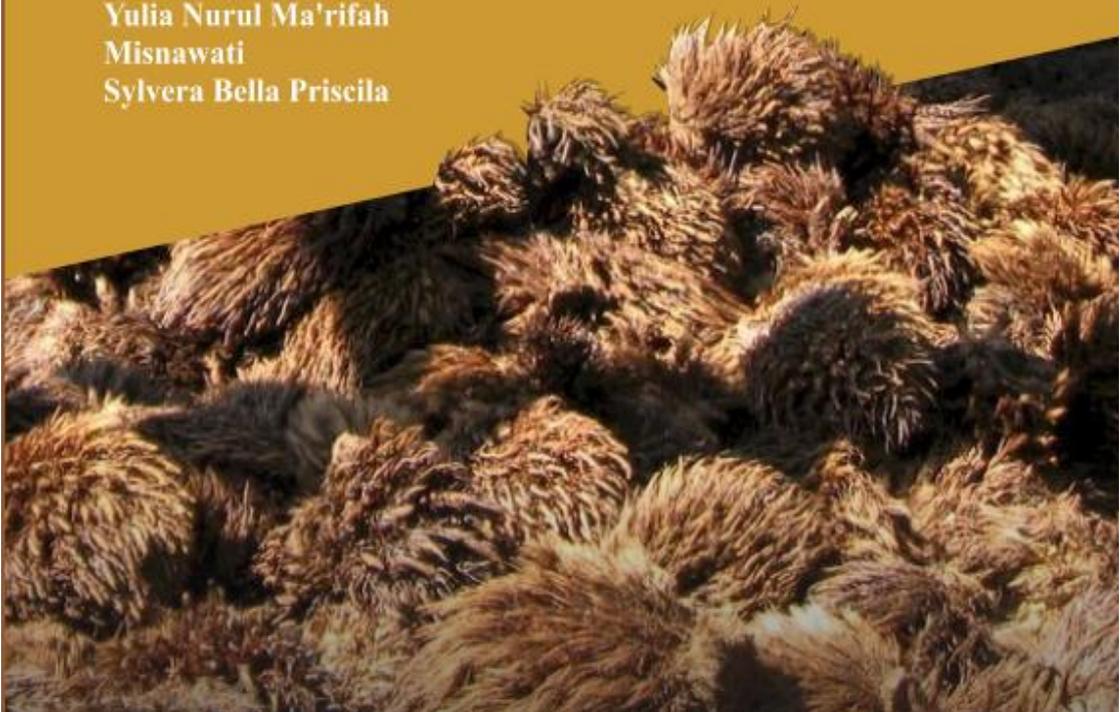




# TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT: POTENSI DAN APLIKASI

---

Iryanti Fatyasari Nata  
Chairul Irawan  
Meilana Dharma Putra  
Hesti Wijayanti  
Primata Mardina  
Yulia Nurul Ma'rifah  
Misnawati  
Sylvera Bella Priscila



# **TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT: POTENSI DAN APLIKASI**

Penulis:

**Iryanti Fatyasari Nata**  
**Chairul Irawan**  
**Meilana Dharma Putra**  
**Hesti Wijayanti**  
**Primata Mardina**  
**Yulia Nurul Ma'rifah**  
**Misnawati**  
**Sylvera Bella Priscila**

Editor: Prof. Sunardi, S.Si., M.Sc., Ph.D

Penerbit:

**CV. Banyubening Cipta Sejahtera**  
Jl. Sapta Marga Blok E No. 38 RT 007 RW 003  
Guntung Payung, Landasan Ulin, Banjarbaru 70721  
Email: [penerbit.bcs@gmail.com](mailto:penerbit.bcs@gmail.com)  
WA : +62 887 4366 45495  
[www.penerbitbcs.com](http://www.penerbitbcs.com)  
IKAPI : 006/KSL/2021

Perancang sampul: Muhammad Ali

Penata Letak : Nia Septia Sari

Hak Cipta © pada Penulis Dilindungi Undang-Undang Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang memperbanyak buku ini sebagian atau seluruhnya, dalam bentuk dan dengan cara apapun juga, baik secara mekanis maupun secara elektronik, termasuk fotocopy, rekaman, dan lain-lain tanpa izin tertulis dari penerbit.

**ISBN: 978-623-5774-61-9**

15,5 x 23 cm, x + 124 halaman

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kami panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Esa karena berkat rahmat-Nya kami dapat menyelesaikan buku ajar dengan judul “**Tandan Kosong Kelapa Sawit: Potensi dan Aplikasi**”. Buku ajar ini merupakan salah satu luaran hasil Penelitian serta merupakan tugas dan tanggungjawab seorang dosen dalam Tridharma Perguruan Tinggi. Penyelesaian penyusunan buku ajar ini tidak lepas dari bantuan banyak pihak, untuk itu pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak atas segala dukungan, bantuan, masukan dan pengarahan yang telah diberikan kepada penulis.

Demikian buku ajar ini kami susun, semoga dapat bermanfaat bagi berbagai pihak khususnya bagi perkembangan ilmu pengetahuan yang berhubungan dengan material berbasis lahan basah. Kami menyadari bahwa buku ajar ini masih terdapat banyak kekurangan. Oleh karena itu, kritik dan saran yang membangun tetap kami harapkan untuk lebih menyempurnakan buku ini.

Banjarbaru, Juli 2022

Penyusun

# DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR .....	iii
DAFTAR ISI .....	iv
DAFTAR GAMBAR .....	viii
DAFTAR TABEL .....	vii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Potensi Kelapa Sawit di Indonesia .....	1
1.2. Pengembangan Agribisnis Kelapa Sawit Indonesia....	6
BAB II KELAPA SAWIT .....	13
2.1 Pengertian dan Taksonomi .....	13
2.2 Morfologi Kelapa Sawit .....	14
2.3 Tandan Kosong Kelapa Sawit.....	17
BAB III TEKNOLOGI PENGOLAHAN TANDAN KOSONG KEPALA SAWIT .....	21
3.1 Karbonisasi Tandan Kosong Kelapa Sawit .....	21
3.2 Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi dengan Proses Karbonisasi-Sulfonasi .....	26
3.3. Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi dengan Proses Impregnasi.....	28
3.4 Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi dengan Proses Hidrotermal.....	30
BAB IV BIODONVERSI SERAT KELAPA SAWIT DENGAN <i>DILUTED-ACID HYDROTHERMAL TREATMEN</i> SEBAGAI DALAM PEMBUATAN BIOETANOL .....	39
4.1 Pendahuluan .....	39
4.2 Teknik Pengolahan .....	40
4.2.1 Acid Hydrolysis Treatment .....	40
4.2.2 Pembuatan <i>Starter</i> .....	40
4.2.3 Proses Fermentasi .....	41
4.3. Karakterisasi dan Analisis Sampel .....	41
4.4 Hasil dan Pembahasan .....	42

4.4.1 Karakteristik Serat Kelapa Sawit ( <i>Fiber Cake</i> ) Sebelum dan Sesudah Hidrolisis.....	42
4.4.2 Pengaruh Konsentrasi <i>Fiber Cake</i> terhadap Kadar Glukosa .....	45
4.4.3 Pengaruh Waktu terhadap Produk Hidrolisis .....	48
4.4.4 Fermentasi Larutan Glukosa Hasil Hidrolisis Serat Kelapa Sawit .....	50
4.5 Kesimpulan .....	51
<b>BAB V KATALIS HETEROGEN TERSULFONASI DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT DAN UJI KATALITIK PADA HIDROLISIS PATI KULIT SINGKONG .....</b>	<b>53</b>
5.1 Pendahuluan.....	53
5.2 Teknik Pengolahan .....	54
5.2.1 Pembuatan Katalis Heterogen Tersulfonasi.....	55
5.2.2 Pembuatan Pati Kulit Singkong .....	56
5.2.3 Hidrolisis Pati Kulit Singkong dengan Katalis Heterogen Tersulfonasi.....	57
5.3 Karakteristik dan Analisis Sample .....	59
5.3.1 Uji Kapasitas ion H <sup>+</sup> .....	59
5.3.2 Analisis Scanning Electron Microscopic (SEM) ..	60
5.3.3 Analisis X-Ray Diffraction (XRD) .....	60
5.3.4 Analisis X-Ray Fluorescence (XRF) .....	60
5.3.5 Analisis Fourier Transform-Infra Red (FT-IR).....	61
5.3.6 Analisis Thermal Gravimetric Analysis (TGA) .....	61
5.3.7 Analisis Kadar Glukosa dengan Metode <i>Dinitrosalicylic Acid (DNS)</i> .....	61
5.4 Hasil dan Pembahasan.....	62
5.4.1 Karakterisasi Katalis Karbon Tersulfonasi.....	62
5.4.2 Pengaruh Konsentrasi Pati terhadap Konsentrasi Glukosa .....	73
5.4.3 Pengaruh Waktu Hidrolisis terhadap Konsentrasi Glukosa .....	77
5.4.4 Kemampuan <i>Reusability</i> Katalis Heterogen Tersulfonasi.....	83

5.5 Kesimpulan.....	86
BAB VI PRODUKSI BIOETANOL DARI HIDROLISIS TEPUNG KULIT SINGKONG DENGAN KATALIS KARBON TERSULFONASI MELALUI.....	89
PROSES FERMENTASI.....	89
6.1 Pendahuluan .....	89
6.2 Teknik Pengolahan .....	89
6.2.1 Pembuatan Katalis Heterogen Karbon Tersulfonasi (TKS-SO <sub>3</sub> H) .....	90
6.2.2 Pembuatan Pati Kulit Singkong.....	90
6.2.3 Hidrolisis Pati Kulit Singkong dengan Katalis Karbon Tersulfonasi .....	91
6.2.4 Proses Fermentasi .....	92
6.3 Analisis Sampel.....	93
6.3.1 Analisis Kadar Glukosa dengan Metode <i>Dinitrosalicylic Acid (DNS)</i> .....	93
6.3.2 Analisis Konsentrasi Etanol dengan Metode Gas <i>Chromatography</i> .....	94
6.4 Hasil dan Pembahasan .....	94
6.4.1 Pembuatan Pati Kulit Singkong.....	94
6.4.2 Hidrolisis Pati Kulit Singkong dengan Katalis Karbon Tersulfonasi (TKS-SO <sub>3</sub> H) .....	96
6.4.3 Pengaruh Waktu Fermentasi terhadap Konsentrasi Bioetanol Hasil Fermentasi .....	97
6.4.4 Pengaruh pH terhadap Konsentrasi Bioetanol dari Hasil Fermentasi.....	100
6.4.5 Pengaruh Kecepatan Putaran terhadap Kadar Bioetanol Hasil Fermentasi .....	103
6.5 Kesimpulan.....	106
UCAPAN TERIMA KASIH .....	107
DAFTAR PUSTAKA.....	108
DAFTAR SINGKATAN DAN LAMBANG .....	120
TENTANG PENULIS .....	121

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 1.1</b>	Potensi dan Kesesuaian Lahan Untuk Perkebunan Kelapa Sawit .....	7
<b>Tabel 2.1</b>	Jenis, Potensi, dan Pemanfaatan Limbah Pabrik Kelapa Sawit (PPHP, 2006).....	18
<b>Tabel 2.2</b>	Analisa Kandungan Hara Tandan Kosong Kelapa Sawit.....	19
<b>Tabel 3.1</b>	Perbandingan Jenis Katalis Padat Tersulfonasi dan Kandungan Ion H <sup>+</sup> yang dihasilkan.....	36
<b>Tabel 4.1</b>	Karakterisasi Peak Fiber Cake (FC) sebelum dan sesudah Treatment .....	44
<b>Tabel 4.2</b>	Nilai pH Larutan Sebelum dan Sesudah Hidrolisis dengan Variasi Konsentrasi FC .....	46
<b>Tabel 5.1</b>	Hasil Analisa XRF dan Acidity Katalis .....	67
<b>Tabel 5.2</b>	Karakteristik Peak Solid Acid Catalyst .....	68
<b>Tabel 5.3</b>	Nilai Konversi Hasil Hidrolisis Pati dengan berbagai Variasi Waktu .....	82
<b>Tabel 6.1</b>	Komponen Kulit Singkong .....	95
<b>Tabel 6.2</b>	Konsentrasi Etanol, Massa Sel dan pH dengan variasi waktu .....	97
<b>Tabel 6.3</b>	Kadar Etanol, Nilai Cell growth, yield dan Ethanol Productivity pada jam ke-24 (Variasi pH).....	101
<b>Tabel 6.4</b>	Kadar Etanol, Nilai Cell growth, yield dan Ethanol Productivity pH 4,5 pada jam ke-24 (Variasi Kecepatan Putaran) .....	104

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 1.1</b>	Perkembangan dan Proyeksi Konsumsi CPO Dunia, 2000 – 2025 (Susila, 2004) .....	3
<b>Gambar 1.2</b>	Pohon Industri Kelapa Sawit.....	9
<b>Gambar 2.1</b>	Morfologi kelapa sawit ( <a href="https://rtri.my.id/aspek-botani-dan-morfologi-tanaman-kelapa-sawit/">https://rtri.my.id/aspek-botani-dan-morfologi-tanaman-kelapa-sawit/</a> ) .....	16
<b>Gambar 3.1</b>	Tandan sawit jenis Tenera (a) dan Tandan Kosong Sawit (b) (Arimbi dan Dini, 2013a)...	21
<b>Gambar 3.2</b>	Letak Atom Karbon dalam Kristal Grafit (Kristal Heksagonal) .....	23
<b>Gambar 3.3</b>	SEM images TKKS perbesaran 50x (a) dan perbesaran 400x (b) .....	25
<b>Gambar 3.4</b>	SEM images TKS-C (a), perbesaran 500x(b) dan penampang TKS-C (c) .....	26
<b>Gambar 3.5</b>	Preparasi Karbon Tersulfonasi (Okamura dkk., 2006).....	27
<b>Gambar 3.6</b>	Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi C-SO <sub>3</sub> H dan P-C-SO <sub>3</sub> H (Mo dkk., 2008) .....	29
<b>Gambar 3.7</b>	Pembuatan Katalis karbon Tersulfonasi dengan Metode Hidrotermal (Xiao dkk., 2010b) .....	33
<b>Gambar 3.8</b>	Struktur 2-hydroxyethyl sulfonic acid.....	34
<b>Gambar 4.1</b>	(a) Fiber cake sebelum hidrolisis, (b) Fiber cake setelah hidrolisis .....	42
<b>Gambar 4.2</b>	SEM images dari FC (a) FC sebelum treatment perbesaran 50x; (b) FC sebelum treatment perbesaran 500x; (c) FC setelah treatment perbesaran 50x; (d) FC setelah treatment 500x .....	43
<b>Gambar 4.3</b>	X-Ray Diffraction Serat Kelapa Sawit untuk FC dan FC-treatment pada T= 150oC pada Proses Hidrolisis dengan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2% (v/v) .....	45

