Produksi Etanol dari Serbuk Kayu dengan Perlakuan Kalsium Hidroksida Menggunakan Metode SSF

(Ethanol Production Using SSF Method from Calcium Hydroxide Pretreated Wood Meal)

Denny Irawati, Johanes PG Sutapa, Ardi B Firmansyah, Permana A Mardika, Farkhan W Nugroho, Sri N Marsoem

Departemen Teknologi Hasil Hutan, Fakultas Kehutanan, Universitas Gajah Mada *Corresponding author*: dirawati@ugm.ac.id (Denny Irawati)

Abstract

The objective of this research was to determine the effect of wood waste pretreatment with calcium hydroxide on the yield of ethanol. Wood waste of jati (*Tectona grandhis*) and sengon (Paraserianthes falcataria) were treated with 20% of CaOH₂ solution for 4 days at 50, 60, and 70 °C preceding ethanol production with simultaneous saccharification and fermentation (SSF) method. In the present SSF process, saccharification and fermentation were respectively carried out by the use of cellulase and Saccharomyces cerevisiae in a shaker incubator with 12 rpm at 30 °C for 72 hours. The resulting ethanol was then analyzed using gas chromatography. The chemical compounds of woods (i.e. extractive, holocellulose, alpha-cellulose, pentose and lignin) were also evaluated. It was found that increasing the temperature of alkaline pretreatment increased ethanol yield for both sengon and jati wood wastes. The ethanol yield was in the range of 0.027-0.054%. CaOH₂ pretreatment at 70 °C of sengon wood wastes resulted in the highest yield. At elevated temperature, the pretreatment of wood wastes decreased the content of extractive, holocellulose, lignin and pentosan of sengon and jati wood wastes. These were in the contrary to that of increased alpha cellulose content.

Key words: calcium hidroxyde, enzymatic saccharification, ethanol, *Paraserianthes falcataria*, *Tectona grandis*

Pendahuluan

Dengan semakin berkurangnya sumber minyak bumi, pengembangan penggunaan bahan bakar alternatif dari sumber daya alam terbarukan menjadi salah satu pilihan yang diharapkan dapat memenuhi permintaan kebutuhan bahan bakar yang semakin meningkat. Di samping itu, pemakaian bahan bakar alternatif dari sumber daya terbarukan juga memberikan berbagai dampak positif, antara lain dapat mengurangi emisi gas rumah kaca. Salah satu jenis bahan bakar alternatif dari sumber daya alam terbarukan yang saat ini banyak dipakai adalah bioetanol.

Menurut Bruce dan Palfreyman (1998), bioetanol dapat diproduksi dari biomasa yang dikategorikan ke dalam bahanbahan berbasis gula (gula tebu, gula bit dan sorgum manis), pati (jagung, gandum, beras, kentang, ketela pohon, ubi jalar), dan lignoselulosa (kayu, jerami, bagase, dan sebagainya). Penggunaan bahan baku berbasis gula dan pati lebih mudah dalam proses pembuatan bioetanol tetapi penggunaannya bersaing dengan pemanfaatannya

sebagai sumber bahan makanan. Sumber bahan baku bioetanol potensial lainnya adalah materi lignoselulosa berupa kayu dan limbah pertanian. Selain harganya lebih murah, potensi materi lignoselulosa juga lebih besar dan tidak bersaing dengan pemanfaatan lain.

Indonesia adalah salah satu negara tropis dengan kawasan hutan luas yang terdiri dari ribuan tumbuhan penghasil kayu terutama dari jenis daun lebar. Menurut data statistik dari Dephut (2011), pada tahun 2010 produksi log Indonesia mencapai 42,4 juta m³ yang berasal dari hutan alam, hutan tanaman industri dan hutan rakyat. Perkembangan industri perkayuan yang pesat tentunya juga menimbulkan hasil samping berupa limbah. Dalam proses pengolahan kayu, hanya 60-70% dari komoditi kayu yang diolah menjadi produk, dengan limbah sisa kayu dan serbuk gergajiannya mencapai ± 30-40% atau sekitar 12,7 juta m³ untuk tahun 2010.

