

KINETIKA REAKSI HIDROLISIS SELULOSA TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT MENGGUNAKAN ASAM SULFAT ENCIER

DILUTE ACID HYDROLYSIS KINETIC OF EMPTY FRUIT BUNCH CELLULOSE

Meta Rivani, Tjahjono Herawan, Nasrullah¹, dan Harimurti Buntaran¹

Abstrak Tandan kosong kelapa sawit (TKS) merupakan limbah lignoselulosa dari pabrik kelapa sawit. Jumlah limbah TKS sangat besar sehingga perlu dilakukan pemanfaatan agar nilainya bertambah. TKS dapat dikonversikan menjadi gula reduksi yaitu glukosa dan xilosa, dengan cara hidrolisis menggunakan asam encer. Pada tulisan ini dibahas kinetika reaksi hidrolisis asam encer pada selulosa TKS dan perubahan morfologi selulosa selama proses hidrolisis berlangsung. Hidrolisis dilakukan dengan mencampurkan selulosa TKS dengan 0 (kontrol); 0,5; 1; 1,5 dan 2% (v/v) larutan asam sulfat pada suhu 120-130°C dan 2-2,3 bar selama 5 jam, dimana interval pengambilan sampel tiap jam. Data konsentrasi produk gula reduksi digunakan untuk menghitung laju reaksi hidrolisis (k_1), laju reaksi dekomposisi (k_2) dan faktor rasio pengali (α). Perhitungan nilai k_1 , k_2 dan α dilakukan dengan metode iterasi Gauss Newton dengan piranti statistika SAS/STAT®9.0. Perubahan morfologi selulosa selama proses hidrolisis diamati dari hasil foto SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Hasil percobaan menunjukkan bahwa nilai laju reaksi hidrolisis (k_1) lebih besar daripada nilai laju reaksi dekomposisi (k_2) pada semua variasi konsentrasi asam sulfat. Peningkatan nilai k_1 dan k_2 disebabkan peningkatan konsentrasi asam. Hidrolisis

selulosa TKS dengan asam sulfat encer 0,5% menghasilkan perolehan tertinggi (70 g gula reduksi. g^{-1} selulosa TKS) dan konsentrasi gula reduksi tertinggi (35,67 gl^{-1}) dengan nilai k_1 0,0348 $menit^{-1}$, k_2 0,0001 $menit^{-1}$ dan α 0,6434. Nilai k_1 dan k_2 ini lebih rendah dibandingkan nilai k_1 dan k_2 pada hidrolisis menggunakan konsentrasi asam lain namun gula reduksi lebih stabil dari resiko dekomposisi karena asam berlebih. Jika diamati pada residu hidrolisis, hasil foto SEM menunjukkan permukaan residu selulosa TKS lebih halus, mikrofibril terpisah-pisah, diameter 10-40 μm , dan mengeras ketika kering.

Kata kunci : tandan kosong sawit, hidrolisis, asam encer, kinetika reaksi, morfologi

Abstract Oil palm empty fruit bunch (OPEFB) is a lignocellulosic waste from palm oil mill. Quantity of OPEFB waste is extremely huge so that is forced to be utilized in order to convey its value. OPEFB is able to be converted into reducing sugar, namely glucose and xylose, by using diluted acid hydrolysis process. This paper describes about reaction kinetic of diluted acid hydrolysis on OPEFB cellulose and morphological alteration of cellulose during hydrolysis process. Hydrolysis was conducted by merge OPEFB cellulose on 0 (control); 0.5; 1; 1.5 and 2% (v/v) sulfuric acid solution at 120-130°C and 2-2.3 bar for five hours, which sampling in every hour. Reducing sugar concentration data were used to calculate hydrolysis rate (k_1), decomposition rate (k_2) and mutiple factor (α). Computation of k_1 , k_2 , and α was applied by Gauss Newtonian itteration in SAS/STAT® 9.0 software. The result of the study shows

Penulis yang tidak disertai dengan catatan kaki instansi adalah peneliti pada Pusat Penelitian Kelapa Sawit

Meta Rivani (✉)
Pusat Penelitian Kelapa Sawit
Jl. Brigjen Katamso No. 51 Medan, Indonesia
Email: meta_rivani@yahoo.com

¹Jurusan Budidaya pertanian, fakultas pertanian, Universitas Gadjah Mada

that hydrolysis rate (k_1) is higher than decomposition rate (k_2) for those various sulfuric acid concentration. An increasing of k_1 and k_2 is caused by higher acid concentration. Hydrolysis of OPEFB cellulose in 0.5% dilute sulfuric acid produced a peak of yield (70 g reducing sugar. g^{-1} EFB cellulose) and reducing sugar concentration (35.67 gl^{-1}) with k_1 $0.0348 \text{ menit}^{-1}$, k_2 $0.0001 \text{ menit}^{-1}$ and α 0.6434. The value k_1 and k_2 are lower among others acid concentration but reducing sugar is more stable from decomposition risk caused by excess acid. If it is observed at hydrolysis residue, imaging result of SEM displays smooth EFB cellulose surface, single separated microfibril, 10-40 μm diameter and rigorous when dry.

Keywords : Oil palm empty fruit bunch, hydrolysis, dilute acid, reaction kinetic, morphology

PENDAHULUAN

Pemanfaatan limbah lignoselulosa memiliki ketertarikan karena kuantitasnya besar dan kontinu. Salah satu jenis limbah lignoselulosa adalah tandan kosong sawit (TKS). TKS merupakan limbah terbesar yang dihasilkan oleh pabrik kelapa sawit, yaitu sekitar 6-7 ton TKS/jam. Namun, limbah TKS diprediksi akan terus meningkat seiring dengan peningkatan jumlah pabrik kelapa sawit di Indonesia. Oleh karena itu, TKS harus dimanfaatkan menjadi produk lain, misalnya bahan kimia glukosa dan xilosa (gula reduksi) agar tidak menambah biaya penanganan limbah sekaligus menghasilkan produk bernilai.

