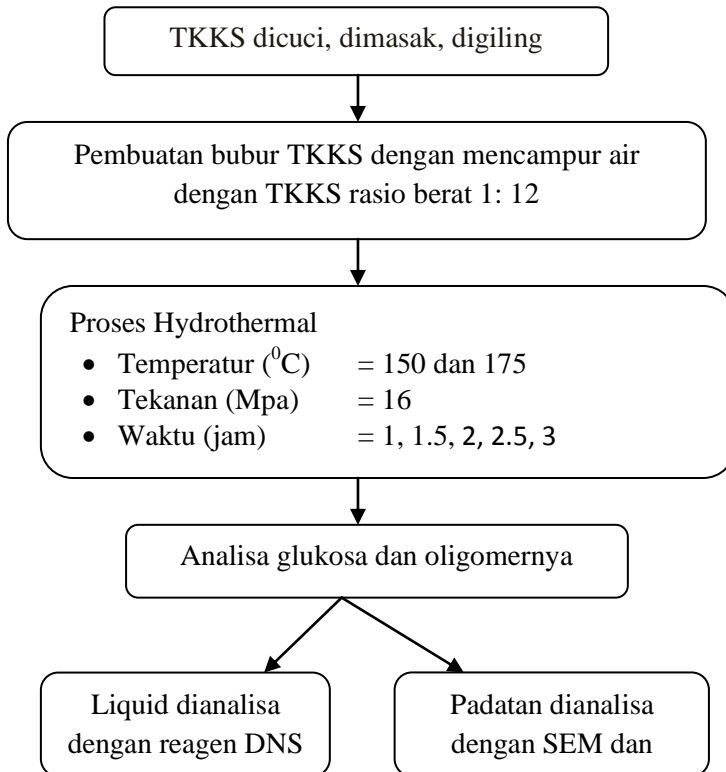
Kadar lignin, selulosa, hemiselulosa, dan glukosa setelah proses hydrothermal

III.3 Bahan-bahan penelitian

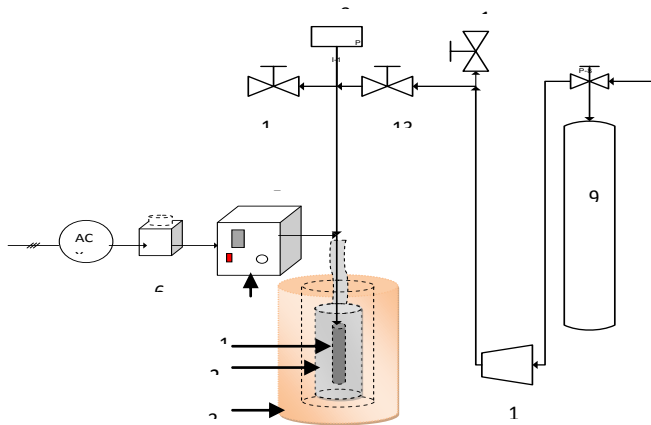
1. Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)

2. Aquadest
3. Gas N₂ *Ultra High Purity* 99%

III.4 Prosedur kerja



III.5 Gambar Peralatan



Gambar 3.2 Rangkaian alat proses Hydrothermal

Keterangan :

1. Reaktor
2. *Band heater*
3. Isolator
4. *Thermocouple*
5. *Temperature controller*
6. *Voltage regulator*
7. *AC source*
8. *Pressure gauge*
9. Tabung Nitrogen
10. *Valve menuju booster hidraulik*
11. *Booster hidraulik*
12. *Valve menuju udara*
13. *Valve menuju reaktor*
14. *Safety valve*

Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor *batch* yang terbuat dari tubing *stainless steel* jenis super duplex. *Tubing* diperoleh dari Swagelok. Dimensi dari reaktor antara lain, diameter luar $\frac{1}{2}$ in, diameter dalam 0,402 in panjang

12 cm dengan volume 10 ml. Didalam reaktor dipasang termokopel tipe K dengan ukuran 1/16 in, yang diperoleh dari As One Korea sebagai sensor *temperature controler* agar suhu didalam reaktor sesuai dengan *setting point*. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressure gauge* dengan pembacaan tekanan maksimum 500 kg_f/cm² yang diperoleh dari Nagano. Gas nitrogen sebagai *pressurizer* gas disuplai dari tangki gas yang diperoleh dari PT Tri Gases. *Gas booster* digunakan untuk menaikkan tekanan sehingga dapat mencapai variabel yang diinginkan.

III.6 Prosedur penelitian

III.6.1 Analisa kandungan TKKS

- TKKS dicuci untuk menghilangkan debu dan pengotor lainnya.
- Lalu TKKS dipotong menjadi potongan-potongan kecil dengan ukuran $\pm 1\text{cm}^3$
- Kemudian TKKS tersebut direbus / dimasak.
- Setelah dikeringkan, potongan TKKS tersebut digiling
- Lalu dilakukan analisa kadar selulosa, hemiselulosa, lignin, dan glukosa dalam TKKS.