<b>Gambar 4.4</b>	Hubungan Konsentrasi FC (% w/v) dengan Kadar Glukosa (mg/mL) pada proses hidrolisis dengan $t = 2$ jam dan $T = 150$ °C.....	47
<b>Gambar 4.5</b>	Hubungan Konsentrasi FC dengan Berat Residu pada proses hidrolisis dengan $t = 2$ jam dan $T = 150$ °C .....	48
<b>Gambar 4.6</b>	Hubungan variasi waktu (jam) terhadap kadar glukosa pada proses hidrolisis dengan $T = 150$ °C dan konsentrasi $H_2SO_4$ 2% (v/v).....	49
<b>Gambar 4.7</b>	Hubungan Waktu Hidrolisis dengan Berat Residu pada Proses Hidrolisis dengan $T = 150$ °C dan Konsentrasi $H_2SO_4$ 2% (v/v).....	50
<b>Gambar 5.1</b>	(a) Reaktor Hidrotermal dan (b) Rangkaian Alat Hidrolisis.....	55
<b>Gambar 5.2</b>	Diagram Proses Pembuatan Katalis Heterogen Tersulfonasi dari Tandan Kosong Sawit.....	57
<b>Gambar 5.3</b>	Diagram Alir Hidrolisis Pati Kulit Singkong dengan TKS-SO <sub>3</sub> H.....	59
<b>Gambar 5.4</b>	Schematic Diagram Pembuatan Katalis Asam Tersulfonasi dari TKS .....	62
<b>Gambar 5.5</b>	SEM Micrograph dari tandan kosong sawit (TKS) yang dihasilkan (a) sebelum, dan (b) setelah proses karbonisasi hidrotermal, (c) setelah proses sulfonasi dengan penambahan hydroxyethylsulfonic acid sebanyak 10% (v/v), (d) 20% (v/v) dan (e) 30% (v/v) .....	64
<b>Gambar 5.6</b>	Hasil Analisa XRD untuk TKS-C, TKS-SO <sub>3</sub> H-1, TKS-SO <sub>3</sub> H-2 dan TKS-SO <sub>3</sub> H-3.....	69
<b>Gambar 5.7</b>	Hasil FT-IR Spectra untuk TKS-C, TKS-SO <sub>3</sub> H-1, TKS-SO <sub>3</sub> H-2 dan TKS-SO <sub>3</sub> H-3.....	71
<b>Gambar 5.8</b>	Analisis TGA untuk TKS-C, TKS-SO <sub>3</sub> H-1, TKS-SO <sub>3</sub> H-2 dan TKS-SO <sub>3</sub> H-3 .....	72

<b>Gambar 5.9</b>	Hubungan Total Reducing Sugar (TRS) terhadap Jenis Katalis. Kondisi reaksi: pati 5% (b/v), volume total 50 mL, 100 °C, 60 menit .75	
<b>Gambar 5.10</b>	Hubungan Total Reducing Sugar (TRS) terhadap Berat Pati. Kondisi reaksi: katalis 5% (b/v), volume total 50 mL, 100 °C, 60 menit .77	
<b>Gambar 5.11</b>	Hubungan Total Reducing Sugar (TRS) terhadap Waktu Hidrolisis. Kondisi reaksi: pati 5% (b/v), katalis 5% (b/v), volume total 50 mL, 100 °C.....	78
<b>Gambar 5.12</b>	Hubungan $-\ln(1-X)$ terhadap Waktu.....	83
<b>Gambar 5.13</b>	Grafik Hubungan Total Reducing Sugar (TRS) terhadap Reusability Katalis TKS-SO <sub>3</sub> H.....	84
<b>Gambar 6.1</b>	Diagram Alir Hidrolisis Pati kulit Singkong dengan Katalis TKS-SO <sub>3</sub> H.....	91
<b>Gambar 6.2</b>	Diagram Sistematis Produksi Bioetanol Menggunakan Glukosa dari Hidrolisis Pati Kulit Singkong.....	93
<b>Gambar 6.3</b>	(a) Kulit Singkong dan (b) Pati Kulit Singkong	94
<b>Gambar 6.4</b>	SEM image Pati Kulit Singkong.....	95
<b>Gambar 6.5</b>	(a) Hasil Analisis DNS dan (b) Larutan Glukosa yang Dihasilkan .....	97
<b>Gambar 6.6</b>	Konsentrasi Bioetanol (%) dan Massa Sel (g) terhadap Waktu Fermentasi (jam) pada pH 4,5; 100 rpm.....	98
<b>Gambar 6.7</b>	Spektogram Running GC Hasil Fermentasi pada jam ke-24 pada pH 4,5; 100 rpm .....	100
<b>Gambar 6.8</b>	Konsentrasi Bioetanol (%) dan Massa Sel (g) terhadap Waktu Fementasi (jam) untuk berbagai Kondisi pH larutan pada kecepatan putaran 100 rpm .....	101
<b>Gambar 6.9</b>	Konsentrasi Bioetanol (%) dan Massa Sel (g) terhadap Waktu Fementasi (jam) pada Variasi kecepatan Putaran pada pH 4,5 .....	104

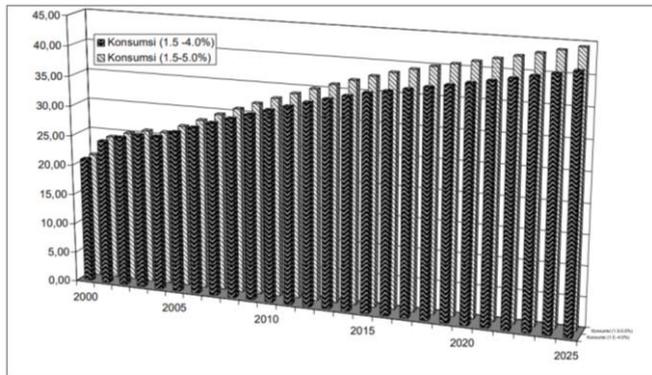
## 1.1 Potensi Kelapa Sawit di Indonesia

Sebagai salah satu komoditas perkebunan yang cukup besar, kelapa sawit memiliki manfaat yang besar dalam kehidupan, terutama manfaat yang diberikan dalam bidang ekonomi. Prospek pasar produk olahan sawit sangatlah besar, baik berupa bahan baku ataupun bahan jadi. Prospek pasar ini bukan hanya ada di dalam negeri, akan tetapi juga luar negeri. Hal ini diungkapkan dalam penelitian yang berjudul "*Economic Impact of Palm Oil Import in the EU*" (Purba dan Sipayung, 2017). Penelitian ini menyatakan bahwa penggunaan minyak sawit di Uni Eropa menciptakan pengaruh yang cukup besar bagi Uni Eropa setiap tahunnya. Lima negara terbesar yang merasakan dampak ekonomi tersebut adalah Italia, Spanyol, Jerman, Prancis, dan Belanda. Negara-negara ini memiliki industri hilir yang menggunakan bahan baku minyak sawit dalam kegiatan industrinya.

Dengan kinerja dan daya saing yang cukup baik, prospek CPO di pasar internasional, baik dilihat dari sisi peluang peningkatan konsumsi maupun ekspor diperkirakan masih cukup baik. Hasil analisis yang dilakukan FAO (2001), Peluang peningkatan konsumsi CPO masih terbuka. Dari studi tersebut, peluang peningkatan konsumsi CPO untuk jangka panjang sampai dengan 2005 diperkirakan akan mengalami 3

fase pertumbuhan (Susila, 2004). Pada fase pertumbuhan pertama atau fase pertumbuhan cepat (2005-2010), konsumsi CPO diperkirakan masih cukup tinggi, walaupun lebih rendah dari pertumbuhan pada dekade terakhir. Fase kedua (2010-2017) dikenal sebagai fase pertumbuhan yang lambat, namun masih lebih tinggi dari pertumbuhan produk kompetitornya yaitu pertumbuhan konsumsi minyak kedele. Fase ketiga (2017-2025) dikenal sebagai pertumbuhan yang alami (natural) yaitu pada saat pasar mulai jenuh dan pertumbuhan konsumsi hanya sekitar 1,5% per tahun.

Skenario optimistik memperkirakan bahwa konsumsi CPO dunia akan tumbuh dengan laju antara 1,5% - 5,0% pada periode 2005-2025. Proyeksi ini dilandasi pemikiran adanya perkembangan yang cukup pesat pada industri hilir kelapa sawit seperti biodiesel dan oleokimia. Pada fase pertama, konsumsi diperkirakan akan tumbuh antara 3,5%-5,0% per tahun. Pada fase kedua (2010-2017), konsumsi diperkirakan akan tumbuh antara 1.9% - 3.3% per tahun. Selanjutnya, pada fase pertumbuhan natural, konsumsi diperkirakan akan tumbuh dengan laju 1.5% per tahun. Berdasarkan kedua skenario tersebut, proyeksi konsumsi CPO dunia dapat dilihat pada **Gambar 1.1**. Secara umum, sampai dengan tahun 2010, konsumsi CPO diperkirakan akan berkisar antara 31,73 – 32,97 juta ton. Selanjutnya, sampai dengan akhir fase kedua (2017), konsumsi akan berkisar antara 36,80–39,28 juta ton. Pada akhir fase ketiga, konsumsi CPO dunia diperkirakan akan berkisar antara 41,45 – 44,45 juta ton.



**Gambar 1.1** Perkembangan dan Proyeksi Konsumsi CPO Dunia, 2000 – 2025 (Susila, 2004)

Kelapa sawit menduduki posisi penting dalam perekonomian Indonesia karena dapat digunakan dalam usaha pertanian dan perkebunan komersial sebagai produksi minyak sawit. Tanaman kelapa sawit menghasilkan nilai ekonomi terbesar per hektare di dunia (Khaswarina, 2001). Minyak sawit dapat digunakan sebagai bahan baku berupa CPO (*Crude Palm Oil*) yang akan diolah menjadi minyak masak, minyak industri, maupun bahan bakar biodiesel. Kelapa sawit memiliki peranan yang penting dalam industri minyak, kelapa sawit menggantikan kelapa sebagai sumber bahan baku. Olahan minyak kelapa sawit bisa menghasilkan berbagai macam produk yang bernilai jual tinggi. Hal ini disebabkan karena minyak ini memiliki tekstur yang halus dan lembut, bebas dari lemak trans, biaya yang dikeluarkan efisien, tidak ada rasa, dan juga tidak berbau.

Banyak industri yang menggunakan minyak kelapa sawit sebagai bahan bakunya dan menghasilkan berbagai macam produk yang mudah dijangkau oleh konsumen. Misalnya, coklat, selai coklat, lipstik, alat-alat kosmetik, margarin, selai mentega, sabun, digunakan untuk bahan kue kering, mie instan, *shampo*, detergen, dan biodiesel. Selain produk-produk tersebut, salah satu produk unggulan dan terkenal dari kelapa sawit adalah minyak goreng. Minyak goreng dari produk kelapa sawit ini sangat banyak digunakan, bahkan hampir di seluruh dapur di rumah tangga Indonesia. Sebelum diolah menjadi produk-produk yang dapat dimanfaatkan, buah kelapa sawit yang telah lepas dari tandannya terlebih dahulu diolah menjadi dua produk utama, yaitu minyak sawit mentah (CPO: *Crude Palm Oil*) dan minyak inti sawit (PKO: *Palm Kernel Oil*).

Selain itu, kelapa sawit juga memberikan manfaat dalam kehidupan sosial budaya. Adanya perkebunan dan industri kelapa sawit telah berperan dalam pembangunan pedesaan, memperbaiki kualitas kehidupan, dan pengurangan kemiskinan. Adanya perkebunan kelapa sawit juga turut membangun ekonomi dan pembangunan daerah sekitarnya. Dalam pembangunan daerah dapat terjadi karena perkebunan kelapa sawit yang sebagian besarnya berada di daerah pedesaan dan terpelosok. Untuk mempermudah akses ke perkebunan itu akan dibuat jalan dan dilakukan pembangunan. Dampaknya wilayah-wilayah pedesaan tersebut memiliki akses yang mudah dan dapat dijangkau. Perkebunan kelapa sawit di daerah pedesaan dan terpelosok ini juga membantu memperbaiki taraf ekonomi masyarakat setempat. Peran nyata perkebunan

## *Pendahuluan*

kelapa sawit dalam memperbaiki kehidupan ekonomi masyarakat dapat dilihat pada daerah transmigran yang terbantu perekonomiannya karena adanya perkebunan kelapa sawit. Banyak juga warga yang mempunyai perkebunan kelapa sawit sendiri.

Produk dari industri kelapa sawit disinyalir mampu menggantikan produk lain di kancah internasional. Hampir seluruh bagian tanaman tersebut dapat dimanfaatkan dan menghasilkan nilai ekonomi yang cukup tinggi sehingga tidak akan merugi jika menanam tanaman ini. Sawit menjadi bahan campuran dalam macam-macam industri kosmetik, pangan, bahan kebersihan, *furniture*, dan kesehatan. Bahkan limbah dari industri sawit dapat digunakan sebagai pupuk yang akan membuka peluang industri baru agar dapat meminimalisir penggunaan pupuk anorganik. Perkembangan industri kelapa sawit di Indonesia beberapa tahun terakhir cukup pesat.

Selain itu, secara perlahan minyak dari kelapa sawit mulai mendominasi sebagai bahan baku minyak nabati di tingkat global. Industri minyak sawit yang dikenal selama ini memiliki sejarah panjang, yaitu dimulai dari zaman penjajahan kolonial Belanda. Saat ini industri minyak sawit merupakan industri yang strategis dalam perekonomian makro, pembangunan ekonomi daerah, pengurangan kemiskinan, dan pengurangan emisi.

Industri yang menggunakan bahan baku yang berasal dari minyak kelapa sawit sangat berkembang pesat di Indonesia. Industri kelapa sawit ini menghasilkan minyak sawit mentah (CPO) dan juga aneka produk lainnya yang menggunakan teknologi canggih dan terkini. Hasil olahan dari industri tersebut di

antaranya *super edible oil, golden nutrition, bio plastic, bio surfactant*, hingga *green fuel*. Minyak sawit mentah atau yang biasa dikenal dengan CPO bisa diolah menjadi berbagai produk turunan seperti minyak goreng, mentega, sabun, kosmetik, dan obat-obatan.

Minyak kelapa sawit juga dapat dimanfaatkan dalam industri untuk substitusi bahan bakar minyak yang saat ini sebagian besar kebutuhan tersebut dipenuhi oleh minyak bumi yang tidak bisa didaur ulang (Arjuna dan Santosa, 2018). Penggunaan minyak sawit 90% dari total produksi minyak digunakan untuk industri makanan, sedangkan 10% persennya digunakan industri pembuatan sabun dan pabrik oleochemical.