Sama seperti lignoselulosa lain, gula reduksi dari TKS diperoleh dengan cara menghidrolisis selulosa dan hemiselulosa. Selulosa adalah susunan linier monomer glukosa yang dihubungkan dengan ikatan β -1,4 glikosida sedangkan hemiselulosa ialah polimer bercabang yang masing-masing monomernya (xilan) dihubungkan dengan ikatan β -1,4 xilopiranosa. Hidrolisis adalah pemutusan ikatan glikosida dan xilopiranosa menjadi monomer gula reduksi. Hidrolisis selulosa dilakukan dengan berbagai metode, seperti penggunaan asam (Karimi *et al.*, 2006 ; Taherzadeh *et al.*, 2007; Chin *et al.*, 2013), amonia (Kim *et al.*, 2005), campuran air panas dengan asam encer (Kim *et al.*, 2012), pada tekanan tinggi (Liu *et al.*, 2005; Shamsudin *et al.*, 2012) dan enzim selulase (Taherzadeh *et al.*, 2007).

Hidrolisis selulosa dengan menggunakan asam encer telah banyak diaplikasikan. Menurut Hamelinck *et al.* (2005) dan Taherzadeh *et al.* (2007), hidrolisis selulosa dengan asam encer memiliki keunggulan proses, yaitu lebih efisien dimana suhu dan tekanan relatif tidak tinggi serta lebih efektif karena durasi proses hidrolisis singkat. Rahman *et al.* (2007) dan Zhang *et al.* (2012) melakukan optimasi hidrolisis selulosa TKS menggunakan asam encer untuk mendapatkan xilosa.

Mekanisme reaksi hidrolisis selulosa sangat kompleks karena reaksi simultan terjadi. Pada reaksi hidrolisis, asam akan menghidrolisis selulosa dan hemiselulosa dengan kecepatan k_1 , kemudian jika konsentrasi asam berlebih maka reaksi akan berlanjut dengan kecepatan k_2 membentuk produk dekomposisi dari gula reduksi. Permodelan kinetika kedua laju reaksi (hidrolisis dan dekomposisi) dapat dilihat pada Persamaan Seaman (1).

$$M = P_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \dots$$

Kinetika reaksi tersebut disempurnakan oleh Garrote *et al.* (2001), Bustos *et al.* (2003) dan Xiang *et al.* (2004) dengan menambahkan faktor alfa (α). Faktor pengali tersebut merupakan rasio antara monomer terhadap polimer. Nilai alfa berbeda sesuai dengan kondisi reaksi hidrolisis (Persamaan 2).

$$M = \alpha \cdot P_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \dots (5)$$

Daftar notasi :

- M = Monomer gula reduksi (gl^{-1}) pada saat $t=t$
- P_0 = Substrat selulosa (gl^{-1}) pada saat $t=0$
- r_1 = Laju reaksi 1, laju hidrolisis ($\text{mol} \cdot \text{volume}^{-1} \cdot \text{jam}^{-1}$)
- r_2 = Laju reaksi 2, laju dekomposisi ($\text{mol} \cdot \text{volume}^{-1} \cdot \text{jam}^{-1}$)
- k_1 = Konstanta laju reaksi hidrolisis (jam^{-1} atau menit^{-1})
- k_2 = Konstanta laju reaksi dekomposisi (jam^{-1} atau menit^{-1})
- t = Lama reaksi hidrolisis (jam atau menit)
- α = Rasio pengali



BAHAN DAN METODE

Bahan baku

Bahan baku utama yang digunakan adalah TKS bebas lignin. Penghilangan lignin dari selulosa TKS dilakukan agar ukuran partikel menurun, kristalinitas menurun dan porositas meningkat sehingga penetrasi asam ke selulosa dapat berlangsung lebih efektif (Mosier *et al.*, 2005; Hendriks *et al.*, 2009). Bahan kimia yang digunakan adalah asam sulfat (Merck, Indonesia), reagen *dinitrosalicylic acid* atau DNS (Sigma Aldrich, USA) dan reagen untuk analisa komposisi selulosa seperti etanol, etanolamin, NaOH, kloroform dan toluene (Merck, Indonesia).

Metode hidrolisis

TKS kering bebas lignin dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang berisi larutan asam sulfat dengan konsentrasi 0% (kontrol) 0,5%; 1%; 1,5%; dan 2% v/v hingga diperoleh konsentrasi sample 50 gr⁻¹. Selulosa TKS dihidrolisis pada 120-130 °C dan 2-2,3 bar selama 5 jam. Pengambilan sampel dilakukan tiap jam. Sampel disaring kemudian filtrat diambil untuk analisa gula reduksi. Residu TKS dibilas dengan aquades hingga netral lalu dikeringkan.

Analisa sampel

Komposisi kimia TKS dianalisa menggunakan metode gravimetri yang merujuk pada standar SNI (SNI 14-0492-1990A untuk komposisi lignin, SNI 14-1303-1989A untuk komposisi holoselulosa, dan SNI 14-0444-1989A untuk komposisi α -selulosa). Analisa selulosa TKS dilakukan untuk mengetahui potensi gula reduksi berdasarkan komposisi xilan dan glukukan (Tabel 1).