III.6.2 Proses Hydrothermal

- Memasukkan larutan (campuran TKKS : air = 12:1) pada reaktor batch sebanyak 7 ml.
- Melakukan *pressurizing* dengan menggunakan gas nitrogen dan dibantu oleh gas *booster* pada tekanan yang telah ditetapkan.
- Melakukan cek kebocoran pada sistem reaktor menggunakan air sabun.
- Memasukkan reaktor *batch* pada *heater*.
- Mengoperasikan *band heater* hingga tercapai suhu pemanasan awal (150°C).
- Melanjutkan pemanasan hingga suhu variabel tercapai dengan kondisi *heater* terisolasi

- Mengamati tekanan dan suhu dalam reaktor *batch*.
- Jika terjadi *over pressure*, sistem didekompresi dengan membuka *valve* 14.
- Setelah waktu reaksi yang telah ditentukan reaktor didinginkan mendadak sampai temperatur sekitar untuk menghentikan reaksi.
- *Valve* 14 dibuka perlahan – lahan untuk menurunkan tekanan.
- Setelah tekanan atmosferik tercapai, reaktor dilepaskan dari rangkaian alat.
- Sampel diambil dari reaktor.
- Melakukan kembali langkah 1 sampai 11 untuk variabel sampel dan suhu reaksi lainnya.

Halaman ini sengaja dikosongkan

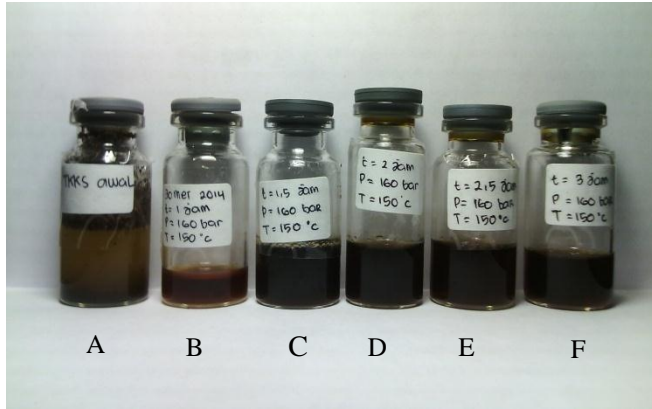
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) merupakan salah satu jenis lignoselulosa, yang memiliki komponen utama yang terdiri dari 46% selulosa, 17% hemiselulosa dan 23% lignin. Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) dapat didegradasi menjadi glukosa yang nantinya menjadi bahan baku pada pembuatan bioetanol. Salah satu cara degradasi Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) adalah dengan metode hidrotermal.

Campuran Tandan Kosong Kelapa Sawit dan air (12:1(w/w)) dilakukan dengan proses hidrotermal pada kondisi subkritis air yaitu tekanan 160 bar N₂, suhu operasi 150⁰C dan 175⁰C dan berbagai waktu hidrotermal (1-3 jam). Produk hasil hidrotermal berupa filtrat dan padatan. Sebelum dilakukan analisa filtrat dan padatannya dipisahkan dengan menggunakan centrifuge. Filtrat dianalisa dengan reagen DNS untuk mendapatkan konsentrasi glukosa. Sedangkan untuk padatan dicuci, dikeringkan, dan dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui perubahan morfologi dan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui perubahan kristalinitas.

Produk hasil hidrotermal berupa liquid pada suhu 150°C , tekanan 160 bar dan waktu reaksi yang telah ditentukan ditampilkan dalam gambar 4.1. Dari gambar tersebut dapat dilihat perubahan warna liquid dari hasil proses hidrotermal. Gambar A menunjukkan Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) murni. Gambar B menunjukkan hasil hidrotermal dengan waktu reaksi 1 jam, warna liquid yang didapatkan lebih terang karena konsentrasi glukosa yang di dapatkan masih rendah yaitu sebesar 0,1875 mg/ml. Gambar C dengan waktu reaksi selama 1,5 jam liquid yang dihasilkan lebih gelap dibandingkan dengan waktu reaksi selama 1 jam, hal ini menunjukkan glukosa yang di dapatkan lebih besar yaitu 0,4060 mg/ml. Gambar D dengan waktu reaksi 2 jam, liquid yang dihasilkan lebih terang dibandingkan dengan waktu reaksi sebelumnya karena konsentrasi glukosa yang didapatkan lebih rendah yaitu sebesar 0,2926 mg/ml. Gambar E dengan waktu reaksi selama 2,5 jam, liquid yang dihasilkan lebih terang dibandingkan dengan waktu reaksi sebelumnya, konsentrasi glukosa yang didapatkan lebih rendah yaitu 0,2180 mg/ml. Gambar F dengan waktu reaksi 3 jam, liquid yang dihasilkan lebih gelap dibandingkan dengan waktu reaksi sebelumnya, hal ini menunjukkan konsentrasi glukosa yang di dapatkan mengalami kenaikan, yaitu 0,2684 mg/ml.