## **1.2. Pengembangan Agribisnis Kelapa Sawit Indonesia**

Pengembangan tanaman kelapa sawit telah dilakukan secara luas di Indonesia baik di kawasan barat maupun di kawasan timur Indonesia. Potensi lahan yang tersedia untuk pengembangan kelapa sawit umumnya cukup bervariasi, yaitu lahan berpotensi tinggi, lahan berpotensi sedang, dan lahan yang berpotensi rendah (**Tabel 1.1**). Lahan berpotensi tinggi adalah lahan yang memiliki Kelas Kesesuaian Lahan (KKL) untuk kelapa sawit tergolong sesuai (>75%) dan sesuai bersyarat (<25%). Lahan berpotensi sedang memiliki KKL tergolong sesuai (25-50%) dan sesuai bersyarat (50-75%), sementara lahan berpotensi rendah memiliki KKL tergolong sesuai bersyarat (50-75%) dan tidak sesuai (25-50%) (Goenadi dkk., 2005).

**Tabel 1.1** Potensi dan Kesesuaian Lahan Untuk Perkebunan Kelapa Sawit

No	Kelas Kesesuaian Lahan	Uraian	Luas (ha)
1	Lahan Berpotensi Tinggi	S	22.914.479
		S/CS	1.964.100
		Sesuai/Sesuai bersyarat	
		Jumlah 1	24.878.579
2	Lahan Berpotensi Sedang	S	2.530.500
		CS/CS	142.600
		Sesuai/bersyarat/sesuai	
		CS/N	704.006
		Sesuai/bersyarat/tidak sesuai	
Jumlah 2	3.377.106		
3	Lahan Berpotensi Rendah	S	7.670.100
		CS/N	10.857.106
		Sesuai/bersyarat/tidak sesuai	
		N/s	121.225
		Jumlah 3	18.648.431
	Jumlah Keseluruhan	46.904.116	

Penyebaran areal yang berpotensi untuk pengembangan kelapa sawit tersebut umumnya terdapat di propinsi Nangro Aceh Darussalam (454.468 ha), Sumatera Utara (285.652 ha), Sumatera Barat (47.796 ha), Riau (1.557.863 ha), Jambi (511.433 ha), Sumatera Selatan (1.350.275 ha), Kalimantan Barat (1.252.371 ha), Kalimantan Tengah (1.401.236 ha),

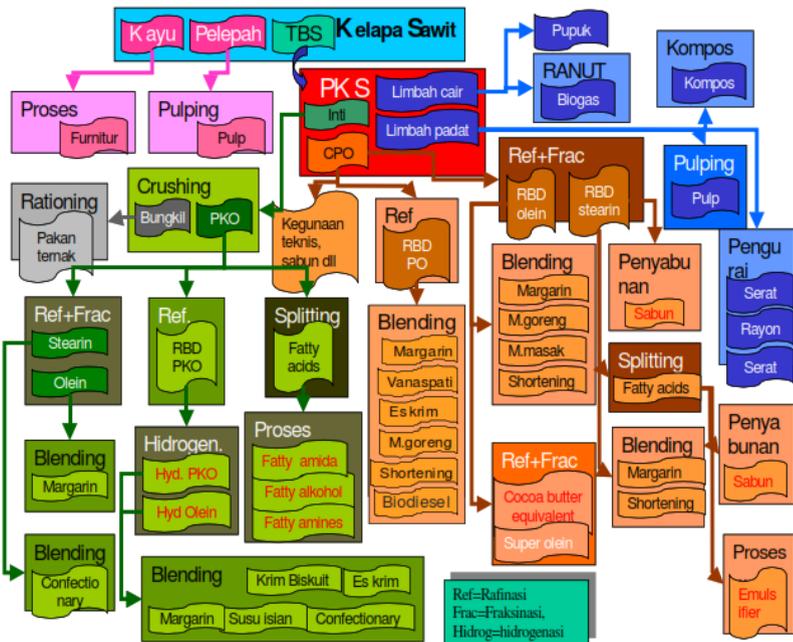
Kalimantan Timur (2.830.015 ha), Kalimantan Selatan (965.544 ha), Irian Jaya (1.511.276 ha), dan Sulawesi Tengah (215.728 ha). Pada saat ini areal berpotensi tinggi sudah terbatas ketersediaannya, dan areal yang masih cukup tersedia dan berpeluang untuk dikembangkan adalah kategori yang berpotensi sedang–rendah. Areal berpotensi rendah–sedang memiliki faktor pembatas untuk pengembangan kelapa sawit yang meliputi:

- a. Faktor iklim yaitu jumlah bulan kering yang berkisar 2-3 bulan/tahun yang menggambarkan penyebaran curah hujan yang tidak merata dalam setahun.
- b. Topografi areal yang berbukit-bergunung dengan kelerengan 25 – 40% (areal dengan kemiringan lereng di atas 40% tidak disarankan untuk pengembangan tanaman kelapa sawit).
- c. Kedalaman efektif tanah yang dangkal, terutama pada daerah dengan jenis tanah yang memiliki kandungan batuan yang tinggi dan kondisi drainase kurang baik.
- d. Lahan gambut.
- e. Drainase yang jelek pada dataran pasang surut, dataran aluvium, dan lahan gambut.
- f. Potensi tanah sulfat masam pada daerah dataran pasang surut.

Produk-produk yang dapat dihasilkan dari minyak sawit sangat luas dengan intensitas modal dan teknologi yang bervariasi. Produksi *Crude Palm Oil* (CPO) Indonesia yang diolah di dalam negeri sebagian besar masih dalam bentuk produk antara seperti RBD *palm oil*, stearin dan

Pendahuluan

olein, yang nilai tambahnya tidak begitu besar dan baru sebagian kecil yang diolah menjadi produk-produk oleokimia dengan nilai tambah yang cukup tinggi (**Gambar 1.2**).



**Gambar 1.2** Pohon Industri Kelapa Sawit

**a. Industri Minyak Makan**

Industri fraksinasi/rafinasi menghasilkan nilai tambah yang relatif kecil tetapi kapasitas terpasang industri ini sudah terlalu besar. Disisi lain, tahapan fraksinasi/rafinasi harus dilakukan dalam industri minyak makan. Nilai tambah yang diperoleh dari perdagangan eceran (retail) minyak makan cukup besar. Oleh karena itu pengembangan industri ini perlu diarahkan kepada usaha retail minyak makan

baik untuk pasar dalam negeri maupun untuk pasar luar negeri. Untuk itu dibutuhkan kebijakan pemerintah yang terpadu dalam pengembangan minyak goreng/makan (*edible oil*).

#### **b. Industri Oleokimia**

Industri oleokimia dasar masih relatif kecil padahal nilai tambahnya cukup besar. Penggunaan minyak/lemak dalam industri oleokimia dunia hanya sekitar 6% dari total produksi minyak/lemak dunia. Namun, industri oleokimia berkembang dengan sangat pesat terutama di Malaysia. Produksi oleokimia dasar dalam 1970-1995 meningkat dari 2,5 juta ton menjadi 5 juta ton dan diperkirakan menjadi 6 juta ton pada 2000. Produksi Malaysia pada tahun 1995 adalah 1,792 juta ton sedangkan Indonesia baru 652 ribu ton/tahun. Segmen pasar oleokimia akan berkembang sejalan dengan perkembangan teknologi oleokimia dan kesadaran masyarakat akan lingkungan serta semakin langkanya petrokimia. Teknologi untuk membuat berbagai produk oleokimia sudah ditemukan tetapi belum layak dikembangkan karena belum adanya insentif untuk produk-produk yang ramah lingkungan.

Dengan potensi dan kemungkinan pengembangannya, maka pengembangan agribisnis kelapa sawit ke depan mengarah pada pengembangan kawasan industri masyarakat perkebunan melalui pemberdayaan di hulu, dan penguatan di hilir. Pengembangan agribisnis kelapa sawit ke depan tidak terlepas dari:

## *Pendahuluan*

- a. Pengembangan sistem dan usaha agribisnis berbasis kelapa sawit,
- b. Mendorong pengembangan pasar modal yang memungkinkan petani sebagai pemegang saham perusahaan,
- c. Pengembangan inovasi teknologi dan kelembagaan, • Pengembangan keseimbangan perdagangan domestik dan internasional,
- d. Pengembangan investasi kebun lengkap dengan pengolahan minyak sawit
- e. Mendorong pengembangan industri hilir kelapa sawit.

Dalam kaitan dengan pengembangan wilayah, pengembangan agribisnis kelapa sawit ke depan tetap berorientasi di sentra-sentra produksi kelapa sawit saat ini, yaitu Sumatera, Kalimantan dan Sulawesi. Pemerintah menargetkan luas areal kelapa sawit dari tahun 2005 hingga 2010 secara berurutan 5,025,094 ha, 5,075,345 ha, 5,126,099 ha, 5,177,360 ha, 5,229,133 ha, dan 5,281,425 ha. Dengan kata lain, kenaikan luas areal tiap tahun dari tahun 2005 hingga tahun 2010 secara berurutan adalah 50,251 ha, 50,754 ha, 51,262 ha, 51,773 ha, dan 52,292 ha (Goenadi dkk., 2005).



### 2.1 Pengertian dan Taksonomi

Kelapa sawit adalah salah satu tumbuhan industri yang penting di Indonesia, karena minyak dari tanaman ini bisa dikonsumsi dan digunakan untuk bahan bakar, serta produk-produk turunan lainnya. Selain itu, tanaman ini juga merupakan sumber minyak nabati terbesar yang dibutuhkan oleh industri dunia. Besarnya keuntungan yang diperoleh dari perkebunan kelapa sawit ini menyebabkan banyak lahan hutan dan lahan jenis lainnya yang dialihfungsikan untuk lahan perkebunan. Kelapa sawit merupakan salah satu tanaman perkebunan yang dapat tumbuh baik di Indonesia, yaitu di daerah-daerah yang memiliki ketinggian kurang dari 500 mdpl (Batubara, 2022). Jika ditanam pada ketinggian lebih dari 500 mdpl maka tanaman ini mengalami pertumbuhan yang lambat, sehingga umur untuk produksi (panen) pertama akan terlambat dan akan meningkatkan biaya perawatan.

Tanaman kelapa sawit merupakan tanaman monokotil, termasuk ke dalam taksonomi dapat diklasifikasikan ke dalam divisi *Tracheophyta* dengan sub divisi *Pteropsida*. Kelapa sawit termasuk ke dalam famili *Palmae* dan sub famili *Cocoideae*. Tanaman ini termasuk ke dalam genus *Elaeis* dan terdiri dari dua spesies, yaitu Kelapa Sawit Afrika (*Elaeis guineensis*) dan Kelapa Sawit Amerika (*Elaeis oleifera*).

## **2.2 Morfologi Kelapa Sawit**

Kelapa sawit antara yang berbuah dan tidak berbuah memiliki morfologi yang sedikit berbeda, kelapa sawit yang sudah berbuah memiliki ukuran diameter batang sebesar 50 hingga 100 cm (diameter ini diukur dari 56-78 cm dari atas tanah), jumlah pelepah sebanyak 40 hingga 56 pelepah, serta memiliki bunga jantan dan betina (Suhatman dkk., 2016). Tanaman yang tidak berbuah tidak memiliki bunga jantan dan bunga betina, serta jumlah pelepah sebanyak 5 hingga 9 pelepah saja. Tanaman ini terdiri atas beberapa bagian yaitu akar, batang, daun, bunga, dan buah.

1. Akar, kelapa sawit yang masih berupa kecambah memiliki akar tunggang. Akar tunggang ini nantinya akan tergantikan oleh akar serabut setelah kecambah memasuki usia 2 minggu. Jika tanaman ini mendapat drainase air yang cukup bagus maka akarnya bisa menembus tanah sedalam 8 meter. Sedangkan akar yang tumbuh ke samping bisa mencapai 16 meter. Kedalaman akar tergantung pada umur tanaman, genetik tanaman, sistem pemeliharaan tanaman, dan drainase yang diperoleh oleh tanaman.
2. Batang, kelapa sawit tidak memiliki kambium, pada umumnya pertumbuhannya tidak memiliki cabang dan memiliki bentuk yang lurus. Batangnya masih belum bisa terlihat hingga umur tiga tahun. Hal ini disebabkan karena batang tersebut masih dibungkus oleh pelepah daun. Pertumbuhan batang juga ditentukan oleh umur tanaman, ketersediaan

## *Kelapa Sawit*

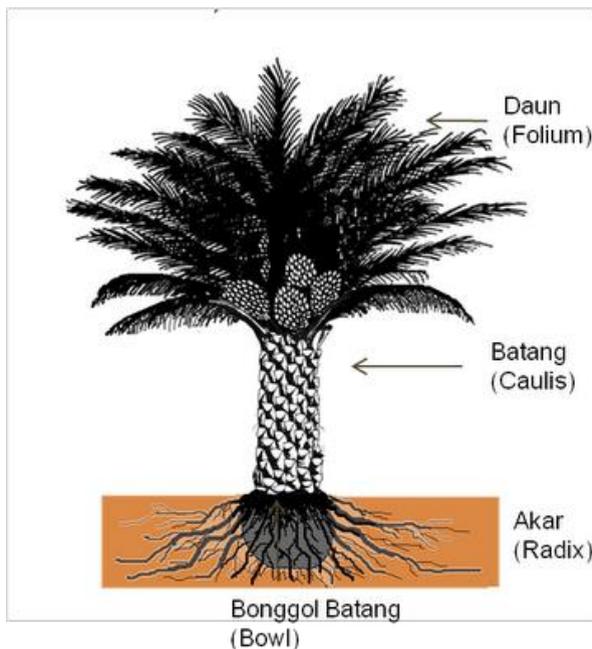
hara, keadaan tanah, iklim, dan genetik pada tanaman itu sendiri.

3. Daun, kelapa sawit tersusun majemuk menyirip membentuk satu pelepah, panjang pelepah tanaman ini berkisar antara 7-9 meter, dengan jumlah anak daun antara 250 hingga 400 helai. Jumlah pelepah pada tanaman sawit yang dirawat berkisar antara 40 hingga 50-an pelepah. Kelapa sawit yang tumbuh liar jumlah pelepahnya bisa mencapai 60 pelepah. Tanaman sawit muda bisa menghasilkan 4 hingga 5 pelepah baru setiap bulan. Sedangkan tanaman yang sudah tua hanya bisa menghasilkan 2 hingga 3 pelepah setiap bulannya. Luas permukaan daun memiliki pengaruh yang besar terhadap produktivitas hasil tanaman kelapa sawit. Semakin luas permukaan daun maka produktivitasnya juga akan semakin tinggi. Pertumbuhan dan perkembangan daun setiap bulannya dipengaruhi oleh faktor umur, lingkungan tempat tumbuh, genetik tanaman, dan iklim.
4. Bunga, pada satu batang kelapa sawit terdapat bunga jantan dan bunga betina. Bunga jantan memiliki bentuk lonjong memanjang, sedangkan bunga betina memiliki bentuk yang agak bulat. Bunga jantan dan bunga betina ini berpengaruh terhadap jumlah tandan yang akan tumbuh pada tanaman kelapa sawit.
5. Buah, bagian dari kelapa sawit yang diolah menjadi minyak adalah buah. Buah sawit memiliki warna bervariasi dari hitam, ungu, hingga merah. Warna buah ini bergantung pada bibit yang digunakan. Namun secara umum, buah sawit berwarna

## *Kelapa Sawit*

kemerahan, dengan ukuran sebesar plum besar, dan tumbuh dalam tandan besar. Buah sawit akan bergerombol dalam tandan yang muncul dari tiap pelepah. Kandungan minyak yang dihasilkan oleh setiap buah kelapa sawit akan bertambah sesuai kematangan buah.