Proses pengolahan serbuk kayu menjadi etanol dapat dilakukan menggunakan metode sakarifikasi-fermentasi secara simultan. Proses sakarifikasi (hidrolisis) selulosa dilakukan dapat dengan menggunakan 2 cara, yaitu menggunakan asam kuat dan menggunakan enzim. Sakarifikasi menggunakan enzim lebih disukai karena lebih ramah lingkungan, dapat dilakukan pada suhu ruang dan tekanan rendah, dan produk yang dihasilkan lebih spesifik. Fermentasi gula pereduksi menjadi etanol dilakukan dengan menggunakan ragi S. cerevisiae.

Kendala sakarifikasi serbuk kayu dengan cara enzimatis adalah rendahnya laju hidrolisis akibat rendahnya aksesibilitas selulosa oleh selulase. Peningkatan aksesibilitas selulosa dapat dilakukan dengan memberikan perlakuan

pendahuluan pada serbuk kayu (Sahare et al. 2012). Hasil penelitian sebelumnya dengan bahan baku limbah serbuk kavu dan jati, meranti, sengon dengan perlakuan pendahuluan menggunakan jamur Pleoretus chrysosporium untuk mendegradasi lignin dapat meningkatkan etanol sebesar kadar 26,68-76,90% dibanding dengan serbuk yang tidak diberi perlakuan pendahuluan (Irawati et al. 2009). Tetapi kadar etanol yang dihasilkan dari penelitian tersebut masih sangat rendah, yaitu hanya 1,53 l etanol per ton serbuk kayu. Diduga bahwa salah satu penyebabnya adalah karena proses perlakuan pendahuluan yang dilakukan belum optimal, sehingga aksesibilitas selulosa terhadap enzim yang digunakan tidak optimal juga. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian mengenai proses perlakuan pendahuluan ramah lingkungan lain yang diharapkan dapat bekerja lebih optimal, yaitu perlakuan pendahuluan dengan menggunakan kalsium hidroksida.

Hasil penelitian Playne (1984)menggunakan bagase pada suhu ruang selama 192 jam dengan perlakuan pendahuluan menggunakan kalsium hidroksida dapat meningkatkan daya cerna selulase dari 20-72% setelah perlakuan pendahuluan, sedangkan pada bahan baku bonggol jagung, pada suhu 55 °C selama 4 minggu, terjadi peningkatan kadar gula pereduksi yang dihasilkan dan penghilangan hingga 87,5%. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengkaji pengaruh perlakuan pendahuluan limbah kayu sengon dan jati dengan kalsium hidroksida pada beragam tingkat suhu terhadap rendemen produksi etanol menggunakan metode SSF.

Bahan dan Metode

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah serbuk 2 jenis kayu, yaitu sengon dan jati yang diperoleh dari industri penggergajian kayu di daerah Yogyakarta dan dipersiapkan Laboratorium Kimia dan Serat Kayu, Jurusan Teknologi Hasil Hutan, Fakultas Kehutanan UGM. Bahan kimia terdiri atas CaOH2 untuk proses perlakuan pendahuluan terhadap serbuk kayu, hidrolisis selulase untuk enzimatis serbuk kayu, KH₂PO₄, MgSO₄.7H₂O, untuk dan $(NH_4)_2SO_4$ media pertumbuhan ragi.

Metode

Persiapan sampel

Limbah serbuk kayu terlebih dahulu diayak untuk mendapatkan ukuran lolos 40 mesh tertahan 60 mesh, kemudian dikering udarakan dan dianalisis kadar holoselulosa, selulosa, pentosan, lignin dan zat ekstraktif mengacu pada ASTM D-1102-1110 (ASTM 2002). Selanjutnya serbuk kayu (setara dengan 30 g berat kering tanur) direndam dalam 20% kalsium hidroksida selama 4 hari pada suhu 50, 60, dan 70 °C.