Analisa gula reduksi menggunakan metode DNS. Sebanyak 1-2 ml sampel dimasukkan ke tabung

reaksi, ditambahkan 3 ml reagen DNS, kemudian dipanaskan selama 10-15 menit. Setelah dingin, absorbansi sampel dianalisa dengan menggunakan Spektrofotometer ultraviolet (Shimadzu 1700) pada 510 nm. Perolehan gula reduksi dihitung dengan Persamaan (3).

$$\text{Perolehan gula reduksi (\%)} = \frac{M \text{ (g/l)} (100)}{Po \text{ (g/l)}} \dots \dots (7)$$

Bahan baku selulosa TKS dan residu hidrolisis diamati secara visual dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) Bruker EVO MA10-Zeiss. Hal ini dilakukan untuk mengetahui perubahan dimensi dan permukaan selulosa TKS akibat penetrasi asam selama proses hidrolisis berlangsung.

Analisa kinetika reaksi

Perhitungan iterasi dilakukan pada Persamaan 2 dengan metode regresi non linier Gauss Newton untuk mendapatkan nilai konstanta laju reaksi hidrolisis (k_1), konstanta laju reaksi dekomposisi (k_2) dan rasio pengali (α). Iterasi dilakukan hingga diperoleh nilai k_1 , k_2 , dan α yang cocok dengan data percobaan. Pencocokan tersebut didasarkan pada deviasi simpangan terkecil antara data percobaan dengan data hasil perhitungan. Piranti statistika SAS/STAT® 9.0 (SAS Institute Inc, USA) digunakan untuk melakukan iterasi dan pencocokan kurva tersebut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh konsentrasi asam terhadap konsentrasi gula reduksi

Pada dasarnya, hidrolisis adalah proses degradasi mikrofibril selulosa menjadi monomernya dengan bantuan asam. Ketika penetrasi asam terjadi,

Tabel 1. Kandungan kimia selulosa TKS.
Table 1. Chemical composition of OPEFB cellulose.

Komponen	Komposisi (% pada basis kering)
Lignin	1,13
Ekstraktif	5,00
Holoselulosa	93,50
Hemiselulosa (xylan)	28,75
Alfa selulosa/selulosa (glukan)	64,75

hemiselulosa terhidrolisis lebih dulu, lalu asam menyerang ikatan glukosida selulosa bagian amorf. Jika asam berlebih maka hidrolisis dilanjutkan pada bagian kristalin dengan kecepatan hidrolisis yang menurun. Sisa asam cenderung mendegradasi produk gula reduksi karena sulit mendegradasi bagian kristalin (Hendriks *et al.*, 2009).

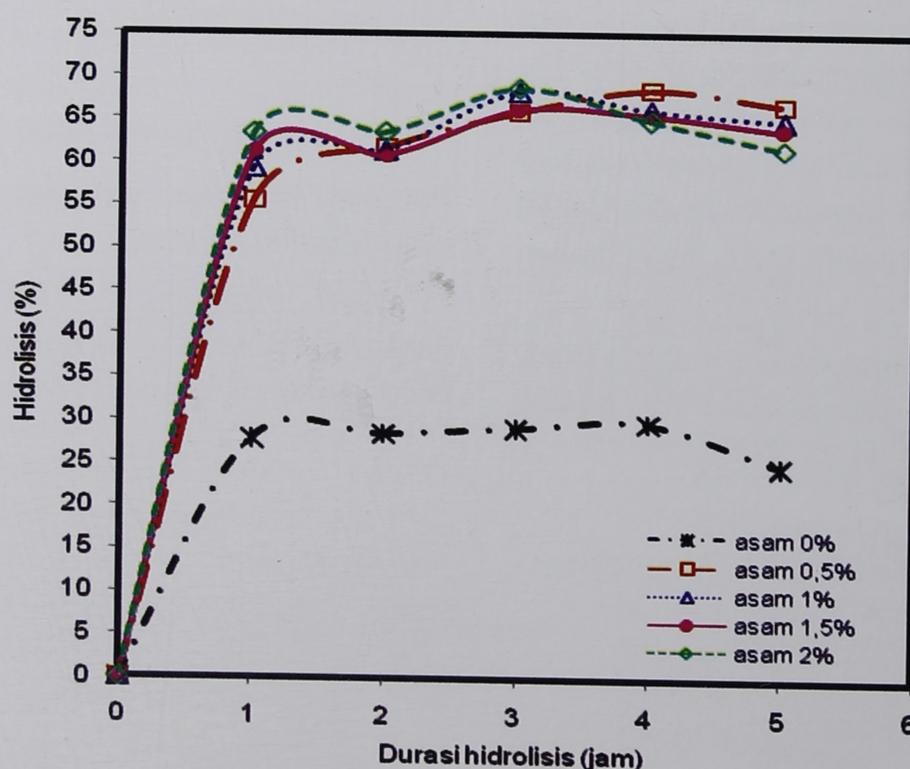
Teori tersebut dibuktikan oleh profil pembentukan gula reduksi selama lima jam hidrolisis (Gambar 1). Pada semua perlakuan konsentrasi asam (kecuali kontrol), konsentrasi gula reduksi meningkat signifikan pada awal hidrolisis hingga mencapai konsentrasi gula reduksi tertinggi kemudian menurun perlahan pada durasi hidrolisis yang lebih lama.