Setiap buah terdiri dari lapisan luar yang mengandung minyak (perikarp) dengan biji tunggal (inti sawit) yang juga kaya akan minyak. Gambar morfologi tanaman kelapa sawit dapat dilihat pada **Gambar 2.1**.



**Gambar 2.1** Morfologi kelapa sawit (<https://rtri.my.id/aspek-botani-dan-morfologi-tanaman-kelapa-sawit/>)

### **2.3 Tandan Kosong Kelapa Sawit**

Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) merupakan limbah utama dari industri pengolahan kelapa sawit. Basis satu ton tandan buah segar (TBS) yang diolah menghasilkan minyak sawit kasar (CPO) sebanyak 0,21 ton (21%) serta minyak inti sawit (PKO) sebanyak 0,05 ton (5%) dan sisanya merupakan limbah dalam bentuk tandan buah kosong, serat, dan cangkang biji yang jumlahnya masing-masing 23%, 13,5%, dan 5,5% dari tandan buah segar (Anwar, 2008). TKSS merupakan sumber bahan organik yang kaya unsur hara N, P, K, dan Mg. Jumlah tandan kosong kelapa sawit diperkirakan sebanyak 23% dari jumlah tandan buah segar yang di olah. Dalam setiap ton tandan kosong kelapa sawit mengandung hara N 1,5%, P 0,5%, K 7,3%, dan Mg 0,9% yang dapat digunakan sebagai bahan substitusi pupuk pada tanaman kelapa sawit (Sarwono, 2008).

Ketersediaan tandan kosong kelapa sawit di lapangan cukup besar dengan peningkatan jumlah dan kapasitas pabrik kelapa sawit untuk menyerap tandan buah segar sebagai produk samping. Saat ini tandan kosong kelapa sawit digunakan sebagai bahan organik bagi pertanaman kelapa sawit secara langsung maupun tidak langsung. Pemanfaatan secara langsung ialah dengan menggunakan tandan kosong sebagai mulsa sedangkan secara tidak langsung dengan mengomposkan terlebih dahulu sebelum digunakan sebagai pupuk organik. Bagaimanapun juga pengembalian bahan organik kelapa sawit ke tanah akan menjaga kelestarian kandungan bahan organik lahan kelapa sawit dan kandungan hara dalam tanah.

Jenis limbah kelapa sawit pada generasi pertama adalah limbah padat yang terdiri dari tandan kosong, pelepah, cangkang, dan lain-lain. Selain limbah padat juga dihasilkan limbah cair. Limbah padat dan cair pada generasi berikutnya dapat diolah lagi menjadi suatu produk yang dapat memiliki manfaat serta nilai ekonomi. Pada **Tabel 2.1** dapat dilihat potensi limbah kelapa sawit yang dapat dimanfaatkan sehingga mempunyai nilai ekonomi yang tinggi (PPHP, 2006).

**Tabel 2.1** Jenis, Potensi, dan Pemanfaatan Limbah Pabrik Kelapa Sawit (PPHP, 2006)

Jenis	Potensi per Ton TBS (%)	Manfaat
Tandan Kosong	23,0	Pupuk, kompos, pulp kertas, papan partikel, energi Wet
Decanter Solid	4,0	Pupuk, kompos, makanan ternak
Cangkang	6,5	Arang, karbon aktif, papan partikel
Serabut (fiber)	13,0	Energi, pulp kertas, papan partikel
Limbah Cair	50,0	Pupuk, kompos Air Kondesat Air umpan broiler

Kandungan hara tandan kosong hasil penelitian dari Pusat Penelitian Kelapa Sawit dapat dilihat pada **Tabel 2.2** (Darmosarkoro dan Rahutomo, 2007).

**Tabel 2.2** Analisa Kandungan Hara Tandan Kosong Kelapa Sawit

<b>C</b> <b>(%)</b>	<b>N</b> <b>(%)</b>	<b>P</b> <b>(%)</b>	<b>K</b> <b>(%)</b>	<b>C/N</b> <b>(ppm</b> <b>)</b>	<b>Mg</b> <b>(%)</b>	<b>B</b> <b>(%</b> <b>)</b>	<b>Cu</b> <b>(%</b> <b>)</b>	<b>Zn</b> <b>(%</b> <b>)</b>
42,	0,8	0,2	2,9	9,4	0,3	10	23	51
8	0	2	0		0			

TKSS dapat berfungsi ganda, selain menambah hara dalam tanah, juga meningkatkan kandungan bahan organik tanah yang sangat diperlukan bagi perbaikan sifat fisik tanah. Dengan meningkatnya bahan organik tanah maka struktur tanah semakin mantap dan kemampuan tanah menahan air bertambah baik. Perbaikan sifat fisik tanah tersebut berdampak positif terhadap pertumbuhan akar dan penyerapan unsur hara.

*Kelapa Sawit*

## **TEKNOLOGI PENGOLAHAN TANDAN KOSONG KEPALA SAWIT**

### **3.1 Karbonisasi Tandan Kosong Kelapa Sawit**

TKKS merupakan limbah yang mengandung lignoselulosa yang belum dimanfaatkan secara optimal. Selama ini TKS digunakan sebagai penambah bahan bakar. TKS dibakar dalam *incinerator* untuk memudahkan pembuangannya dan abunya dipakai sebagai pupuk, tetapi pembakaran TKS ke dalam *incinerator* telah lama dilarang karena menyebabkan polusi udara (Mangoensoekarjo dan Semangun, 2005).

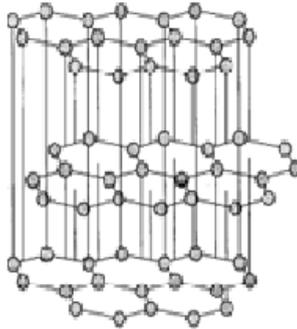


**Gambar 3.1** Tandan sawit jenis Tenera (a) dan Tandan Kosong Sawit (b) (Arimbi dan Dini, 2013a)

TKKS merupakan biomassa yang dapat dikonversi menjadi karbon. Karbon merupakan unsur yang berlimpah jumlahnya di alam. Unsur ini dapat ditemukan pada material organik seperti kayu, batu bara, atau serat alam. Untuk menghasilkan karbon dari material organik dilakukan melalui proses penguraian senyawa organik yang disebut dengan proses karbonisasi. Proses ini merupakan proses untuk mengkonversi material organik menjadi arang dengan pemanasan, sehingga senyawa-senyawa kompleks yang menyusun material organik terurai menjadi arang dengan kandungan unsur karbon yang tinggi. Senyawa-senyawa kompleks yang menyusun material organik diantaranya terdiri atas hemiselulosa, selulosa, dan lignin. Masing-masing senyawa tersebut terurai pada suhu yang berbeda, senyawa hemiselulosa yang merupakan polimer dari beberapa monosakarida seperti pentosan dan heksosan terurai paling awal yaitu pada suhu 200-260 °C, kemudian diikuti oleh penguraian selulosa pada suhu 240-350 °C dan lignin terurai paling akhir yaitu pada 280-500 °C (Browne, 1958).

Karbonisasi (pengarangan) adalah suatu proses pirolisis (pembakaran) tak sempurna dengan udara terbatas dari bahan yang mengandung karbon. Pada proses ini pembentukkan struktur pori dimulai. Tujuan utama dalam proses ini untuk menghasilkan butiran yang mempunyai daya serap dan struktur yang rapi. Karbon ini terdiri dari plat-plat dasar yang atom karbonnya terikat secara kovalen dalam suatu kisi heksagonal mirip dengan grafit (Kinoshita, 1988). Plat-plat ini terkumpul satu sama lain membentuk kristal-kristal dengan

susunan tidak beraturan dan jarak antar platnya acak seperti pada **Gambar 3.2**.



**Gambar 3.2** Letak Atom Karbon dalam Kristal Grafit (Kristal Heksagonal)

Menurut FAO dalam Ferry (2002), selama proses karbonisasi terjadi beberapa proses:

1. Pada suhu 20 sampai 110 °C, terjadi penyerapan panas oleh bahan, sehingga komponen volatil dalam air menguap.
2. Pada suhu 110 - 270 °C, sisa air yang masih terdapat dalam bahan meguap dan mulai terjadi peruraian selulosa menghasilkan karbon monoksida, asam asetat dan metanol.
3. Pada suhu 270 - 290 °C, terjadi peruraian eksotermal pada bahan menghasilkan gas dan uap bersama-sama dengan ter.
4. Pada suhu 290 - 400 °C, peruraian bahan berlangsung terus dan dihasilkan gas karbon monoksida, karbon dioksida, asam asetat, metanol dan ter.

Untuk menghasilkan produk karbon yang sesuai maka perlu diperhatikan:

**a. Waktu karbonisasi**

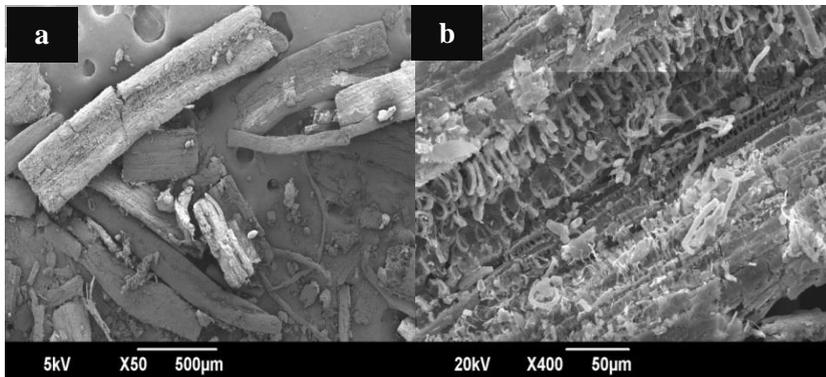
Jika waktu karbonisasi diperpanjang maka reaksi pirolisis semakin sempurna sehingga hasil arang semakin turun tetapi cairan dan gas makin meningkat.

**b. Suhu karbonisasi**

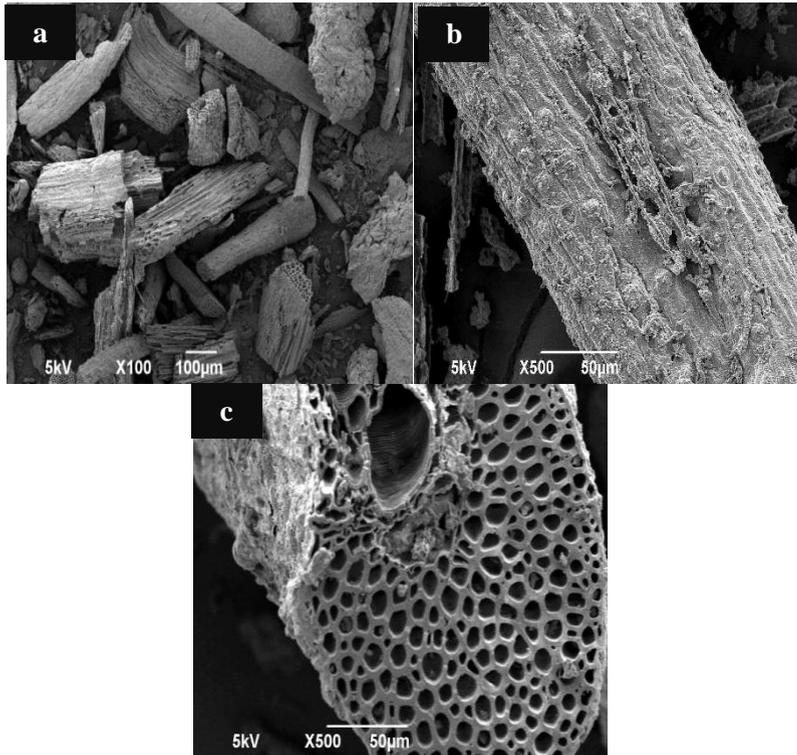
Semakin tinggi suhu yang digunakan pada proses pirolisis arang yang akan diperoleh makin berkurang sedangkan hasil cairan dan gas semakin meningkat. Hal ini disebabkan makin banyaknya zat-zat yang terurai dan teruapkan. Proses dekomposisi selulosa akan berakhir pada suhu 300-350 °C dan terjadi pembentukan struktur karbon (Saputro, 2009).

Hasil percobaan karbonisasi TKKS kering (diameter 0,25 mm pada suhu 350 °C selama 30 menit dapat dilihat pada **Gambar 3.3** (Arimbi dan Dini, 2013a). Struktur dari TKKS yang berbentuk serat dan berpori dapat ditunjukkan pada **Gambar 3.3(a)** dengan perbesaran 400x pada **Gambar 3.3(b)** struktur TKKS berbentuk serat memanjang dimana pada permukaan terdapat pori. Hal ini dikarenakan komponen utama TKKS yang berupa selulosa, hemiselulosa dan lignin masih saling berikatan. TKKS yang telah dikarbonisasi mengalami perubahan warna dari coklat menjadi hitam dengan struktur yang tidak jauh berbeda dengan TKKS

sebelum karbonisasi. Warna hitam ini menunjukkan bahwa TKKS telah mengalami perubahan dari struktur fiber menjadi karbon. Struktur pori dari TKKS akan meningkat setelah proses karbonisasi, fenomena ini dapat dilihat pada **Gambar 3.4**. Struktur permukaan TKKS lebih banyak memiliki pori. Perlakuan panas yang diberikan pada proses karbonisasi menyebabkan senyawa selulosa, hemiselulosa dan lignin terurai menjadi 3 komponen utama yaitu karbon, tar, dan gas (*volatile matter*). Karbon inilah yang membentuk struktur pori selama proses karbonisasi. Dilihat dari penampang batang serat TKKS (**Gambar 4.4(c)**), ukuran pori yang dimiliki berkisar antara 3,05  $\mu\text{m}$ -63,34  $\mu\text{m}$ .