Gambar 4.1 Hasil liquid hidrotermal pada suhu 150⁰C, tekanan 160 bar dan waktu reaksi 1-3 jam

Pada produk hasil hidrotermal suhu 175⁰C, tekanan 160 bar dan waktu reaksi 1-3 jam ditunjukkan pada gambar 4.2. Dari gambar tersebut dapat dilihat perubahan warna liquid yang dihasilkan dari proses hidrotermal ini. Gambar A menunjukkan TKKS murni. Gambar B hasil hidrotermal dengan waktu reaksi selama 1 jam, warna liquid yang di dapatkan gelap, konsentrasi glukosa yang di dapatkan sebesar 0,4717 mg/ml. Gambar C dengan waktu reaksi 1,5 jam, warna liquid yang di dapatkan lebih terang dibandingkan waktu reaksi sebelumnya Karena konsentrasi glukosa yang di dapatkan lebih rendah yaitu 0,3603 mg/ml. Gambar D dengan waktu reaksi selama 2 jam, warna liquid semakin terang dari waktu reaksi sebelumnya, karena konsentrasi glukosa yang di

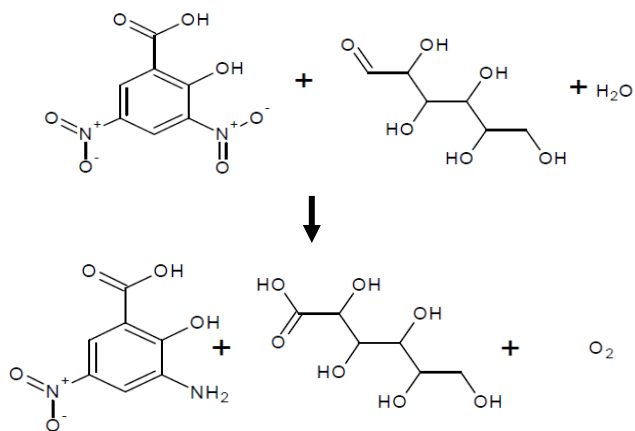
dapatkan lebih rendah, yaitu 0,2505 mg/ml. Gambar E dengan waktu reaksi selama 2,5 jam, warna liquid lebih terang daripada waktu reaksi sebelumnya, hal ini menunjukkan konsentrasi glukosa yang di dapatkan lebih rendah yaitu sebesar 0,2174 mg/ml. Gambar F dengan waktu reaksi 3 jam, warna liquid hampir sama dengan waktu reaksi sebelumnya karena konsentrasi glukosa yang di dapatkan tidak mengalami banyak kenaikan, yaitu 0,2198 mg/ml.



Gambar 4.2 hasil liquid pada proses hidrotermal dengan suhu 175⁰C, Tekanan 160 bar dan waktu reaksi 1-3 jam

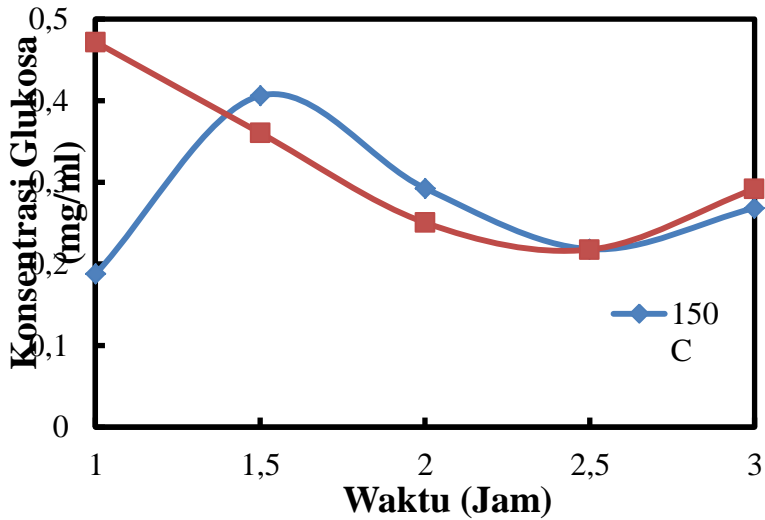
Liquid yang dihasilkan dari proses hidrotermal dianalisa dengan reagen DNS. Metode analisa dengan reagen DNS digunakan untuk mengestimasi konsentrasi dari gula reduksi, dimana gula reduksi yang digunakan yaitu jenis glukosa. Gula

reduksi merupakan salah satu larutan yang mengandung gugus aldehid atau keton. Gugus aldehid dari glukosa mengubah DNS menjadi 3-amino-nitrosalicylic acid. Jumlah 3-amino-nitrosalicylic acid sebanding dengan jumlah glukosa. Air digunakan sebagai reaktan dan gas oksigen dilepaskan selama reaksi. Gambar 4.5 menunjukkan reaksi kimia yang terjadi selama analisa dengan reagen DNS (Rilwan, 2009)