Sakarifikasi dan fermentasi (metode SSF)

Kondisi proses SSF dalam penelitian ini mengacu pada kondisi optimal penelitian Itoh et al. (2003) yang dimodifikasi. Media sakarifikasi fermentasi terdiri dari: serbuk kayu yang telah diberi perlakuan jamur *P*. chrysosporium sebanyak 10 g BKT, media nutrient 50 ml, enzim selulase 5 FPU (Filter Paper Unit), 10% (v/v) inokulum yeast S. cereviceae, dan 2 ml buffer Na-sitrat (pH 4,8). Media tersebut kemudian dimasukkan ke dalam labu fermentasi yang dilengkapi penutup berleher angsa. Sakarifikasi fermentasi dilakukan pada *shaker* berkecepatan 12 rpm dengan suhu 30 °C selama 72 jam.

Analisis kuantitatif etanol

Analisis kuantitatif etanol dilakukan menggunakan kromatografi gas yang dilengkapi dengan *recorder integrator* C-R6A, detektor FID, dan kolom 15% *carbowax*–20 m dengan panjang kolom 2 m dan diameter 0,4 cm. Analisis dilakukan pada suhu detektor 120 °C, suhu injektor 120 °C, suhu kolom 80 °C, kecepatan gas pembawa N₂ 30 ml min⁻¹, gas pembakar H₂ 1 kg cm⁻², udara 1 kg cm⁻², dan atenuasi 8.

Analisa data

Hasil penelitian ini diuji dengan menggunakan rancangan penelitian acak lengkap (Completly Randomized Design) yang disusun secara faktorial. Faktorfaktor yang digunakan adalah: jenis limbah serbuk kayu (A) yaitu: serbuk kayu sengon dan jati; dan faktor suhu proses perlakuan pendahuluan yaitu: 50, 60, dan 70 °C. Parameter yang diamati adalah kadar zat ekstraktif, kadar holoselulosa. kadar selulosa. kadar pentosan, kadar lignin, dan kadar etanol.

Hasil dan Pembahasan

Sebelum (kontrol) dan setelah diberi perlakuan dengan kalsium hidroksida dilakukan analisis terhadap kandungan kimia masing-masing serbuk kayu. Ratarata hasil analisis kandungan kimia serbuk kayu disajikan pada Tabel 1.

Sifat kimia kayu

Kadar zat ekstraktif

Pada penelitian ini kadar zat ekstraktif serbuk kayu yang diukur adalah zat ekstraktif larut pelarut polar dan non

polar. Berat zat ekstraktif ini dinyatakan dalam persen dari berat sampel serbuk mula-mula. Setelah diberi perlakuan dengan kalsium hidroksida pada berbagai tingkat suhu, kadar zat ekstraktif serbuk kedua jenis kayu Kadar mengalami penurunan. ekstraktif serbuk kayu sengon menurun 62.8-80.2% dibandingkan sebesar dengan kadar zat ekstraktif kontrol, sedangkan zat ekstraktif serbuk kayu jati menurun sebesar 21-82,9% dibandingkan dengan kontrol. Secara statistik kadar zat ekstraktif serbuk kayu sengon yang mendapat perlakuan pendahuluan pada suhu 70 °C berbeda sangat nyata dengan kadar zat ekstraktif serbuk kayu jati yang mendapat perlakuan pendahuluan pada suhu 50 °C, sedangkan kombinasi perlakuan lainnya tidak secara nyata mempengaruhi kadar zat ekstraktif serbuk kayu. Penurunan kadar zat ekstraktif setelah perlakuan dengan kalsium hidroksida kemungkinan disebabkan oleh terlarutnya zat ekstraktif larut air selama proses perendaman.

Kadar holoselulosa

Kadar holoselulosa dinyatakan berdasarkan berat kering tanur serbuk bebas zat ekstraktif. Setelah diberi perlakuan dengan kalsium hidroksida pada berbagai tinglat suhu, kadar holoselulosa serbuk kedua jenis kayu mengalami penurunan. Penurunan kadar holoselulosa serbuk kayu sengon sebesar 6,6-10,1% dibandingkan dengan kontrol, sedangkan penurunan kadar holoselulosa kayu jati sebesar 8,5-11,1% dibandingkan dengan kontrol. Secara statistik kadar holoselulosa serbuk kayu sengon yang mendapat perlakuan pendahuluan pada suhu 60 °C berbeda sangat nyata dengan kadar holoselulosa serbuk kayu jati yang mendapatkan perlakuan pendahuluan pada suhu yang sama. sedangkan kombinasi perlakuan lainnya tidak secara nyata mempengaruhi kadar holoselulosa serbuk kayu.