**Gambar 3.3** SEM images TKKS perbesaran 50x (a) dan perbesaran 400x (b)

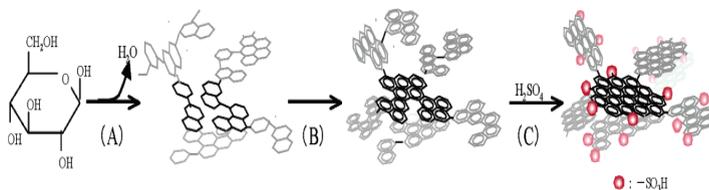


**Gambar 3.4** SEM images TKS-C (a), perbesaran 500x(b) dan penampang TKS-C (c)

### **3.2 Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi dengan Proses Karbonisasi-Sulfonasi**

Karbonisasi merupakan proses dekomposisi dengan pemanasan pada temperatur tinggi yang mendorong terjadinya proses karbonisasi tidak sempurna untuk membentuk material karbon polisiklik aromatik, sedangkan sulfonasi merupakan proses untuk menambahkan gugus aktif  $-\text{SO}_3\text{H}$  ke dalam material

karbon polisiklik tersebut. Tahap sulfonasi dapat merusak struktur pori katalis sehingga luas permukaan katalis akan berkurang. Pori katalis yang besar akan menyebabkan reaktan lebih mudah berdifusi ke bagian dalam katalis. Hal ini dapat menyebabkan kontak yang lebih intensif antara reaktan dengan pusat asam katalis dan katalis akan menghasilkan aktivitas yang lebih baik. Proses sulfonasi dari material karbon hasil pirolisis akan menghasilkan padatan yang stabil dengan massa jenis sisi aktif yang besar. Dengan demikian, proses karbonisasi dan sulfonasi yang baik dari senyawa sakarida akan menghasilkan struktur karbon yang stabil dengan densitas gugus  $-SO_3H$  yang besar (Liu dkk., 2009). Selain itu katalis karbon tersulfonasi memiliki gugus karbon yang stabil dan tidak larut dalam kondisi asam maupun basa. Katalis ini dapat dengan mudah dipisahkan dari reaksi dan sangat mudah untuk digunakan kembali (Kang dkk., 2013). Proses sintesis material karbon tersulfonasi melalui proses karbonisasi-sulfonasi ditampilkan dalam **Gambar 3.5**.



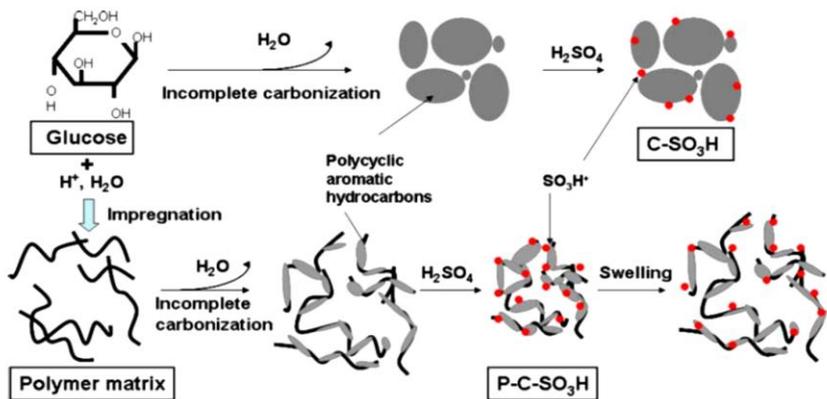
**Gambar 3.5** Preparasi Karbon Tersulfonasi (Okamura dkk., 2006). (A) Karbonisasi ; (B) Karbonisasi tidak Sempurna ; (C) Sulfonasi

Katalis yang dihasilkan melalui proses karbonisasi-sulfonasi memiliki jumlah gugus fungsional hidrofilik yang besar sehingga mampu menyediakan akses yang baik untuk reaktan hidrofilik untuk dapat bereaksi dengan kelompok-SO<sub>3</sub>H. Namun, gugus-gugus fungsional hidrofilik tersebut dapat menjadi penghalang dalam penggabungan molekul hidrofobik (asam lemak) ke pusat aktif katalis. Akibatnya, katalis ini masih kurang baik untuk digunakan dalam reaksi-reaksi hidrofobik karena reaksi hanya dapat terjadi jika reaktan dapat mengakses permukaan katalis. Katalis asam padat yang dihasilkan dari proses karbonisasi-sulfonasi memiliki luas permukaan spesifik yang relatif rendah yakni <8 m<sup>2</sup>/g (Lou dkk., 2008; Nakajima dkk., 2008) sehingga kemampuan katalis tersebut masih kurang baik untuk mengkatalisis reaksi pada molekul-molekul reaktan yang kecil seperti reaksi asam asetat dengan metanol.

### **3.3. Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi dengan Proses Impregnasi**

Untuk menyikapi keterbatasan katalis karbon tersulfonasi yang memiliki luas permukaan spesifik yang kecil tersebut, maka dikembangkan prosedur sintesis katalis dengan luas permukaan spesifik yang besar sehingga kontak antara reaktan dengan permukaan katalis menjadi lebih intensif. Strategi awalnya dikemukakan oleh Mo dkk. (2008) di dalam penelitiannya untuk mensintesis katalis karbon tersulfonasi (P-C-SO<sub>3</sub>H) dengan proses pirolisis yang disertai impregnasi dan diikuti dengan proses sulfonasi. Prinsip impregnasi adalah memasukkan katalis logam secara paksa ke

dalam rongga-rongga pengembangan. Hasilnya katalis (P-C-SO<sub>3</sub>H) memiliki luas permukaan spesifik dan tingkat kepadatan asam yang lebih besar dari katalis (C-SO<sub>3</sub>H) yang dihasilkan dengan proses pirolisis-sulfonasi tanpa impregnasi. Proses impregnasi ini bertujuan untuk memberikan *support* pada katalis sehingga material karbon yang dihasilkan dari proses pirolisis tidak hancur melainkan membentuk luas permukaan aktif yang lebih besar. Proses pembuatan katalis melalui proses pirolisis-sulfonasi dengan dan tanpa impregnasi ditunjukkan dalam **Gambar 3.6**.



**Gambar 3.6** Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi C-SO<sub>3</sub>H dan P-C-SO<sub>3</sub>H (Mo dkk., 2008)

Beberapa penelitian telah dikembangkan terkait dengan proses impregnasi ini. Kitano dkk. (2009) meneliti katalis karbon dengan luas permukaan spesifik yang tinggi dapat disintesis dengan proses impregnasi menggunakan ZnCl<sub>2</sub> yang dilanjutkan dengan proses sulfonasi. Dalam hasil penelitiannya, katalis karbon

tersulfonasi yang diperoleh melalui proses impregnasi menggunakan  $ZnCl_2$  ini memiliki *acid site density* sebesar 1,3 mmol/g dan hasil BET menunjukkan bahwa katalis memiliki luas permukaan spesifik sebesar 805  $m^2/g$  dengan temperatur pirolisis optimum pada 450 °C. Sedangkan katalis karbon tersulfonasi yang dihasilkan tanpa proses impregnasi memiliki *acid site density* sebesar 0,5 mmol/g dan luas permukaan spesifik hanya sebesar 33  $m^2/g$ . Namun penggunaan  $ZnCl_2$  sebagai agen pengaktif telah menurun karena masalah ekonomi dan pencemaran lingkungan karena adanya senyawa seng (Zn) yang berbahaya. Selanjutnya Fu dkk. (2012) mengembangkan prosedur sintesis katalis asam padat berbasis karbon dengan proses impregnasi menggunakan  $H_3PO_4$  untuk menghasilkan katalis dengan luas permukaan spesifik yang tinggi untuk menjamin aksesibilitas gugus  $-SO_3H$  yang baik ke dalam pusat aktif katalis yang dilakukan melalui variasi temperatur dan waktu.

### **3.4 Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi dengan Proses Hidrotermal**

Proses karbonisasi hidrotermal sering disebut sebagai proses karbonisasi basah. Proses hidrotermal dilakukan dengan cara memanaskan biomassa dalam kondisi basah dengan temperatur tertentu (170 - 220 °C) dengan tekanan 10 - 22 bar atau tekanan *saturated steam*. Proses karbonisasi hidrotermal merupakan salah satu metode untuk membentuk material polisiklik aromatik sekaligus memasukkan gugus fungsi tertentu ke dalam kerangka karbon yang dihasilkan dengan menambahkan

zat aditif tertentu. Kelebihan dari proses ini adalah kondisi temperatur yang relatif lebih rendah dari pirolisis, tidak dibutuhkannya aliran gas inert untuk menghilangkan oksigen dari proses, ramah lingkungan, murah, dan prosesnya sederhana (Wei dkk., 2009).

Secara umum katalis asam berbasis dasar karbon dapat disintesis melalui proses hidrotermal dilanjutkan dengan proses sulfonasi. Pada proses hidrotermal terjadi karbonisasi secara tidak sempurna terhadap material biomassa untuk pembentukan material karbon polisiklik aromatik sementara pada proses sulfonasi terjadi penambahan gugus aktif  $-SO_3H$  ke dalam material karbon hasil karbonisasi hidrotermal (Santoso dkk., 2016).

Hal yang sama dengan proses karbonisasi-sulfonasi, katalis yang dihasilkan menggunakan proses hidrotermal-sulfonasi ini mampu menghasilkan katalis yang stabil dengan tingkat kepadatan  $-SO_3H$  yang besar. Namun proses sulfonasi menggunakan asam kuat seperti asam sulfat membutuhkan temperatur yang tinggi dan waktu yang lama sehingga kondisi tersebut menjadi kurang ramah lingkungan. Penggunaan asam sulfat dalam jumlah yang besar dapat menghasilkan limbah kimia yang membahayakan lingkungan (Santoso dkk., 2016).

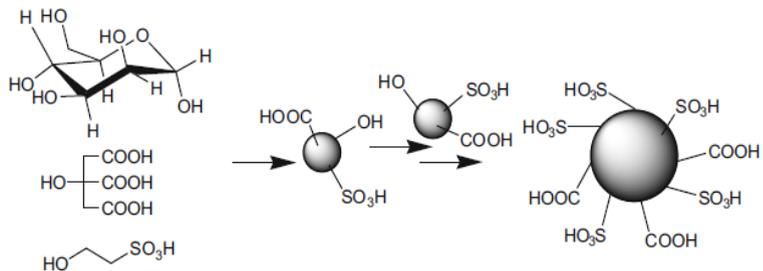
Beberapa kajian katalis tersebut mampu mengubah selulosa menjadi glukosa. Hasil penelitian menunjukkan karbon aktif tersulfonasi memiliki kinerja terbaik dalam menghasilkan konversi yang tinggi. Hasil riset sebelumnya menunjukkan katalis karbon aktif tersulfonasi memiliki konversi yang lebih tinggi

dibandingkan katalis asam (Onda dkk., 2008b). Syarat karbon yang digunakan sebagai support katalis harus dalam bentuk struktur poliaromatik hidrokarbon. Pada struktur poliaromatik hidrokarbon katalis gugus sulfonat memungkinkan untuk dilekatkan. Dengan demikian proses karbonisasi dilakukan pada temperatur 350-400 °C untuk membentuk struktur poliaromatik (Mochida dkk., 2006). Setelah proses karbonisasi langkah berikutnya adalah proses sulfonasi, dalam proses ini gugus sulfonat diharapkan terikat pada struktur aromatiknya. Penggunaan katalis heterogen/padat memiliki keunggulan yaitu proses tidak korosif (pH normal). Jika proses selesai, katalis tersebut dipisahkan dengan cara filtrasi, untuk selanjutnya dapat diaktifkan (dipergunakan) kembali, sehingga produksi katalis ini tidak menghasilkan limbah.

Deshmane dkk. (2013) mensintesis katalis karbon tersulfonasi dari glukosa menggunakan proses hidrotermal yang dilanjutkan dengan proses sulfonasi menggunakan asam sulfat. Proses karbonisasi hidrotermal dilakukan pada temperatur 200 °C selama 24 jam. Luas permukaan yang dihasilkan dari proses karbonisasi hidrotermal relatif kecil yakni kurang dari 10 m<sup>2</sup>/g. Kemudian material hasil karbonisasi hidrotermal disulfonasi pada temperatur 150 °C selama 15 jam dan menghasilkan material karbon tersulfonasi yang memiliki kandungan karbon sebesar 53% dan kandungan sulfur mencapai 1,45 % dengan luas permukaan spesifik yang besar yakni 300 - 600 m<sup>2</sup>/g.

Pengembangan proses selanjutnya telah dilakukan dengan satu langkah yaitu proses hidrotermal

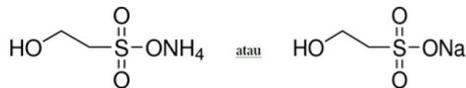
(Liang dkk., 2010; Xiao dkk., 2010a; b) dimana asam *hydroxyethylsulfonic* digunakan sebagai sumber gugus fungsional yang dapat menghasilkan gugus sulfonat yang terikat pada karbon dan memiliki gugus hidroksil. Proses ini dilakukan selama 4 jam, pada 180 °C dan karbon yang digunakan berasal dari glukosa dengan kandungan ion H<sup>+</sup> dari karbon yang dihasilkan sekitar 1,7 mmol/g, sedangkan penelitian lainnya yang menggunakan *furaldehyde* dan *polyvinyl alcohol* sebagai sumber karbon menghasilkan kandungan H<sup>+</sup> sebesar 2,4 mmol/g dimana nilai ini lebih tinggi dibandingkan dengan katalis asam padat seperti Nafion dan Amberlyst-15 (0,8 mmol/g) dan katalis karbon tersulfonasi menggunakan proses pirolisis-sulfonasi (<2 mmol/g). Proses reaksi yang terjadi menggunakan proses hidrotermal seperti pada **Gambar 3.7**.



**Gambar 3.7** Pembuatan Katalis karbon Tersulfonasi dengan Metode Hidrotermal (Xiao dkk., 2010b)

Pada proses hidrotermal-sulfonasi satu tahap yang menggunakan asam sulfat dicampurkan dengan

suatu bahan sakarida terjadi karbonisasi secara sangat cepat dan mengakibatkan terbentuknya material karbon dengan permukaan yang hidrofilik sehingga akan menyebabkan sulitnya proses sulfonasi untuk membentuk permukaan katalis dengan sisi aktif yang besar dikarenakan gugus  $-SO_3H$  sulit menempel pada katalis. Berbeda halnya dengan digunakan *2-hydroxyethylsulfonic acid*, asam ini tidak memiliki kemampuan dehidrasi sehingga proses karbonisasi dengan asam ini berjalan lebih lambat dan gugus hidroksil yang terlibat dalam proses ini mampu membantu mengikat gugus  $-SO_3H$  pada permukaan katalis. Perlu diketahui bahwa *2-hydroxyethylsulfonic acid* (**Gambar 3.8**) merupakan asam yang tidak stabil sehingga asam ini umumnya diperoleh dalam bentuk garam natrium atau garam ammonium.