Gambar 4.5 reaksi glukosa dengan DNS

Dari hasil analisa DNS didapatkan grafik hubungan waktu vs konsentrasi glukosa dengan pengaruh suhu.



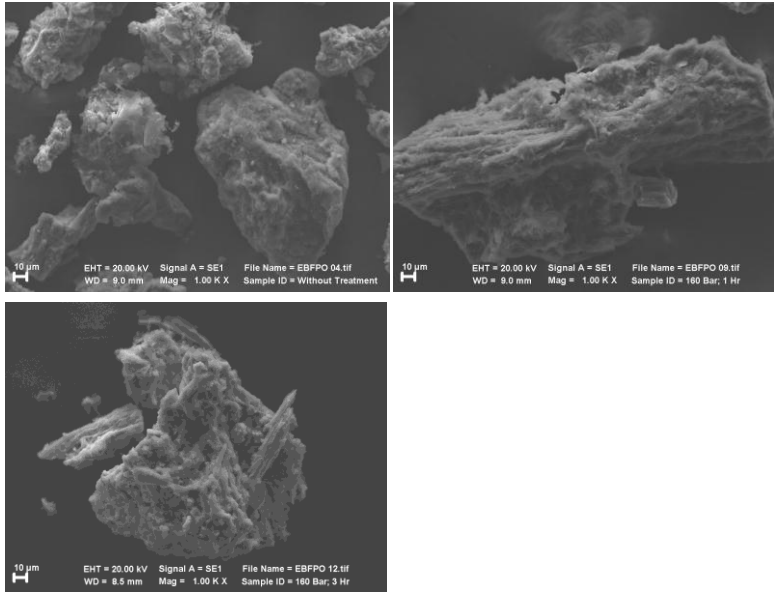
Gambar 4.5 grafik hasil analisa DNS untuk proses hidrotermal

Dari grafik 4.5, terlihat menunjukkan bahwa konsentrasi glukosa mengalami kenaikan pada waktu hidrotermal 1 ke 1,5 jam. Hal ini dikarenakan TKKS merupakan biomassa yang mengandung lignin, hemiselulosa, dan selulosa sehingga proses degradasi TKKS terjadi pada bagian lignin terlebih dahulu. Lignin mempunyai struktur yang kompleks dan berat molekul tinggi sehingga perlu dilakukan pemanasan untuk dapat merusak strukturnya (delignifikasi). Setelah lignin rusak maka ion dari disosiasi air dapat masuk dan menyerang bagian hemiselulosa sehingga dapat menghasilkan glukosa. Penurunan konsentrasi glukosa pada waktu hidrotermal 1,5 jam ke 2,5 jam terjadi

dimungkinkan karena glukosa telah terdegradasi lanjut menjadi produk lainnya (*erythrose*, *1,6-anhydroglucose*, *5-HMF* (*hydroxymethyl furaldehyde*), *glycolaldehyde*, *glyceraldehydes*, *dihydroxyacetone*, *pyrufaldehyde*). Namun konsentrasi glukosa kembali mengalami kenaikan pada waktu hidrotermal 2,5 jam ke 3 jam. Kenaikan konsentrasi glukosa terjadi kembali karena setelah hemiselulosa terdegradasi maka ion dari disosiasi air akan menyerang struktur rantai dari selulosa sehingga dapat menghasilkan glukosa dengan konsentrasi yang lebih tinggi. Berbeda dengan konsentrasi glukosa yang didapatkan pada suhu 175⁰C, pada waktu reaksi 1 jam konsentrasi glukosa yang didapatkan cukup tinggi, hal ini dikarenakan struktur lignin telah mengalami kerusakan akibat adanya pemanasan (*delignifikasi*). Setelah lignin rusak maka ion dari disosiasi air dapat masuk dan menyerang bagian hemiselulosa sehingga dapat menghasilkan glukosa. Penurunan konsentrasi glukosa pada waktu hidrotermal 1 ke 2,5 jam terjadi dimungkinkan karena glukosa telah terdegradasi lanjut menjadi produk lainnya (*erythrose*, *1,6-anhydroglucose*, *5-HMF* (*hydroxymethyl furaldehyde*), *glycolaldehyde*, *glyceraldehydes*, *dihydroxyacetone*, *pyrufaldehyde*). Namun pada waktu hidrotermal 2,5 ke 3 jam konsentrasi glukosa yang didapatkan mengalami kenaikan, hal ini dikarenakan hemiselulosa telah terdegradasi maka ion dari