Pada variasi konsentrasi asam tinggi (lebih besar dari 1%), gula reduksi yang dihasilkan cenderung fluktuatif pada awal proses kemudian mencapai titik tertinggi konsentrasi pada jam ketiga hidrolisis lalu menurun hingga akhir proses. Meskipun memiliki profil yang sama, namun hidrolisis asam 2% menghasilkan konsentrasi gula reduksi ($35,57 \text{ gl}^{-1}$) dan rendemen ($70,95 \text{ g gula reduksi. g}^{-1} \text{ selulosa TKS}$) yang lebih tinggi dibandingkan dengan hidrolisis menggunakan asam 1 dan 1,5%. Akan tetapi, penurunan paling signifikan konsentrasi gula reduksi justru terjadi pada hidrolisis 2% yaitu sebesar 5% per jam dari konsentrasi tertinggi seperti terlihat pada Gambar 1.

Pada konsentrasi asam rendah (asam 0.5%), peningkatan konsentrasi gula reduksi meningkat secara bertahap tanpa fluktuasi hingga jam ke-4. Pada saat itu, konsentrasi gula reduksi mencapai $35,67 \text{ gl}^{-1}$ dan rendemen $71 \text{ g gula.g}^{-1} \text{ substrat}$. Nilai ini tertinggi diantara semua variasi konsentrasi hidrolisis asam. Selain itu, penurunan konsentrasi gula reduksi pada hidrolisis asam 0,5% tidak terlalu signifikan seperti hidrolisis asam 2%, dimana hanya sekitar 1,5% per jam dari puncak konsentrasi gula reduksi (Gambar 1).

Sisa asam encer tidak mampu menghidrolisis kristalin selulosa tapi mendegradasi gula reduksi. Hal ini diketahui dari konsentrasi gula reduksi yang menurun setelah mencapai titik optimum (Gambar 1). Jika potensi gula reduksi (sesuai dengan komposisi karbohidrat pada Tabel 1) adalah $42,06 \text{ gl}^{-1}$ dan rerata gula reduksi yang dihasilkan adalah 29 gl^{-1} maka dapat diasumsikan bahwa ada sekitar 13 gl^{-1} selulosa kristalin yang tidak dapat dihidrolisis oleh asam.

Penurunan konsentrasi gula reduksi juga dilaporkan oleh Chin *et al.* (2013) dimana konsentrasi gula reduksi turun sebesar 0,5-0,9% per jam jika durasi hidrolisis lebih lama dari 2 jam pada kondisi konsentrasi asam dan suhu yang sama. Sebaliknya pada konsentrasi asam dan durasi yang sama, suhu



Gambar 1. Profil pembentukan gula reduksi selama proses hidrolisis pada berbagai konsentrasi asam.

Figure 1. Profile of reducing sugar production during hydrolysis process at various acid concentration.



tinggi mempercepat produksi gula reduksi sebesar 10-15% per jam walaupun laju degradasinya akan semakin cepat pula.

Hidrolisis selulosa TKS tanpa asam (0%) juga dapat menghasilkan gula reduksi tetapi konsentrasi dan perolehannya dua kali lebih kecil dari penggunaan asam encer (Gambar 1). Hal ini menunjukkan bahwa hidrolisis dapat berlangsung pada suhu 120-130°C dan 2-2,3 bar tanpa menggunakan asam. Menurut Liu *et al.*, (2005), xilan dapat dihidrolisis dengan bantuan air pada kondisi suhu dan tekanan tinggi.

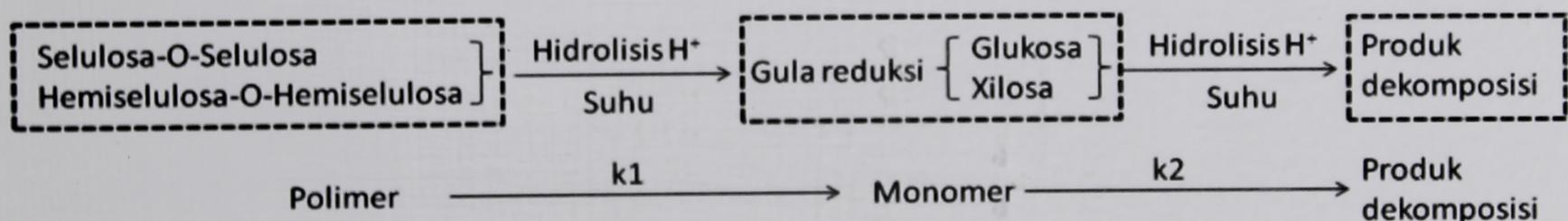
Kinetika reaksi hidrolisis selulosa TKS dengan asam sulfat encer

Mekanisme reaksi hidrolisis diawali dengan difusi H⁺ melalui mikrofibril selulosa. Kemudian, asam menyerang gugus OR selulosa (ikatan glikosida/xilopiranos) sehingga R lepas dan menyisakan gugus oksigen. Kemudian, kation H⁺ lain berikatan dengan gugus oksigen menghasilkan gula reduksi dengan laju reaksi k₁. Konsentrasi asam dan suhu reaksi tinggi akan menyebabkan gula reduksi terdekomposisi menjadi produk degradatif dengan laju reaksi k₂ (Gambar 2). Produk hasil dekomposisi seperti hidrosimetilfurfural, asam asetat, 1,6-anhidrat glukosa, dll (Aguilar *et al.*, 2002; Xiang *et al.*, 2004; Saleh *et al.*, 2012).

Pada hasil penelitian ini diperoleh nilai konstanta laju hidrolisis (k₁) meningkat pada konsentrasi asam yang lebih tinggi pada kondisi suhu dan tekanan yang sama (Tabel 2). Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak asam mendonorkan proton hidrogen maka semakin cepat ikatan glikosida dan xilopiranos terputus menjadi gula reduksi. Laju hidrolisis ini akan semakin melambat ketika seluruh bagian hemiselulosa dan amorf selulosa sudah terhidrolisis bahkan mulai terjadi reaksi dekomposisi gula. Pada saat itulah, dekomposisi gula menjadi produk lain (seperti furfural dan asam organik lainnya) mulai terbentuk (Xiang *et al.*, 2003).

Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa nilai k₁ lebih tinggi dari nilai k₂ (laju dekomposisi) namun kedua nilai meningkat dengan meningkatnya konsentrasi asam. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Karimi *et al.*, 2006; Saleh *et al.*, 2012; dan Kim *et al.*, 2012 yang mengatakan bahwa laju reaksi dan laju dekomposisi gula bergantung pada durasi hidrolisis, konsentrasi asam dan suhu.

Produk dekomposisi menghambat proses hidrolisis sehingga laju hidrolisis akan menurun dan menjadi inhibitor (Xiang *et al.*, 2004). Berdasarkan Tabel 2 dapat diketahui bahwa laju hidrolisis asam 0,5% dan 1% lebih lama daripada 1,5% namun laju



Gambar 2. Mekanisme reaksi hidrolisis selulosa dengan menggunakan asam encer.

Figure 2. Reaction mechanism of cellulose by using diluted acid.

Tabel 2. Konstanta kinetika hidrolisis selulosa TKS pada berbagai konsentrasi asam.

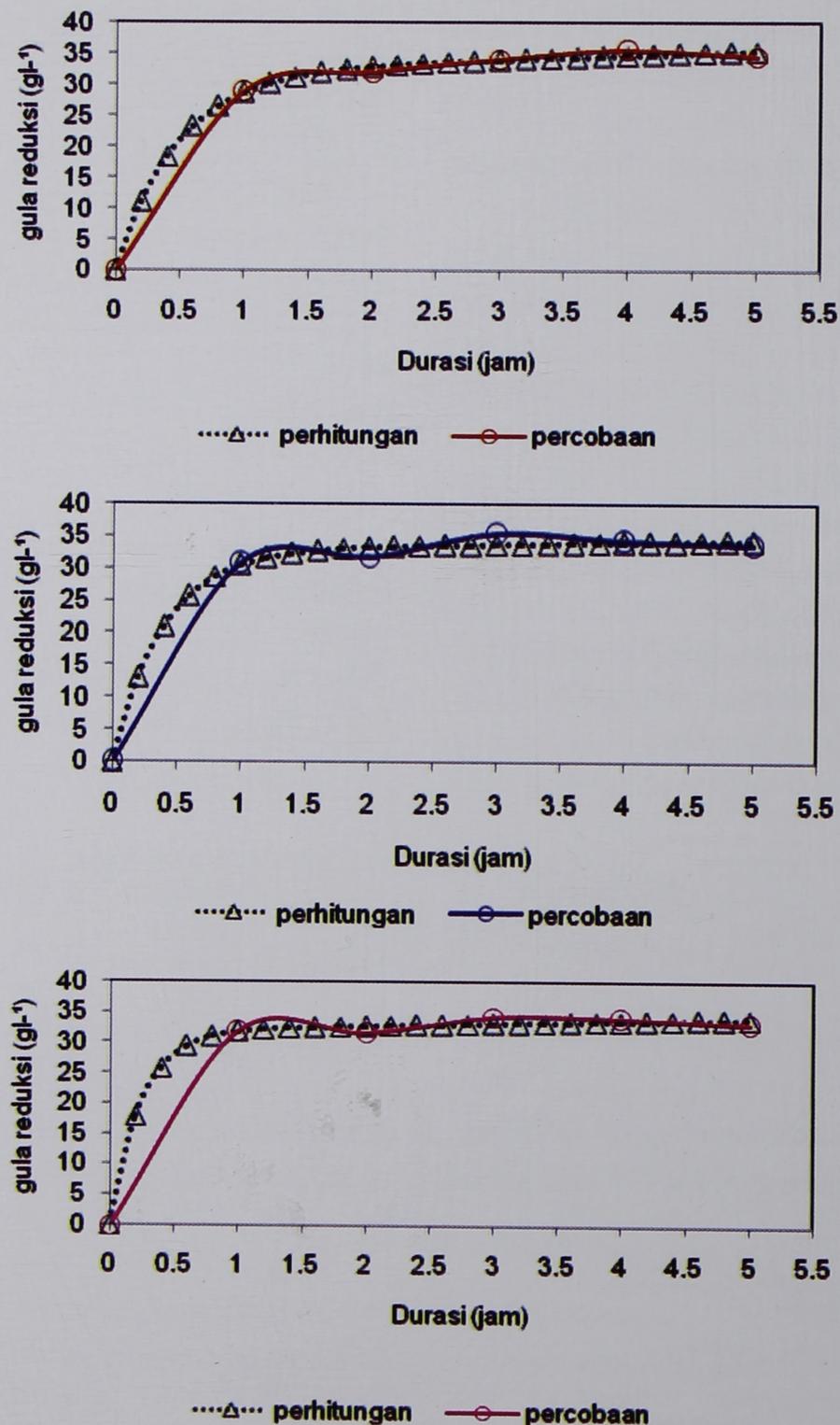
Table 2. Kinetic constanta of OPEFB cellulose hydrolysis at various acid concentration.

Asam (%v/v)	k ₁ (menit ⁻¹)	k ₂ (menit ⁻¹)	α	P-value
0,5	0,0348	0,0002	0,6434	0.0007
1	0,0418	0,0001	0,6598	0.0019
1,5	0,0676	0,0002	0,6366	0.0013

dekomposisi hidrolisis asam 1,5% lebih cepat dari asam 0,5% dan 1%. Untuk melihat lebih jelas profil kinetika reaksi tersebut maka dibuat pencocokan kurva percobaan dan hasil perhitungan.