**Gambar 3.8** Struktur 2-hydroxyethyl sulfonic acid

Song dkk. (2012) mensintesis katalis karbon tersulfonasi dengan proses hidrotermal satu tahap menggunakan gliserol dan *sulfuric acid* pekat pada temperatur 180 °C selama 0,5 jam. *Sulfuric acid* pekat bertindak sebagai molekul *bifunctional* dalam mengkatalisis proses karbonisasi gliserol dan membentuk kelompok  $-SO_3H$  pada katalis secara simultan. Hasilnya katalis karbon tersulfonasi ini memiliki

*acid site density* sebesar 1,6 mmol/g dan luas permukaan spesifik sebesar 87 m<sup>2</sup>/g. Xiao dkk. (2010b) mensintesis katalis karbon tersulfonasi menggunakan glukosa, asam sitrat, dan *hydroxyethylsulfonic acid* dengan proses hidrotermal satu tahap pada temperatur 180 °C selama 4 jam. Dalam proses ini, *hydroxyethylsulfonic acid* berperan untuk menambahkan gugus aktif –SO<sub>3</sub>H ke dalam katalis, sedangkan asam sitrat berperan sebagai *supplier* gugus karbonil untuk mencegah terurainya gugus aktif –SO<sub>3</sub>H menjadi gugus sulfonat atau *sulfone*. Hasilnya katalis ini memiliki nilai *acid site density* sebesar 1,7 mmol/g dengan perbandingan gugus karbonil dengan gugus asam sulfonat sebesar 1:3. Hasil BET menunjukkan katalis memiliki luas permukaan spesifik sebesar 138 m<sup>2</sup>/g.

Penelitian lain telah dilakukan dengan bahan dasar karbon yang berbeda untuk menghasilkan katalis karbon tersulfonasi seperti dari ampas kopi (Ngaosuwan dkk., 2016), karbohidrat (Roldán dkk., 2015), selulosa (Dong dkk., 2016) dan dari rumput (Al-Lagtah dkk., 2016). Pada **Tabel 3.1** telah dirangkum penelitian terdahulu pembuatan katalis padat tersulfonasi.

**Tabel 3.1** Perbandingan Jenis Katalis Padat Tersulfonasi dan Kandungan Ion H<sup>+</sup> yang dihasilkan

Katalis	Metode Sulfonasi	Total acidity (mmol/g)	Referensi
Katalis padat berbasis karbon (C-SO <sub>3</sub> H) disulfonasi dengan 10%, 20% dan 30% (v/v) <i>hydroxyethylsulfonic acid</i>	Dua tahap: (Karbonisasi 350 °C, 1 jam dan Sulfonasi 180 °C, 6 jam)	3,569	(Ma'rifah dkk., 2019)
Katalis padat berbasis karbon (C-SO <sub>3</sub> H) disulfonasi dengan 10% (b/v) asam sulfat	Dua tahap: (Karbonisasi 300 °C, 4 jam dan Sulfonasi 120 °C, 6 jam)	2,84	(Fraga dkk., 2016)
Katalis padat berbasis glukosa dengan <i>hydroxyethylsulfonic acid</i>	Satu tahap: (Karbonisasi dan sulfonasi 180 °C, 4 jam)	2,10	(Nata dkk., 2015)
Katalis padat berbasis glukosa	Satu tahap: (Karbonisasi dan sulfonasi 180 °C, 4 jam)	4,22	(Qi dkk., 2014)
Katalis padat berbasis karbon (C-SO <sub>3</sub> H) disulfonasi	Dua tahap: (Karbonisasi 400-500 °C, 15 menit)	0,95	(Li dkk., 2013)

dengan 30% (b/v) dan  
asam sulfat Sulfonasi  
150 °C, 2  
jam

**Lanjutan Tabel 3.1** Perbandingan Jenis Katalis Padat Tersulfonasi dan Kandungan Ion H<sup>+</sup> yang dihasilkan

Katalis	Metode Sulfonasi	Total acidity (mmol/g)	Referensi
Katalis padat berbasis karbon	Dua tahap: (Karbonisasi 375 °C, 30 menit dan Sulfonasi 150 °C, 15 jam)	3,69	(Lou dkk., 2012)
Katalis padat berbasis gliserol	Satu tahap: (Karbonisasi dan sulfonasi 180 °C, 30 menit)	1,60	(Song dkk., 2012)
Katalis karbon berbasis furaldehid dengan <i>p-toluenesulfonic acid</i>	Satu tahap: (Karbonisasi dan sulfonasi 180 °C, 4 jam)	1,80	(Xiao dkk., 2010a)



**BIOKONVERSI SERAT KELAPA  
SAWIT DENGAN *DILUTED-ACID*  
*HYDROTHERMAL TREATMEN*  
SEBAGAI/DALAM PEMBUATAN  
BIOETANOL**

**4.1 Pendahuluan**

Bioetanol sebagai sumber energi alternatif dapat diperoleh dengan biokonversi limbah industri *Crude Palm Oil*. Penelitian yang dilakukan oleh (Sluiter, 2006) pembuatan bioetanol dari *palm kernel press cake* (PKC) dengan metode hidrolisis enzim selama 113 jam dan fermentasi kadar glukosa yang didapat sebesar 53% dan etanol sebesar 52%. Penelitian yang dilakukan (Boussarsar Houda dan al, 2009) tentang optimasi kadar *xylose* dari ampas tebu menggunakan metode *hydrothermal treatment* dengan variasi suhu dan waktu, hasil optimum pada suhu 170 °C dengan waktu 2 jam dan kadar *xylose* yang di dapat sebesar 78%. Biokonversi selulosa dari serat kelapa sawit dengan *hydrothermal treatment* telah dilakukan, dimana hasil optimum yang dicapai pada konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% pada suhu 150 °C dengan konsentrasi glukosa 1,36 mg/mL dan bioetanol yang didapatkan 6,4% (Khairunnisa dan Fatimah, 2012). Untuk mengoptimasi kondisi operasi produksi glukosa dari serat kelapa sawit dan konsentrasi bioetanol yang besar, maka perlu ditinjau kembali waktu *hydrothermal* dan rasio serat terhadap larutannya (rasio solid:liquid). Dengan variabel proses diatas diharapkan kadar gula dan bioetanol yang dihasilkan akan meningkat. Dengan penelitian lanjutan ini dilakukan pula

karakterisasi terhadap serat kelapa sawit sebelum dan sesudah hidrolisis pada kondisi optimal.

## **4.2 Teknik Pengolahan**

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor *hydrothermal*, botol semprot, neraca analitik, gelas ukur, gelas beker, gelas arloji, *hot plate*, corong, termometer, Erlenmeyer, oven, sudip, dan seperangkat buret, *shaker*, *autoclave*. Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah serat kelapa sawit/*fiber cake* (FC), *Saccharomyces cerevisiae*, *aquadest*, kertas saring, asam sulfat ( $H_2SO_4$ ), natrium hidroksida (NaOH), ammonium sulfat ( $(NH_4)_2SO_4$ ),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , yeast ekstrak, indikator metil biru, fehling A, fehling B, aluminium *foil*.

### **4.2.1 Acid Hydrolysis Treatment**

FC yang telah dihaluskan (2,5%, 5%, 7,5%, dan 10% w/v) ditambahkan *aquadest* sebanyak dalam 30 mL, setelah itu dilakukan *acid* hidrolisis *ttreatment* dengan reaktor *hydrothermal* menggunakan katalis  $H_2SO_4$  dengan variasi konsentrasi 2% dan suhu 150 °C, selama 1 jam, 2 jam, 3 jam, dan 4 jam. Larutan yang didapat kemudian disaring, hasil penyaringan kemudian diambil padatnya sedangkan larutan hasil filtrasi dianalisis dengan menggunakan metode Fehling untuk dihitung kadar glukosa.

### **4.2.2 Pembuatan Starter**

*Saccharomyces Cerevisiae* diambil dari biakan sebanyak 2 ose dicampurkan dalam 20 mL medium (glukosa 10 g/L; *yeast extract* 10 g/L,  $KH_2PO_4$  10 g/L;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0,1 g/L; dan  $(NH_4)_2SO_4$  0,1 g/L) dalam 100 mL flask, kemudian diinkubasi pada suhu kamar selama 24 jam menggunakan *orbital shaker* dengan kecepatan

100 rpm. Medium yang digunakan sebelumnya sudah disterilisasi dengan *autoclave* selama 20 menit.

#### 4.2.3 Proses Fermentasi

Larutan filtrat (20 mL) ditambahkan dengan nutrient 25 mL (*yeast extract* (2 g/L),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,05 g/L; dan  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (1 g/L), selanjutnya nutrient ini di sterilisasi selama 20 menit. Setelah didinginkan, ditambahkan stater (5 mL), kemudian ditutup rapat dan diletakkan pada *shaker* dengan kecepatan 150 rpm. Proses penambahan *stater* ini dilakukan dalam *laminar flow* dan fermentasi berlangsung selama 3 hari.

#### 4.3. Karakterisasi dan Analisis Sampel

- a. Analisis kandungan glukosa dengan metode Fehling (SNI 01-2891-1992)
- b. *Scanning Electron Microscope* (SEM), dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi sampel sebelum dan sesudah *treatment*.
- c. *X-Ray Diffraction* (XRD), dilakukan untuk mengetahui struktur kristal dari sampel sebelum dan sesudah *treatment*.

*Crystallinity Index* (CrI) dihitung dengan cara:

$$CrI = \frac{(I_{002} + I_{am})}{I_{002}} 100\%. \quad \dots\dots (4.1)$$

Dimana:

CrI = *Crystallinity Index*

$I_{002}$  = Kristal

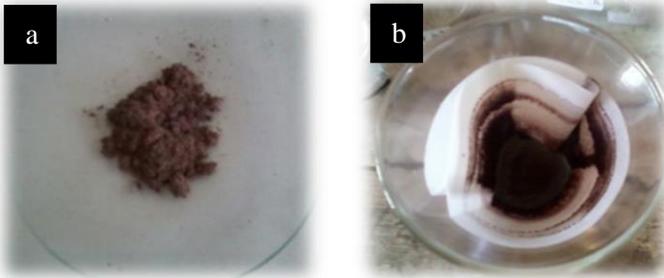
$I_{am}$  = *Amorph*

- d. Analisis kandungan etanol, dengan menggunakan *Gas Chromathography* (GC).

## 4.4 Hasil dan Pembahasan

### 4.4.1 Karakteristik Serat Kelapa Sawit (*Fiber Cake*) Sebelum dan Sesudah Hidrolisis

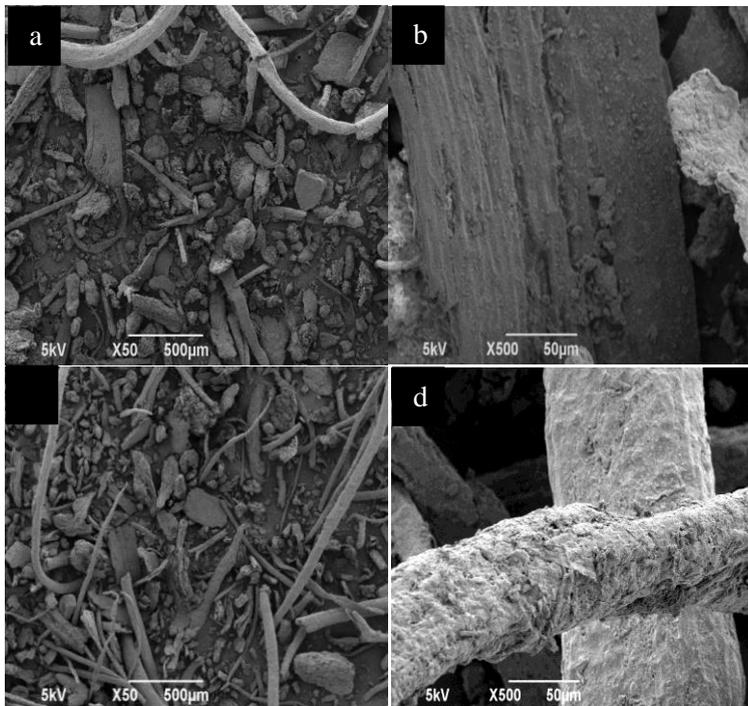
FC sebelum dan setelah proses hidrolisis mengalami perubahan warna dari coklat muda menjadi coklat gelap dan teksturnya lebih kasar (**Gambar 4.1**). Hal ini menunjukkan bahwa lignin telah mengalami kerusakan, selain itu hal ini juga disebabkan karena selulosa terdestruksi menjadi glukosa.



**Gambar 4.1** (a) *Fiber cake* sebelum hidrolisis, (b) *Fiber cake* setelah hidrolisis

Uji *Scanning Electron Microscope* (SEM) dilakukan untuk melihat struktur morfologi sebelum dan sesudah proses hidrolisis. Hasil uji SEM ini dapat dilihat pada **Gambar 4.2**. Dari gambar terlihat bahwa struktur *fiber cake* adalah berbentuk serat panjang, sebelum proses *treatment* struktur FC halus dan tidak pecah. Hal ini dikarenakan struktur lignin pada selulosa belum mengalami kerusakan. Berbeda dengan struktur FC pada saat setelah mengalami proses hidrolisis,

permukaan FC terlihat lebih kasar. Hal ini menunjukkan bahwa struktur lignin rusak setelah mengalami pemanasan pada suhu tinggi dan adanya  $H_2SO_4$  yang berperan untuk menghilangkan komponen-komponen yang mengikat selulosa pada FC. Sehingga dapat disimpulkan bahwa penambahan  $H_2SO_4$  membantu proses hidrolisis selulosa menjadi glukosa pada FC yang terikat oleh lignin.



**Gambar 4.2** SEM images dari FC (a) FC sebelum *treatment* perbesaran 50x; (b) FC sebelum *treatment* perbesaran 500x; (c) FC setelah *treatment* perbesaran 50x; (d) FC setelah *treatment* 500x

Selain dilakukan uji terhadap struktur morfologinya, dilakukan pula analisis berdasarkan kristalinitas masing-masing sampel. Dari **Tabel 4.1** dapat dilihat intensitas serat kelapa sawit (FC) sebelum dan sesudah proses hidrolisis dan profil XRD dari FC sebelum dan sesudah hidrolisis menggunakan  $H_2SO_4$  dapat dilihat pada **Gambar 4.3**.