disosiasi air akan menyerang struktur rantai dari selulosa sehingga dapat menghasilkan glukosa dengan konsentrasi yang lebih tinggi. Selain itu konsentrasi glukosa yang didapatkan pada metode hidrotermal juga dapat dipengaruhi oleh *heating rate*. Pada suhu 125-155⁰C pengaruh heating rate dapat terjadi namun tidak signifikan karena suhu hidrotermal masih rendah sehingga konsentrasi glukosa hanya dipengaruhi oleh waktu hidrotermal.

Padatan yang tidak terdegradasi di analisa dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Analisa SEM bertujuan untuk mengetahui perubahan struktur yang terjadi pada Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) setelah proses hidrotermal. Hasil analisa dengan SEM pada TKKS tanpa treatment ditunjukkan oleh gambar 4.3 (a), pada hidrotermal setelah 1 jam dengan tekanan 160 bar dan suhu 150⁰C ditunjukkan pada gambar 4.3 (b), sedangkan pada proses hidrotermal setelah 3 jam dengan tekanan 160 bar dan suhu 150⁰C ditunjukkan pada gambar 4.3 (c).

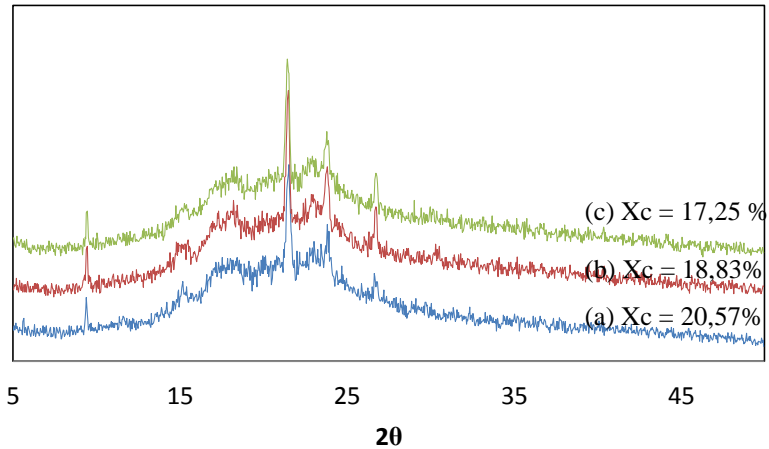


Gambar 4.3 gambar analisa SEM dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) dengan pembesaran 1000x : (a) TKKS murni, (b) setelah hidrotermal 1 jam 160 bar, (c) setelah hidrotermal 3 jam 160 bar, suhu 150⁰C

Gambar SEM dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) tanpa treatment (gambar 4.3 (a)) menunjukkan bahwa struktur permukaan lebih halus, belum terlihat adanya kerusakan pada strukturnya. Sedangkan pada gambar 4.3(b) struktur permukaan dari TKKS mulai terlihat lebih kasar menunjukkan bahwa TKKS mulai terdegradasi akibat adanya pemanasan dan tekanan yang

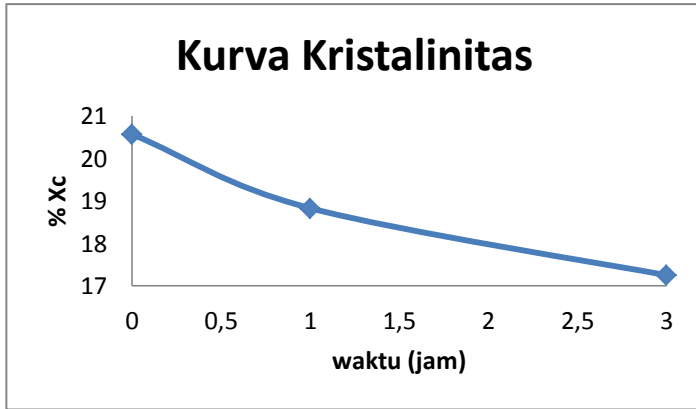
tinggi sehingga mulai terbentuk glukosa. Hal ini dibuktikan dengan gambar 4.3(C) struktur permukaan TKKS lebih kasar dan rusak akibat adanya pemanasan dan tekanan yang tinggi dan waktu reaksi yang lebih lama sehingga glukosa yang terbentuk semakin meningkat, hal ini dibuktikan dari analisa DNS yang menunjukkan konsentrasi glukosa pada waktu reaksi 3 jam lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi glukosa pada waktu reaksi 1 jam.