Pencocokan kurva hasil percobaan dengan hasil perhitungan tersaji pada Gambar 3. Laju pembentukan gula reduksi lebih lambat pada hidrolisis yang menggunakan 0,5% asam namun laju dekomposisi

tidak signifikan sehingga profil gula reduksi lebih stabil hingga lima jam hidolisis (Gambar 3.A). Sebaliknya penggunaan 1,5% asam, laju pembentukan gula reduksi cepat pada awal hidrolisis tetapi gula reduksi lebih cepat terdekomposisi dibandingkan hidrolisis dengan 0,5% asam (Gambar 3.C). Hal ini dilihat dari profil gula yang sedikit menurun setelah tiga jam hidrolisis.



Gambar 3. Pencocokan kurva hasil percobaan dan perhitungan kinetika proses hidrolisis selulosa TKS dengan asam sulfat pada berbagai konsentrasi. (A) asam 0,5%; (B) asam 1%; (C) asam 1,5%.

Figure 3. Fitted curve of result experiment and kinetic calculation in hydrolysis OPEFB cellulose by different sulfuric acid concentration. (A) acid 0.5%; (B) acid 1%; and (C) acid 1,5%.



Perubahan morfologi selulosa selama proses hidrolisis

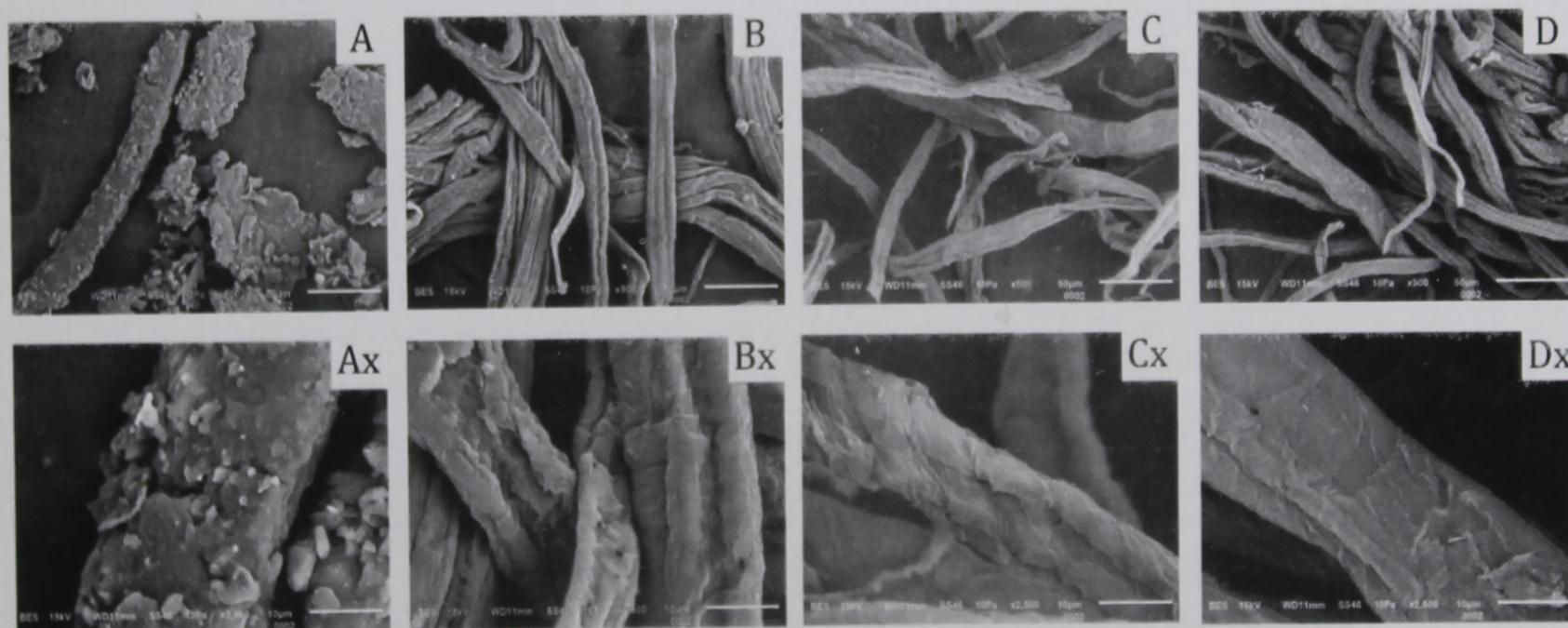
Ada banyak perubahan morfologi selulosa TKS selama proses hidrolisis (Gambar 4). Pada bahan baku TKS, morfologi makrofibril terlihat kasar, ada bulatan kecil (yang menunjukkan silika), berdiameter 180-200 μm , dan kaku (Gambar 4.A dan 4.Ax). Hal ini menunjukkan bahwa selulosa TKS mengandung lignin, ekstraktif dan silika yang menutupi mikrofibril. Setelah mengalami proses penghilangan lignin dan ekstraktif, permukaan selulosa TKS menjadi lebih halus, terdapat mikrofibril berhimpitan, berdiameter 50-180 μm , lebih lembut dari cacahan TKS (Gambar 4.B dan 4.Bx).