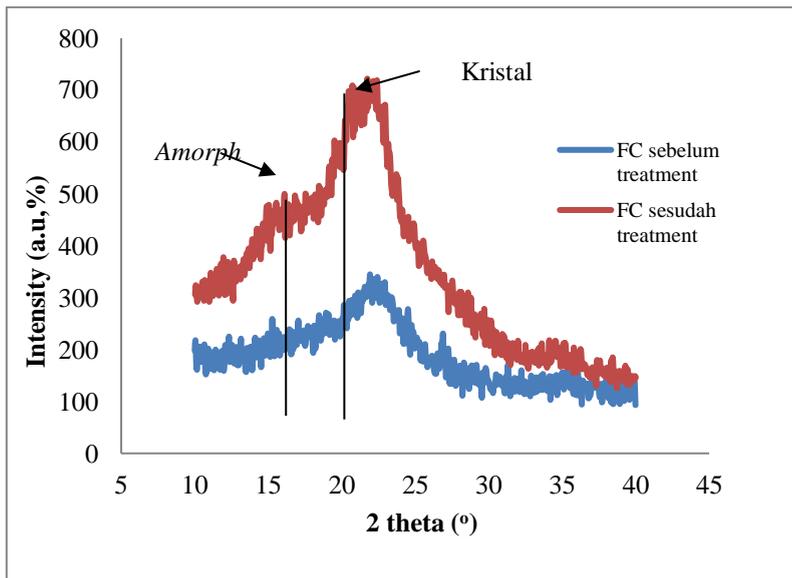
**Tabel 4.1** Karakterisasi *Peak Fiber Cake* (FC) sebelum dan sesudah *Treatment*

Sampel	Karakteristik <i>Peak</i>		Crl (%)
	<i>Amorph</i> (18,7°)	Kristal (22,4°)	
FC	268	370	27,57
FC- <i>treatment</i>	495	719	31,15

Dari **Tabel 4.1** dapat dilihat bahwa kristalinitas awal FC sebelum proses hidrolisis sebesar 27,57% yang mengindikasikan bagian amorph (hemiselulosa dan lignin) dari sampel masih relatif tinggi dibandingkan bagian kristalinitasnya (Rodiansono, dkk., 2013) sedangkan setelah dilakukan proses delignifikasi terjadi peningkatan intensitas pada sampel yaitu menjadi 31,15%. Dengan kata lain kristalinitas setelah *treatment* meningkat sebesar 3,58%. Hal ini menunjukkan bahwa kristal (selulosa) semakin banyak terbentuk dan bagian amorph dari FC mengalami pelarutan selama proses delignifikasi.

**Gambar 4.3** menunjukkan profil difraktogram FC sebelum dan sesudah delignifikasi dan selulosa kristalin memiliki dua puncak yang spesifik di  $2\theta=18,7^\circ$  (selulosa I),  $22,4^\circ$  (selulosa II) (Yu et al., dkk., 2008). Kedua puncak mengindikasikan berturut-turut bagian amorph

dan kristalin. Analisa XRD ini dilakukan untuk mengetahui struktur kristal selulosa dan mengetahui Indeks kristalinitas (Crl) sebelum dan sesudah *treatment*.



**Gambar 4.3** X-Ray Diffraction Serat Kelapa Sawit untuk FC dan FC-treatment pada  $T= 150^{\circ}\text{C}$  pada Proses Hidrolisis dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2% (v/v)

#### 4.4.2 Pengaruh Konsentrasi *Fiber Cake* terhadap Kadar Glukosa

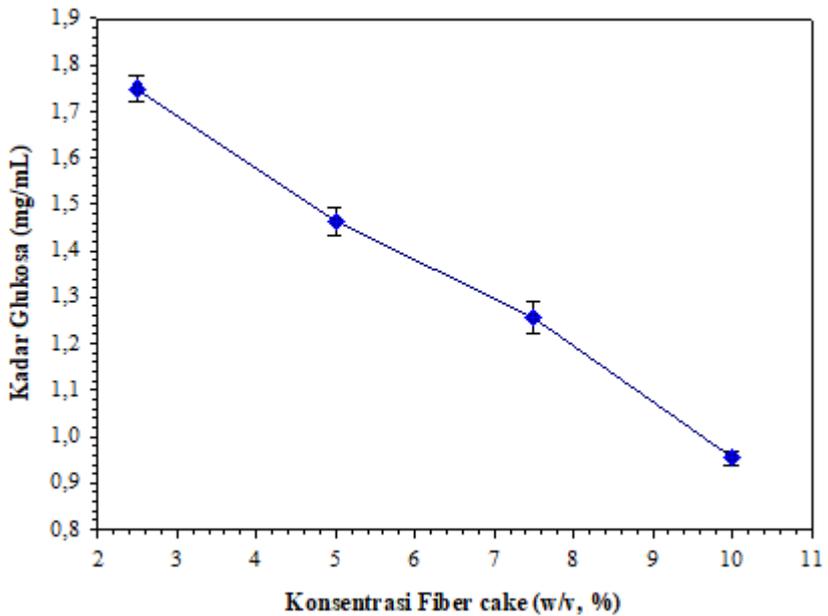
Pengaruh konsentrasi FC dengan berbagai variasi konsentrasi 2,5%, 5%, 7,5%, dan 10% (w/v) dilakukan untuk mengetahui kadar glukosa yang dihasilkan. Sebelum dan sesudah proses hidrolisis pH masing-masing larutan diukur terlebih dahulu untuk mengetahui perubahan pH setelah reaksi hidrolisis (**Tabel 4.2**).

**Tabel 4.2** Nilai pH Larutan Sebelum dan Sesudah Hidrolisis dengan Variasi Konsentrasi FC

FC (m/v, %)	pH Larutan	
	Sebelum hidrolisis	Sesudah hidrolisis
2,5	1,12	0,80
5,0	1,06	0,83
7,5	0,75	0,70
10	0,85	0,78

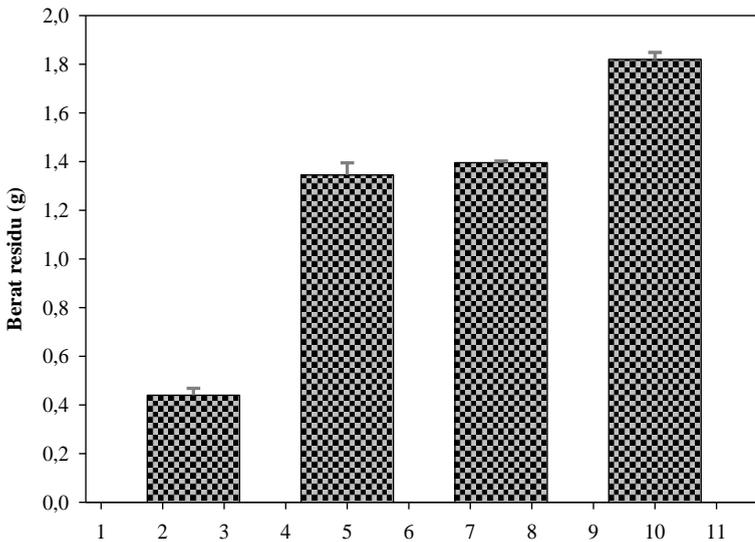
Nilai pH sebelum dan sesudah proses hidrolisis dapat terjadi perubahan, pH setelah proses hidrolisis lebih rendah dibandingkan pada sebelum hidrolisis, hal ini dikarenakan adanya penambahan asam sulfat sehingga proses delignifikasi terjadi dan terurainya air pada kondisi vakum di dalam reaktor pada suhu tinggi.

Untuk menghitung kadar glukosa dengan metode fehling yang merupakan metode analisis gula secara gravimetri. Adanya endapan merah bata pada saat pengujian menandakan kesetimbangan telah tercapai dengan kandungan glukosa di dalamnya (Riska, 2009). Dari **Gambar 4.4** kadar glukosa terbesar diperoleh pada konsentrasi FC 2,5% (w/v) sebesar  $1,749 \pm 0,030$  mg/mL dan kadar glukosa terkecil didapat pada konsentrasi FC 10% sebesar  $0,955 \pm 0,015$  mg/mL. Hal ini disebabkan karena keadaan optimal  $H_2SO_4$  dengan konsentrasi 2% untuk melakukan proses delignifikasi dan hidrolisis yaitu pada konsentrasi substrat (*fiber cake* 2,5%), sedangkan pada konsentrasi *fiber cake* 10% kadar glukosa terkecil karena substrat terlalu banyak sehingga proses delignifikasi dan hidrolisis pada larutan tidak efektif.



**Gambar 4.4** Hubungan Konsentrasi FC (% w/v) dengan Kadar Glukosa (mg/mL) pada proses hidrolisis dengan  $t = 2$  jam dan  $T = 150$  °C

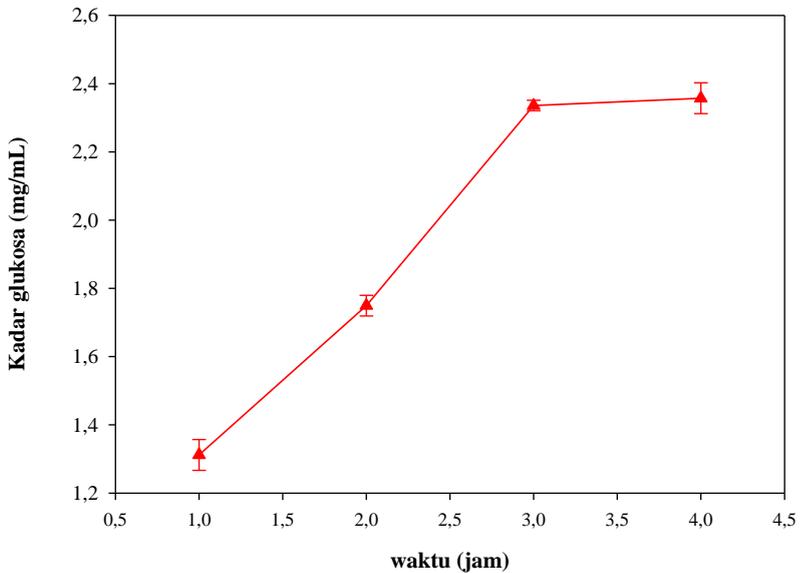
Residu/rendemen FC setelah hidrolisis terjadi pengurang massa, ini disebabkan karena banyaknya massa selulosa yang terhidrolisis menjadi glukosa (Rahayu dan Fatimah, 2012). Hal ini dapat dilihat pada **Gambar 4.5**, hubungan berat residu memberikan nilai yang terkecil dengan konversi gula terbesar.



**Gambar 4.5** Hubungan Konsentrasi, FC dengan Berat Residu pada proses hidrolisis dengan  $t = 2$  jam dan  $T = 150$  °C

#### 4.4.3 Pengaruh Waktu terhadap Produk Hidrolisis

Setelah dilakukan hidrolisis terhadap konsentrasi FC, didapat kadar glukosa terbesar pada konsentrasi FC 2,5% selanjutnya dilakukan proses hidrolisis dengan variasi waktu untuk mengetahui kondisi waktu yang optimal untuk menghasilkan glukosa. Kadar glukosa yang didapat untuk masing-masing variasi waktu yaitu 1, 2, 3 dan 4 jam berturut-turut sebesar  $1,312 \pm 0,045$ ;  $1,749 \pm 0,030$ ;  $2,336 \pm 0,015$ ; dan  $2,357 \pm 0,045$ . Hasil ini dapat dilihat pada **Gambar 4.6**.

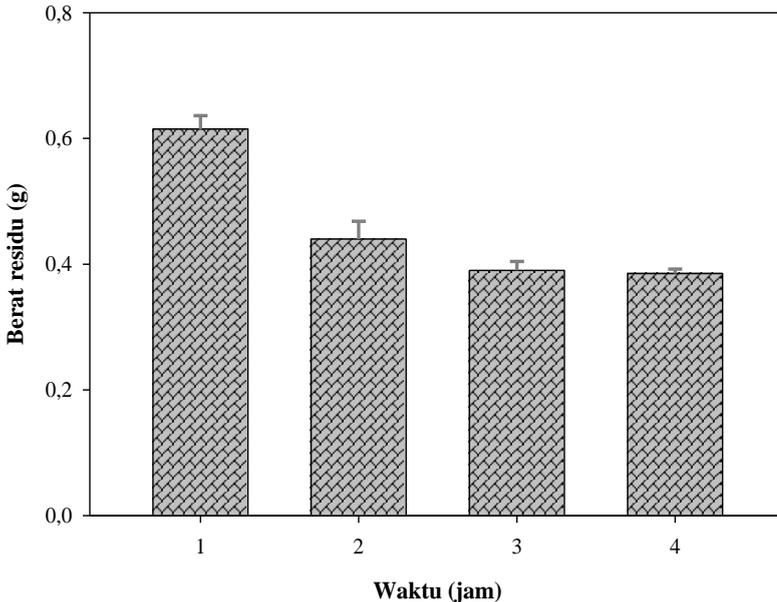


**Gambar 4.6** Hubungan variasi waktu (jam) terhadap kadar glukosa pada proses hidrolisis dengan  $T = 150^{\circ}\text{C}$  dan konsentrasi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2% (v/v)

Dari hasil yang didapat telah terjadi peningkatan kadar glukosa seiring lamanya waktu hidrolisis. Kadar glukosa optimum terjadi pada waktu 3 jam sebesar  $2,336 \pm 0,015$  mg/mL. Menurut Sjostrom (1995) lamanya waktu proses akan mempengaruhi proses delignifikasi. Dimana peningkatan waktu proses akan menyebabkan lignin yang terlarut akan semakin banyak dan proses impregnasi antara pelarut dengan serbuk FC akan semakin sempurna untuk proses hidrolisis.

**Gambar 4.7** menunjukkan bahwa semakin lama waktu hidrolisis berat residu semakin berkurang. Hal ini disebabkan berkurangnya lignin dan selulosa yang

terkandung dalam FC. Dari **Gambar 4.7** residu terkecil didapat pada waktu hidrolisis 4 jam.



**Gambar 4.7** Hubungan Waktu Hidrolisis dengan Berat Residu pada Proses Hidrolisis dengan  $T = 150^{\circ}\text{C}$  dan Konsentrasi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2% (v/v).

#### 4.4.4 Fermentasi Larutan Glukosa Hasil Hidrolisis Serat Kelapa Sawit

Fermentasi merupakan proses produksi energi dari mikroorganisme dalam kondisi anaerobik (tanpa udara). Mikroorganisme yang melakukan fermentasi bioetanol harus dapat memfermentasi semua monosakarida yang terkandung dalam media. Pada penelitian ini menggunakan mikroba *Saccharomyces cerevisiae*, mikroba ini dapat memfermentasi substrat glukosa, fruktosa, galaktosa, sukrosa dan pati (Sen, 1989).