Selain analisa SEM, padatan dari hasil hidrotermal dianalisa menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). XRD merupakan salah satu metode karakterisasi material yang paling sering digunakan untuk mengidentifikasi fase kristalin serta untuk mendapatkan ukuran partikel. Sampel yang dianalisa akan menyerap sinar X berupa gelombang elektromagnetik yang akan memisahkan atom-atom yang terdapat pada sampel. Pemisahan atom tersebut akan menghasilkan lintasan sinar X yang berbeda-beda. Pembacaan beda lintasan ini menunjukkan jumlah kristalin yang terdapat di dalam sampel.



Gambar 4.4 Grafik XRD (a) TKKS murni, (b) untuk hidrotermal selama 1 jam, (c) untuk hidrotermal selama 3 jam dengan suhu 150°C dan tekanan 160 bar

Dari grafik XRD didapatkan kristalinitas TKKS murni sebesar 20,57% setelah proses hidrotermal selama 1 jam dengan suhu 150°C dan tekanan 160 bar memiliki kristalinitas 18,83% dan pada proses hidrotermal selama 3 jam dengan suhu yang sama dan tekanan yang sama di dapatkan kristalinitas sebesar 17,25%.



Gambar 4.5 grafik hubungan antara derajat kristalinitas terhadap waktu hidrotermal

Dari grafik diatas menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi hidrotermal kristalinitas mengalami penurunan, hal ini disebabkan perubahan daerah kristalin menjadi daerah amorf. Hal ini menunjukkan bahwa rantai lignoselulos telah terdegradasi.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

1. Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan glukosa.
2. Kristalinitas Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) setelah proses hidrotermal mengalami penurunan. Dimana TKKS murni kristalinitasnya sebesar 20,57%, sedangkan dari proses hidrotermal dengan tekanan 16 MPa dan temperature 150⁰C selama 1 jam di dapatkan kristalinitas sebesar 18,83% dan selama 3 jam sebesar 17,25%.
3. Pada proses hidrotermal di dapatkan glukosa terbaik pada suhu 175⁰C tekanan 16 MPa dengan waktu reaksi 1jam sebesar 0,47 mg/ml.

V.2 Saran

1. Perlu adanya variasi tekanan guna mengetahui konsentrasi glukosa yang di dapat.
2. Perlu dilakukan adanya pretreatment pada Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) sebelum dilakukan proses hidrotermal agar di dapatkan konsentrasi glukosa semakin tinggi

DAFTAR PUSTAKA

- Adewuyi Yusuf G. 2001. “*Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications.*” Ind. Eng. Chem. Res, 40, 4681-4715
- Arai, K, . 2002. “*Supercritical Fluid Molecular Interaction, Physical Properties and New Application.*” Springer, Berlin.
- Bramanta Herdy M. Yusuf N. 2010. “*Degradasi Selulosa Menjadi Oligosakarida Dengan Metode Hidrothermal*”. Thesis Teknik Kimia ITS, Surabaya.
- Cintas Pedro dan Jean Louis Luche. 1991. “*The Sonochemical Approach.*” Departamento de Quimica Organica.
- Gogate Parag R. 2002. “*Cavitation: an Auxilary Technique in Wastewater Treatment Schemes.*”Advences in Environmental Research 6 335-358.
- Kruse A., E. Dinjus. 2007. “*Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant Properties and Synthesis Reactions.*” Journal of Supercritical Fluids, Vol. 39, 362-380.
- Kumar Sandeep, Rajesh Gupta, Y.Y. Lee, Ram B. Gupta. 2010. “*Cellulose Pretreatment in Subcrutucal Water: Effect of Temperature on Molecular Structure and Enzymatic Reactivity.*” Bioresource Technology 101, 1337-1347
- Minowa T., F. Zhen, T. Ogi. 1988. “*Cellulose Decomposition in Hot-compressed Water With Alkali or Nickel Catalyst.*” Journal of Supercritical Fluids 13, 253-259.
- Okita Yusuke, Tsuguyuki Saito, and Akira Isogai. 2010. “*Entire Surface Oxidation of Various Cellulose Microfibrils by TEMPO-Mediated Oxidation.*” Biomacromolecules, Vol. 11, No. 6.
- Pinjari, Pandit.. 2010. “*Cavitation Milling of Natural Cellulose to Nanofibrils.*” Journal of Ultrasonics Nanochemistry, Vol. 17, 845-852.