Selulosa yang telah dihidrolisis dengan asam sulfat 0,5% selama 4 jam dapat dilihat pada Gambar 4.C dengan perbesaran pada Gambar 4.Cx. Permukaan residu hidrolisis ini terlihat lebih semakin halus, sedikit mengkerut, mikrofibril terpisah-pisah, berdiameter makin kecil 10-40 μm , dan keras ketika kering. Hal ini sesuai dengan teori yang dikemukakan oleh Xiang *et al.*, (2004), Mosier *et al.*, (2005), dan Hendriks *et al.*, (2009) bahwa asam menghidrolisis selulosa dengan cara memutuskan ikatan makro dan mikrofibrilnya. Akan tetapi, ada kemungkinan ikatan

glukan yang terlepas akan berikatan kembali tapi tidak pada struktur ikatan awal, melainkan membentuk struktur ikatan yang lebih kompleks (Xiang *et al.*, 2003). Hal ini diindikasikan dengan adanya residu yang mengeras, seperti yang diperoleh pada penelitian ini.

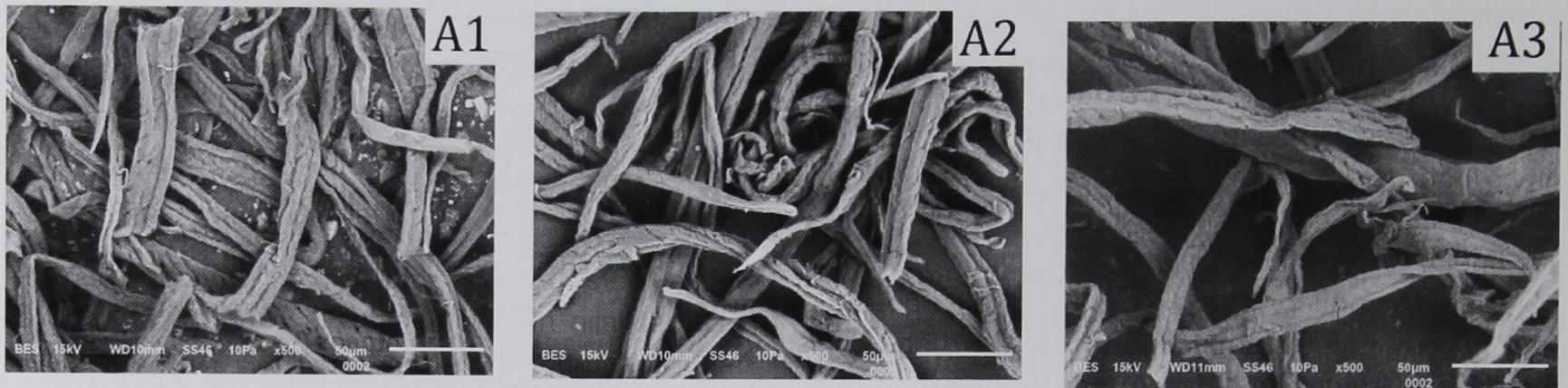
Tidak hanya asam, ikatan hidrogen pada selulosa juga dapat diubah atau diputuskan dengan suhu (Xiang *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2012). Hal ini dapat dibuktikan dengan visualisasi selulosa yang telah dihidrolisis tanpa asam pada suhu 120-130°C selama 5 jam (Gambar 4.D dan 4.Dx). Permukaan residu terlihat halus, mikrofibril tidak sempurna terpisah dan ukuran diameter lebih besar (40-100 μm) daripada penggunaan asam encer.

Perubahan morfologi selulosa terlihat cukup signifikan selama proses hidrolisis berlangsung (Gambar 5). Penggunaan asam sulfat encer 0,5% dapat mengubah struktur mikrofibril selulosa dari struktur yang berhimpit dan kasar menjadi mikrofibril yang terpisah-pisah (Gambar 5.A). Diameter mikrofibril mengecil yaitu dari 25-50 μm pada jam 1 hidrolisis menjadi 10-50 μm pada 2 jam hidrolisis dan 10-40 μm setelah 4 jam hidrolisis (Gambar 5.A1, 5.A2 dan 5.A3).



Gambar 4. Foto perubahan morfologi selulosa TKS. (A) Cacahan TKS kering; (B) Selulosa TKS; (C) Residu hidrolisis setelah penggunaan asam 0,5%; (D) Residu hidrolisis tanpa penggunaan asam. Notasi (X) menunjukkan perbesaran sampel 2500 kali (misal : AX adalah perbesaran foto A).

Figure 4. Photo of OPEFB cellulose morphological alteration. (A) dried chopped OPEFB; (B) OPEFB cellulose; (C) Hydrolysis residue after using acid 0.5%; (D) Hydrolysis residue without using acid. Notation (X) show sample magnification 2500 times (example : AX is magnification of photo A).



Gambar 5. Perubahan morfologi selulosa selama proses hidrolisis. (A1) Residu hidrolisis pada penggunaan asam 0,5% selama 1 jam; (A2) Residu hidrolisis pada penggunaan asam 0,5% selama 2 jam; dan (A3) Residu hidrolisis pada penggunaan asam 0,5% selama 4 jam.

Figure 5. Morphological change of cellulose during hydrolysis process. (A1) Hydrolysis residue by using 0.5% acid for 1 hour; (A2) Hydrolysis residue by using 0.5% acid for 2 hours; and (A3) Hydrolysis residue by using 0.5% acid for 4 hours.

Perubahan morfologi selulosa terlihat cukup signifikan selama proses hidrolisis berlangsung (Gambar 5). Pada Gambar 6.A1 terlihat perubahan struktur mikrofibril selulosa dari struktur yang berhimpit dan kasar menjadi mikrofibril yang terpisah-pisah. Hal ini menyebabkan diameter menjadi mengecil yaitu dari 25-50 μm pada jam 1 hidrolisis menjadi 10-50 μm pada 2 jam hidrolisis dan 10-40 μm setelah 4 jam hidrolisis (Gambar 5.A2 dan 5.A3).