Penurunan kadar holoselulosa diduga terjadi karena terdegradasinya hemiselulosa kayu yang merupakan karbohidrat kayu yang memiliki derajat polimerisasi rendah dan bercabang sehingga mudah terdegradasi. Hal ini dapat dilihat pula dari hubungan yang linier antara penurunan kadar holoselulosa dengan kadar pentosannya.

Kadar a-selulosa

Alfa selulosa kayu merupakan serbuk berwarna putih hasil isolasi dari holoselulosa yang tidak larut ketika direaksikan dengan NaOH 17,5%. Kadar selulosa ini dinyatakan berdasarkan berat kering tanur serbuk bebas zat ekstraktif. Setelah diberi perlakuan pendahuluan dengan kalsium hidroksida pada berbagai tingkat suhu, kadar α-selulosa kayu sengon dan kayu jati meningkat 8-11,5% dan 8,4-11,5% dari kontrol.

Secara statistik kadar α -selulosa serbuk kayu jati berbeda nyata dengan kadar selulosa kayu sengon pada semua suhu perlakuan, sedangkan perbedaan suhu perlakuan untuk jenis serbuk kayu yang sama tidak berpengaruh nyata terhadap kadar α -selulosanya. Kenaikan kadar α -selulosa serbuk kayu ini dise-babkan berkurangnya kadar hemiselulosa dan lignin.

Kadar pentosan

Kadar pentosan dalam kayu menggambarkan jumlah atau kadar hemiselulosa kayu khususnya hemiselulosa kayu daun lebar yang sebagian besar tersusun oleh xilosa. Perlakuan pendahuluan dengan kalsium hidroksida pada berbagai tingkat suhu, menurunkan kadar pentosan serbuk kedua jenis kayu.

Penurunan kadar pentosan pada serbuk kayu sengon dan kayu jati masingmasing sebesar 9,9-14,1% dan 15,1-20,4% dari kontrol. Secara statistik suhu dan interaksi antara suhu dan jenis kayu tidak berpengaruh nyata terhadap kadar pentosan serbuk kayu, tetapi jenis kayu berpengaruh sangat nyata. Penurunan kadar pentosan ini diduga terjadi karena terdegradasinya komponen tersebut oleh hidroksida. kalsium Alkali kuat menyebabkan degradasi polisakarida (selulosa dan hemiselulosa) melalui reaksi pengelupasan (Sjostrom 1995).

Kadar lignin

Kadar lignin serbuk kayu yang diukur adalah kadar lignin tidak larut asam setelah proses hidrolisis asam terhadap komponen holoselulosa kayu. Kadar lignin dinyatakan dalam persen dari berat serbuk kayu bebas zat ekstraktif kering tanur. Setelah diberi perlakuan dengan kalsium hidroksida pada berbagai tingkat suhu, kadar lignin serbuk kedua jenis kayu mengalami penurunan. Penurunan kadar lignin serbuk kayu sengon dan jati masing-masing sebesar 5,8-34,4% 1.9-26.6% dari kontrol. Secara statistik faktor suhu memberikan pengaruh yang nyata pada tingkat α =5% dan faktor jenis kayu memberikan pengaruh yang nyata pada tingkat α =1%, sedangkan interaksi antara faktor jenis kayu dan suhu tidak berpengaruh yang nyata terhadap kadar lignin serbuk kayu.

Penurunan kadar lignin terjadi karena lignin yang terikat pada hemiselulosa kayu terlepas seiring dengan terdegradasinya hemiselulosa. Hal ini seiring dengan hasil penelitian McIntosh dan Vancov (2011) yaitu hemiselulosa dan lignin jerami gandum terlarut selama proses preteatmen dengan NaOH. Lignin umumnya tidak pernah ditemukan dalam bentuk sederhana (bebas) diantara polisakarida-polisakarida dinding tetapi selalu tergabung atau berikatan dengan polisakarida tersebut. Lignin secara langsung ataupun tidak langsung berikatan kovalen dengan karbohidrat (Jeffries 1994).