- Reid, M. . 1987. *“Supercritical Fluid Properties.”* London: Dordirect.
- Rogalinski T., K. Liu, T. Albrecht, G. Brunner. 2007. *“Hydrolysis Kinetics of Biopolymers in Subcritical Water.”* Journal of Supercritical Fluids 46, 335-341.
- Sakaki T., M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, N. Hayashi. 1996. *“Reaction Model of Cellulose Decomposition in Near-critical Water and Fermentation of Products.”* Bioresource Technology 58, 197-202.
- Sasaki M., B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda., T. Adschiri, K. Arai. 1998. *“Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water.”* Journal of Supercritical Fluids 13, 261-268.
- Sasaki,dkk. 2004. *“Kinetics of Cellulose Conversion at 25 MPa in Sub- and Supercritical Water.”* AIChE Journal Vol. 50, No.1.
- S. Chiesa dan E.Gnansounou.2014. *“Use of empty fruit bunches from the oil palm for bioethanol production : A thorough comparison between dilute acid and dilute alkali pretreatment.”* Bioresource Technology 159 : 355-364
- Smith. J.M. 1996. *“Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 5th edition”*. New York: McGraw Hill.
- Suslick Kenneth S. 1994. *“The Chemistry of Ultrasound.”* Encyclopedia Britannica: Chicago, pp 138-155
- Tye ying ying,dkk. 2014. *“the effect of various pretreatment methods on oil palm empty fruit bunch (EFB) and kenaf core fibers for sugar production.”* Procedia Environmental Sciences 20: 328-335.
- Underwood, A.L. 2001. *“Analisa Kimia Kuantitatif.”* Jakarta: PT. Gramedia Pustaka Utama.
- Xiang Qian, Y.Y Lee, Par O. Pettersson, dan Robert W. Torgen. 2003. *“Heterogenous Aspect of Acid Hydrolysis of α -Cellulose.”* Applied Biochemistry and Biotechnology Vol. 105-108.

- Yan Zhao, Wen-Jing Lu, Hong-Tao Wang. 2009. “*Supercritical Hydrolysis of Cellulose for Oligosaccharide Production in Combined Technology.*” *Chemical Engineering Journal* 150, 411-417.
- Yu Yun, Hongwei Wu. 2010. “*Significant Differences in the Hydrolysis Behaviour of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water.*” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 3902-3909.

BIODATA PENULIS



Nurina Rahma Nydia

Penulis dilahirkan di Gresik pada tanggal 15 September 1989, merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal diantaranya SD Muhammadiyah 1 Gresik, SMPN 2 Gresik, SMA Muhammadiyah 1 Gresik, S1 Teknik Kimia FTI-ITS. Selama kuliah penulis aktif di organisasi Himpunan Teknik Kimia FTI ITS

(Himatekk FTI ITS), dan mengikuti beberapa pelatihan yang diadakan oleh ITS. Penulis pernah melaksanakan kerja praktek di Pabrik gula Kreet Malang, Jawa timur

Email: rinna.rinaa@gmail.com

Halaman ini sengaja dikosongkan

APPENDIKS

Analisa DNS

1. Pembuatan reagen DNS :
 - a. Membuat Larutan DNS dengan menambahkan 1 gram DNS dalam 50 ml aquadest.
 - b. Membuat larutan NaOH dengan menambahkan 1,6 gram NaOH dalam 15 ml aquadest.
 - c. Mencampurkan larutan DNS dan larutan NaOH hingga homogen dengan memanaskan dalam Waterbath pada suhu 45^oC.
 - d. Menambahkan 30 gram potassium sodium tartrate dan menambahkan aquadest hingga 100 ml.

2. Proses pengenceran larutan standart glukosa :
 - a. Membuat larutan induk konsentrasi 1 mg/ml dengan menimbang glukosa sebanyak 50 mg kemudian menambahkan air hingga 50 ml.
 - b. Melakukan pengenceran dengan konsentrasi 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,2; 0,25; 0,3 mg/ml dalam 10 ml.

Missal, membuat konsentrasi 0,10 mg/ml

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$1\text{mg/ml} \times V_1 = 0,10\text{ mg/ml} \times 10\text{ ml}$$
$$V_1 = 1\text{ ml}$$

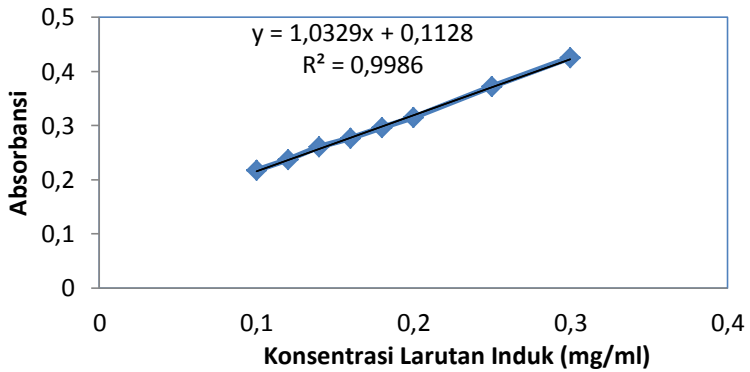
Jadi,larutan 0,10 mg/ml dibuat dengan mengambil larutan induk sebanyak 1ml dan menambahkan aquadest hingga 10 ml.
 - c. Melakukan pengenceran konsentrasi lainnya dengan cara yang sama.