Beberapa hasil dan pembahasan yang telah diuraikan maka diketahui bahwa kinetika reaksi hidrolisis selulosa TKS dipengaruhi oleh konsentrasi asam dan durasi proses pada suhu dan tekanan yang sama. Hidrolisis dengan menggunakan 0,5% asam sulfat memiliki laju hidrolisis yang lambat (Tabel 2) namun laju dekomposisi gula juga rendah. Hal ini dibuktikan dengan profil pembentukan gula reduksi yang relatif stabil selama proses (Gambar 1 dan 3a) dibandingkan konsentrasi gula lain. Pembuktian lain bahwa asam sulfat dapat menghidrolisis selulosa menjadi gula reduksi adalah perubahan morfologi selulosa seperti yang terlihat pada Gambar 4 dan 5. Perubahan morfologi tersebut menunjukkan bahwa penetrasi asam 0,5% dapat memutuskan ikatan selulosa. Hal ini diketahui dari perubahan diameter mikrofibril yang mengecil dan permukaannya yang lebih halus.

KESIMPULAN

Konsentrasi ($25,67 \text{ g l}^{-1}$) dan perolehan gula reduksi ($71 \text{ g gula reduksi. g}^{-1} \text{ substrat}$) tertinggi diperoleh pada hidrolisis selulosa TKS dengan asam sulfat 0,5% dengan laju hidrolisis $0,0348 \text{ menit}^{-1}$ dan laju dekomposisi $0,0001 \text{ menit}^{-1}$. Penggunaan konsentrasi asam yang lebih tinggi menyebabkan laju dekomposisi gula reduksi meningkat 2-3% per jam atau $0,0003 \text{ menit}^{-1}$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis pertama mengucapkan terima kasih kepada Yurna Yenni yang telah memberikan bantuan pengolahan data statistik menggunakan SAS/STAT® 9.0.

DAFTAR PUSTAKA

- Aguilar R., J.A. Ramirez, G. Garrote and M. Vazquez. 2002. Kinetics study of the acid hydrolysis of sugar cane baggase. *Journal of Food Engineering*. 55 (4): 309-318.
- Chin S.X., C.H. Chia and S. Zakaria. 2013. Production of reducing sugar from oil palm empty fruit bunch (EFB) cellulose fiber via acid hydrolysis. *BioResources* 8(1): 447-460.



- Hamelinck, C. N., G. Hooijdonk and A.P.C. Faaij. 2005. Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and longterm. *Biomass and Bioenergy*, 28, 384–410.
- Hendriks, A.T.W.M. and G. Zeeman. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 100 (1): 10-18.
- Garrote, G., H. Domínguez and J.C. Parajo. 2001. Kinetic modeling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry*. 36 (6): 571–578.
- Karimi, K., S. Kheradmandinia and M.J. Taherzadeh. 2006. Conversion of rice straw to sugars by diluted acid hydrolysis. *Biomass and Bioenergy* 30 (3): 247-253.
- Kim, J.S., W.I. Choi, M. Kang, J.Y. Park, and J. Lee. 2012. Kinetics study empty fruit bunch using hot liquid water and diluted acid. *Applied Biochemistry Biotechnology*. 167(6): 1527-1539.
- Kim, T.H. and Y.Y. Lee, 2005. Pretreatment of corn stover by soaking in aqueous ammonia. *Applied Biochemistry Biotechnology*. 124(1-3): 1119–1132.
- Liu, J., G. Henriksson and G. Gellerstedt. 2005. Carbohydrate reactions during high temperature steam treatment of Aspen wood. *Applied Biochemistry Biotechnology*. 125 (3): 175–188.
- Mosier, N., C.E. Wyman, B. Dale, R. Enlander, Y.Y. Lee, M. Holtzaple and M. Ladisch. 2005. Features of promising technologies for treatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96 (6) : 673-686.
- Rahman, S.H.A., J.P. Choudhury, A.L. Ahmad and A.H. Kamaruddin. 2007. Optimization studies on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber for production xylose. *Bioresource Technology* 98 (3) : 554-559.
- Saleh, S.F., R. Yunus, M.F. Atan and D.R.A. Biak. 2012. Kinetics studies on acid hydrolysis of EFB in a batch reactor. 3rd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering Proceedings 38: 132-238.
- Shamsudin, S., U.K.M. Shah, H. Zainudin, S. Abdul Aziz, S.M.M. Kamal, Y. Shirai and M.A. Hassan. 2012. Effect of steam pretreatment on oil palm empty fruit bunch for the production of sugars. *Biomass and Bioenergy* (36) : 280-288.
- Taherzadeh, M.J. and K. Karimi. 2007. Acid-based hydrolysis process for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources* 2(3): 472-299.
- Taherzadeh, M.J. and K. Karimi. 2007. Enzymes-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources* 2(4): 707-738.
- Xiang, Q., Y.Y. Lee, P.O. Pettersson and R.W. Torget. 2003. Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 107 (1-3): 505-513.
- Xiang, Q., Y.Y. Lee and R.W. Torget. 2004. Kinetics of glucose decomposition during diluted acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 115 (1-3): 113-116.
- Zhang, D., Y.L. Ong, Z. Li, and J.C. Wu. 2012. Optimization of diluted acid-catalyzed hydrolysis of palm empty fruit bunch for high yield production of xylose. *Chemical Engineering Journal* 181-182 : 36-642.