Kadar etanol

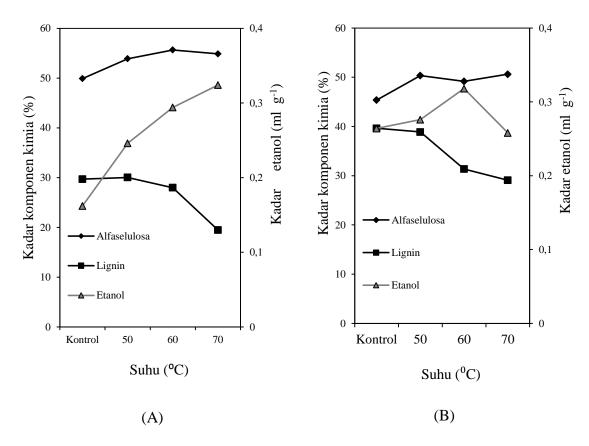
Dalam penelitian ini, etanol diproduksi menggunakan metode SSF dengan inkubasi selama 72 jam, dimana sakarifikasi dilakukan secara ensimatis menggunakan selulase dan fermentasi gula pereduksi menggunakan ragi *S. cereviceae.* Nilai rata-rata kadar etanol disajikan pada Tabel 2

Tabel 1 Nilai rata-rata kandungan kimia serbuk kayu (%)

		Seng	gon	<u>-</u>	Jati			
Sifat kimia	Su	_	kuan (°C))	Suhu perlakuan (°C)			
	Kontrol	50	60	70	Kontrol	50	60	70
Kadar zat ekstraktif	2,67	0,99	4,13	0,53	7,84	6,19	1,34	3,55
Kadar holoselulosa	76,24	68,54	71,22	68,79	72,62	66,44	64,52	65,75
Kadar α- selulosa	49,90	53,89	55,66	54,86	45,38	50,35	49,17	50,62
Kadar pentosan	16,76	14,39	15,11	14,56	16,71	14,18	13,93	13,30
Kadar lignin	29,70	30,04	27,98	19,48	39,63	38,89	31,36	29,09

Perlakuan pendahuluan dengan kalsium hidroksida terhadap serbuk kayu sengon iati dalam penelitian menghasilkan etanol dengan kadar berkisar pada 0,246-0,324 ml g⁻¹ serbuk kayu. Kadar etanol tertinggi dihasilkan dari kombinasi perlakuan serbuk kayu sengon dengan suhu perlakuan 70 °C (0,324 ml g⁻¹), sedangkan kadar etanol terendah terdapat pada kotrol serbuk kayu sengon (0,246 ml g⁻¹). Hal ini berarti bahwa perlakuan dengan kalsium hidroksida sangat sesuai untuk jenis kayu sengon, dengan peningkatan kadar etanol hingga 2 kali lipat (Tabel 2).

Dari hubungan antara kadar etanol dan kadar masing-masing komponen kimia kayu, terlihat bahwa kadar etanol berkorelasi positif dengan kadar αselulosa dan berkorelasi negatif dengan kadar lignin (Gambar 1). Artinya semakin tinggi kadar α-selulosa maka semakin tinggi kadar etanol yang dihasilkan. α-selulosa adalah selulosa murni yang tersusun oleh monomer glukosa saja. Peningkatan kadar selulosa yang diikuti peningkatan kadar etanol kayu adalah karena enzim yang digunakan yaitu enzim selulase memiliki kemurnian yang tinggi yang hanya dapat menghidrolisis selulosa. Dilain pihak, lignin adalah terbukti menghambat aksesibilitas enzim selulase untuk mendegradasi selulosa (Irawati et al. 2012).



Gambar 1 Hubungan kadar α -selulosa, lignin, dan kadar etanol dengan suhu perlakuan pendahuluan pada kayu sengon (A) dan kayu jati (B).