3. Membuat kurva kalibrasi :
 - a. Menyiapkan larutan standart glukosa dengan konsentrasi 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20; 0,25; 0,30 mg/ml.
 - b. Mengambil larutan standart sebanyak 1ml dan memasukkan ke dalam tabung reaksi.
 - c. Menambahkan 3 ml reagen DNS.
 - d. Memanaskan pada suhu 100⁰C selama 10 menit, kemudian mendinginkan dalam air es secara mendadak untuk menghentikan reaksi.
 - e. Menambahkan 2 ml aquadest.
 - f. Membaca absorbansinya dengan panjang gelombang 502 nm pada masing-masing konsentrasi.
 - g. Membuat kurva kalibrasi konsentrasi vs absorbansi sehingga di dapatkan persamaan garis linearnya.
 - h. Persamaan garis linearnya digunakan untuk menentukan konsentrasi glukosa pada sampel.

Contoh :

Tabel A.1. Nilai absorbansi pada berbagai konsentrasi

Konsentrasi (mg/ml)	Absoransi 1	Absoransi 2	Absoransi rata-rata
0,1	0,216	0,22	0,218
0,12	0,241	0,233	0,237
0,14	0,263	0,258	0,2605
0,16	0,278	0,275	0,2765
0,18	0,298	0,294	0,296
0,2	0,319	0,311	0,315
0,25	0,369	0,375	0,372
0,3	0,428	0,422	0,425



Gambar A.1 kurva kalibrasi standart glukosa

Tabel A.2 Contoh hasil perhitungan konsentrasi glukosa pada suhu 150°C dan tekanan 160 bar

Waktu (jam)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi rata-rata	Konsentrasi (mg/ml)
1	0,308	0,303	0,3055	0,1875
1,5	0,567	0,495	0,531	0,4060
2	0,416	0,412	0,414	0,2926
2,5	0,336	0,338	0,337	0,2180
3	0,398	0,38	0,389	0,2684

Contoh perhitungan :

Persamaan garis linear :

$$Y = 1,032x + 0,112$$

Absorbansi rata-rata pada waktu 1 jam = 0,3055, maka :

$$0,3055 = 1,032x + 0,112$$

$$0,3055 - 0,112 = 1,032x$$

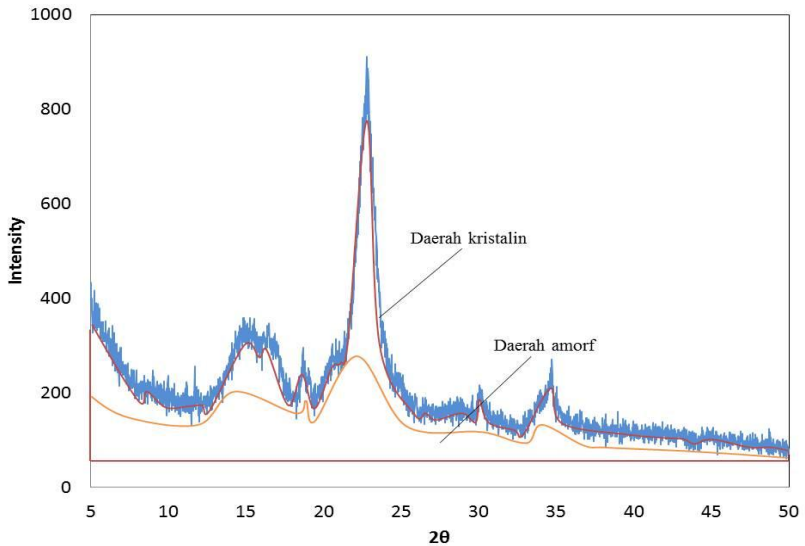
$$x = 0,1875 \text{ mg/ml}$$

Tabel A.3. Hasil perhitungan konsentrasi glukosa pada suhu 175⁰C dan Tekanan 160 bar

Waktu (jam)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi rata-rata	Konsentrasi (mg/ml)
1	0,942	0,824	0,883	0,4717
1,5	0,723	0,625	0,674	0,3603
2	0,477	0,459	0,468	0,2505
2,5	0,402	0,41	0,406	0,2174
3	0,535	0,556	0,5455	0,2198

Analisa XRD

Contoh penentuan derajat kristalinitas untuk hidrotermal



Gambar A.2 Penentuan derajat kristalinitas

$$\% \text{Kristalinitas} = (\text{Luasan kristal} / \text{Luasan total}) \times 100\%$$