Tabel 2 Nilai rata-rata kadar etanol dari serbuk kayu sengon dan jati dengan perlakuan pendahuluan CaOH₂ pada beragam tingkat suhu perendaman

	Suhu (°C)									
Jenis kayu	Kontrol	50			60	70				
	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	Perubahan	ml g ⁻¹	Perubahan	ml g ⁻¹	Perubahan			
Sengon	0,162	0,246	1,52 kali	0,294	1,81 kali	0,324	2,00 kali			
Jati	0,264	0,278	1,04 kali	0,318	1,20 kali	0,258	0,98 kali			

Keterangan: berat serbuk kayu adalah pada kondisi kering tanur

Kesimpulan

Perlakuan pendahuluan dengan kalsium hidroksida terhadap serbuk kayu sengon. Kombinasi perlakuan yang paling baik adalah produksi etanol dari serbuk kayu sengon pada suhu perlakuan 70 °C.

Setelah perlakuan dengan kalsium hidroksida pada berbagai tingkat suhu, kadar zat ekstraktif serbuk kedua jenis kayu mengalami penurunan. Penurunan kadar esktraktif kayu sengon dan kayu jati masing-masing sebesar 62,8-80,2% dan 21-82,9% dibandingkan dengan kontrol. Kadar holoselulosa serbuk kayu sengon dan jati mengalami penurunan masing-masing sebesar 6,6-10,1% dan 8,5-11,1% dibanding kontrol. Kadar selulosa serbuk kayu sengon dan kayu jati meningkat masing-masing sebesar 8-11,5% dan 8,4-11,5% dibanding kontrol. Kadar pentosan serbuk kayu sengon dan jati menurun masing-masing kayu 9,9-14,1% sebesar 15,1-20,4% dan dibandingkan dengan kontrol. Kadar lignin serbuk kayu sengon dan kayu jati menurun masing-masing sebesar 5,8-34,4% dan 1,9-26,6% dibanding kontrol.

Kadar komponen selulosa berkorelasi positif dengan kadar etanol yang dihasilkan. Semakin tinggi kadar selulosa, maka semakin tinggi kadar etanol yang dihasilkan. Mekanisme penurunan kadar lignin oleh kalsium hidroksida terjadi karena adanya degradasi hemiselulosa kayu sengon dan jati pada berbagai tingkat suhu perlakuan meningkatkan kadar etanol yang dihasilkan. Kadar etanol yang dihasilkan berkisar antara 0,246-0,324 ml g⁻¹.

Daftar Pustaka

Bruce A, Palfreyman JW, 1998. Forest Products Biotechnology. London: Taylor and Francis Ltd.

[Dephut] Departemen Kehutanan. 2011. Statistik Kehutanan Indonesia 2010. Jakarta: Departemen Kehutanan.

Irawati D, Azwar NR, Syafii W, Artika IM. 2009. Pemanfaatan limbah serbuk kayu untuk produksi etanol. *J Ilmu Kehutanan* 3(1):13-22.

Irawati D, Yokota S, Niwa T, Takashima Y, Ueda C, Ishiguri F, Iizuka K, Yoshizawa N. 2012. Enzymatic saccharification of spent wood-meal media made of 5 different tree species after cultivation of edible mushroom *Auricularia polytricha*. *J Wood Sci*. 58:180–183.

Jeffries TW. 1994. *Biochemistry of Microbial Degradation*. Nether-lands: Kluwer Academic Publishers.

McIntosh S, Vancov T. 2011. Optimisation of dilute alkaline pretreatment for enzymatic saccharification of wheat

straw. *Biomass Bionergy* 35:3094-3103.

Playne MJ. 1984. Increased digestibility of bagasse by perlakuan pendahuluant with alkalis and steam explosion. *Biotech. Bioengineering* 26(5):426–433.

Sahare P, Singh R, Laxman RS, Rao M. 2012. Effect of Alkali Pretreatment on the Structural Properties and Enzymatic Hydrolysis of Corn Cob. *Appl. Biochem. Biotechnol* 168:1806–1819.

Sjostrom E. 1995. Kimia Kayu, Dasardasar dan Penggunaan. Sastrohamidjojo H, penerjemah. Jogjakarta: Gadjah Mada University Press. Terjemahan dari: Wood Chemistry: fundamental and application.

Riwayat naskah (article history)

Naskah masuk (*received*): 28 Juli 2012 Diterima (*accepted*): 12 Oktober 2012.