Sebelum dilakukan fermentasi, pH larutan dinaikkan menjadi 4 dengan menambahkan larutan

NaOH 0,1 N. Volume akhir setelah ditambahkan NaOH sebesar 125 mL dengan konsentrasi glukosa optimum sebesar 0,3738 mg/mL. Untuk mengetahui kadar etanol yang didapat setelah proses fermentasi, dilakukan uji GC. Etanol yang terbentuk setelah fermentasi adalah 0,0013%. Kecilnya kadar etanol yang didapat karena konsentrasi glukosa yang kecil, seharusnya minimal konsentrasinya 0,5 mg/mL. Menurut Prescott and Dunn (1959) konsentrasi gula akan berpengaruh terhadap aktifitas *S. Cereviseae*. Konsentrasi yang sesuai yaitu 10-18%. Konsentrasi glukosa yang terlalu tinggi akan menghambat aktivitas *S. cereviseae*, sebaliknya jika konsentrasinya rendah akan menyebabkan fermentasi tidak optimal. Selain itu dapat disebabkan karena pada saat penambahan NaOH 0,1 N, glukosa yang terbentuk terdegradasi menjadi bahan kimia lain seperti furfural sehingga menghambat aktifitas dari *Saccharomyces cereviseae* (Hamelinck *et al.*, 2005). Kecilnya kadar etanol yang didapat juga bisa disebabkan karena proses *shaker* yang tidak berlangsung konstan.

#### **4.5 Kesimpulan**

1. Kadar glukosa optimum diperoleh pada konsentrasi *Fiber Cake* 2,5% (w/v) dengan waktu optimum untuk mendapatkan kadar glukosa yang besar yaitu pada waktu 3 jam sebesar  $2,3360 \pm 0,0151$  mg/mL.
2. Struktur *morphology fiber cake* setelah *hydrothermal treatment* menjadi pecah dan kasar, dan struktur kristal mengalami peningkatan dari 27,57% menjadi 31,15%.
3. Kadar glukosa hasil pengenceran 0,3737 mg/mL dan kadar bioetanol yang didapat sebesar 0,0013%.



**KATALIS HETEROGEN  
TERSULFONASI DARI TANDAN  
KOSONG KELAPA SAWIT DAN UJI  
KATALITIK PADA HIDROLISIS  
PATI KULIT SINGKONG**

**5.1 Pendahuluan**

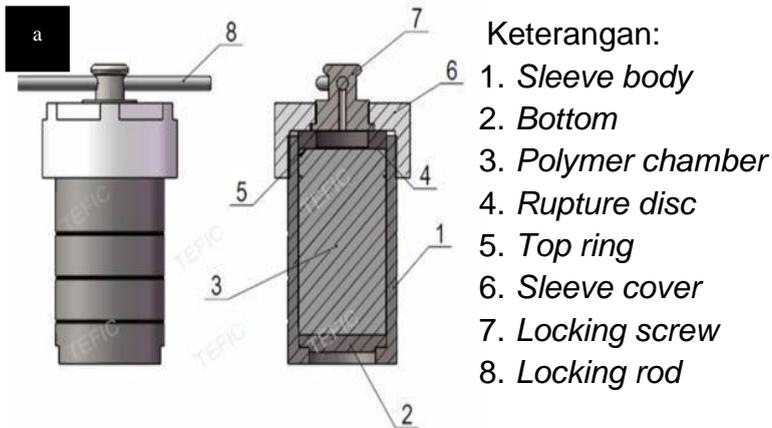
Suatu material hasil proses pirolisis pada suhu 600-900°C disebut arang aktif. Hampir 70% produk arang aktif digunakan untuk pemurnian dalam sektor industri gula, minyak kelapa, farmasi dan kimia (Pari, 1995). Salah satu alternatif yang dapat digunakan dalam proses hidrolisis glukosa selain dengan asam dan enzim adalah karbon tersulfonasi. Karbon tersulfonasi ini dibuat dengan mereaksikan karbon dengan asam sulfat. Dari reaksi tersebut diharapkan gugus sulfonat yang mengandung gugus H<sup>+</sup> bisa bertindak sebagai asam. Dari beberapa kajian katalis karbon tersulfonasi mampu mengubah selulosa menjadi glukosa. Hasil penelitian menunjukkan karbon aktif tersulfonasi memiliki kinerja yang baik dalam mengkonversi selulosa menjadi glukosa yang paling tinggi (Onda dkk., 2008a). Glukosa merupakan bahan baku yang menarik untuk industri kimia, farmasi, bahan baku bioetanol dan agroindustri lain. Bahan baku yang dapat dikonversi menjadi glukosa adalah bahan yang mengandung karbohidrat.

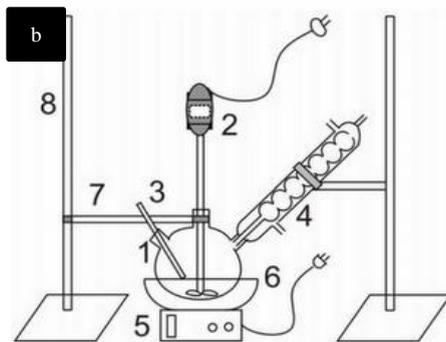
Dalam rangka meminimalisir limbah yang berefek pada lingkungan pemanfaatan kulit singkong sebagai substrat potensi untuk dikembangkan. Hasil analisis kimia menunjukkan bahwa komposisi singkong mengandung air 62,5% dan karbohidrat 34% dengan

kandungan berat kulit sebesar 20% dari berat umbi. Kandungan karbohidrat pada kulit singkong 50% dari kandungan karbohidrat pada umbi (Lubis, 2012). Untuk itu perlu dikaji pembuatan glukosa dengan memanfaatkan limbah kulit singkong sebagai sumber karbohidrat. Total produksi untuk singkong di Kalimantan Selatan mencapai 71.751 ton/tahun (Statistik, 2014).

## 5.2 Teknik Pengolahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah buret, corong, labu ukur, pipet volume, gelas ukur, Erlenmeyer, Teflon, reaktor hidrotermal, gelas beker, *furnace*, oven dan serangkaian alat hidrolisis. **Gambar 5.1** (a) dan (b) alat yang digunakan pada penelitian ini.





Keterangan:

1. Labu leher tiga
2. *Stirrer*
3. Termometer
4. Pendingin balik
5. *Hot plate*
6. Pemanas mantel
7. Klem
8. Statif

**Gambar 5.1** (a) Reaktor Hidrotermal dan (b) Rangkaian Alat Hidrolisis

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah tandan kosong sawit (TKS) jenis Tenera yang berasal dari PT. Perkebunan Nusantara XIII Kalimantan Selatan, kulit singkong didapat dari penjual panganan olahan singkong di sekitar kota Banjarbaru, asam *hydroxyethylsulfonic* ( $C_2H_6O_4S$ ), *citric acid* ( $C_6H_8O_7$ ), natrium hidroksida (NaOH), natrium klorida (NaCl), fenolftalein, metanol ( $CH_3OH$ ), 3,5 *dinitrosalicylic acid* ( $C_7H_4N_2O_7$ ), *kalium tartrate* ( $K_2C_4H_4O_6$ ) dan asam oksalat ( $H_2C_2O_4$ ).

### 5.2.1 Pembuatan Katalis Heterogen Tersulfonasi

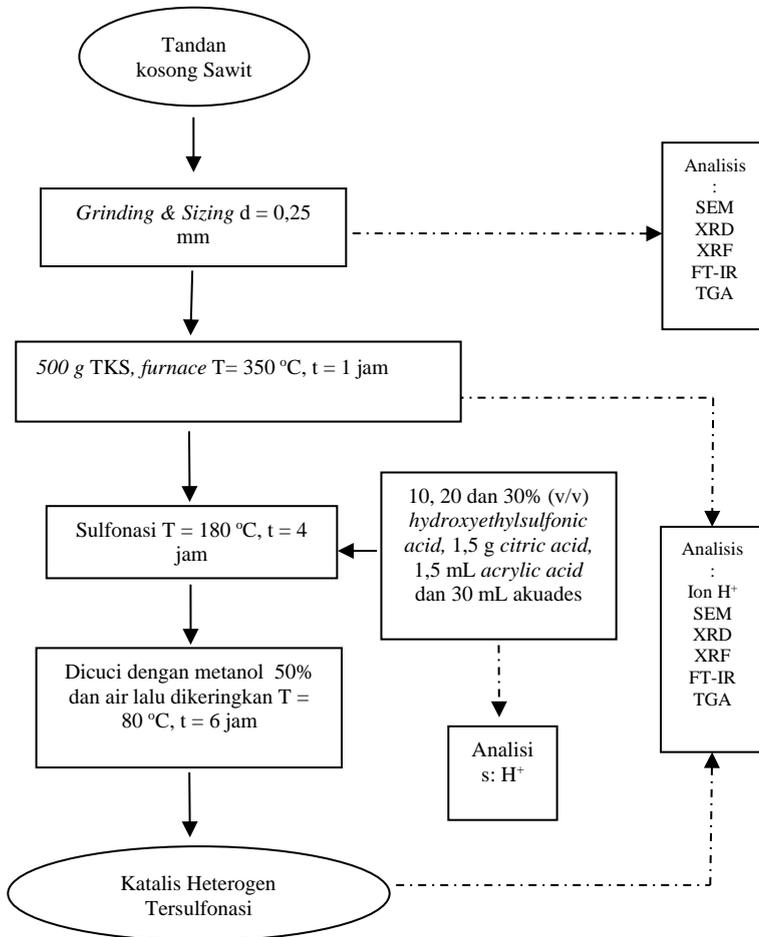
Pembuatan katalis heterogen tersulfonasi menggunakan metode yang dikembangkan oleh Xiao dkk. (2010b) dengan sedikit modifikasi. Tandan kosong sawit ( $\pm 2$  cm, 500 gram) dikarbonisasi dalam *furnace* pada suhu  $350$  °C selama 1 jam. Karbon hasil *furnace* (60 mesh, 1,5 gram) dicampurkan dengan asam *hydroxyethylsulfonic* (10, 20 dan 30% (v/v)), 1,5 gram *citric acid* dan 1,5 mL

*acrylic acid* dalam 30 mL akuades. Kemudian ditempatkan dalam 50 mL teflon berlapis *autoclave* yang dipanaskan dalam oven pada suhu 180 °C selama 4 jam. Produk yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan air dan metanol 50%, lalu dikeringkan dalam oven pada 80 °C selama 6 jam. Katalis yang dihasilkan kemudian disebut TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3. Diagram alir pembuatan dan karakterisasi katalis heterogen tersulfonasi dapat dilihat pada **Gambar 5.2**.

### **5.2.2 Pembuatan Pati Kulit Singkong**

Kulit singkong dipotong-potong dengan ukuran ± 2 cm, kemudian diblender dan disaring dan diambil filtratnya serta diendapkan. Kemudian hasil endapan disaring dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 80 °C selama 8 jam dan lolos ayakan 40 mesh selanjutnya diperoleh serbuk pati kulit singkong.

## Katalis Heterogen Tersulfonasi



**Gambar 5.2** Diagram Proses Pembuatan Katalis Heterogen Tersulfonasi dari Tandan Kosong Sawit

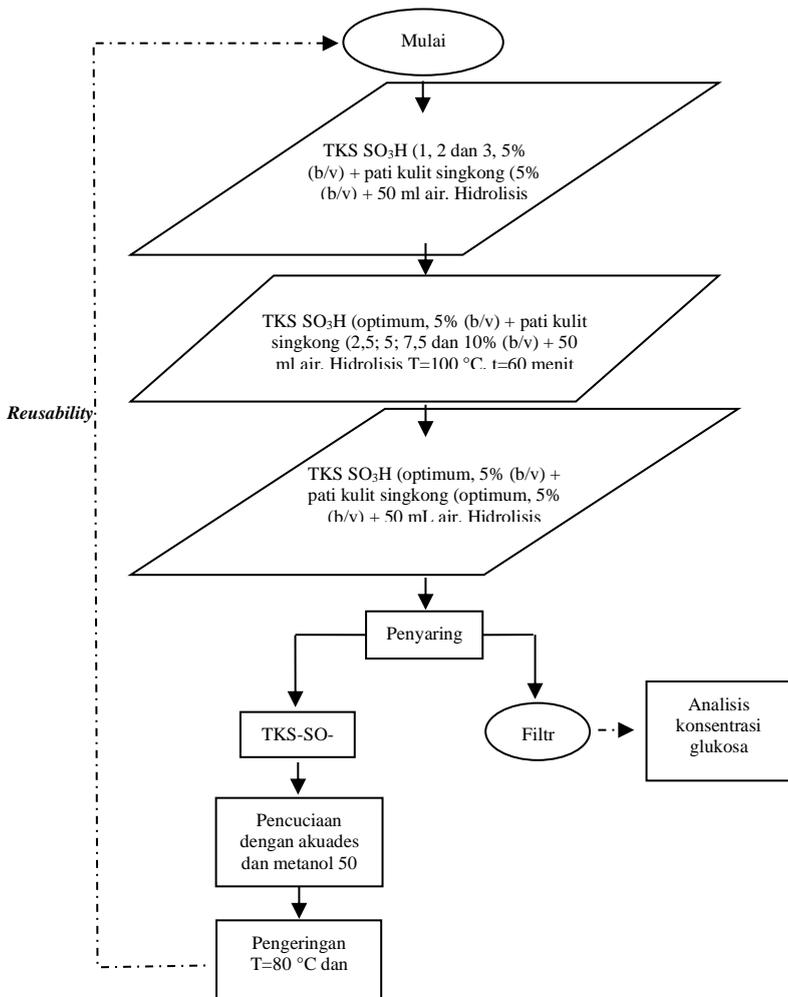
### 5.2.3 Hidrolisis Pati Kulit Singkong dengan Katalis Heterogen Tersulfonasi

Untuk melakukan proses hidrolisis, pati kulit singkong (5% (b/v)) dilarutkan dalam air (50 mL) hingga homogen, selanjutnya dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Kemudian ditambahkan katalis heterogen tersulfonasi

(5% (b/v) TKS-SO<sub>3</sub>H-1, 2 dan 3), labu leher tiga berisi larutan dihubungkan dengan pendingin balik. Larutan dihidrolisis pada suhu 100 °C selama 60 menit. Filtrat hasil hidrolisis kemudian dianalisis kadar glukosanya dengan metode DNS.

TKS-SO<sub>3</sub>H dengan hasil hidrolisis terbaik kemudian ditambahkan pada larutan pati kulit singkong (2, 5, 10 dan 15% (b/v)) yang telah dilarutkan dalam air (50 mL) hingga homogen, selanjutnya dimasukkan dalam labu leher tiga yang dihubungkan dengan pendingin balik. Larutan dihidrolisis pada suhu 100 °C selama 60 menit. Filtrat hasil hidrolisis kemudian dianalisa kadar glukosanya dengan metode DNS.

Hasil campuran TKS-SO<sub>3</sub>H dan pati kulit singkong yang menghasilkan kadar glukosa paling besar kemudian dihidrolisis pada suhu 100 °C selama 30, 50, 60, 70 dan 90 menit. Unjuk kerja dari katalis ditinjau untuk penggunaan kembali/*reusability* pada proses ini. Katalis yang sudah digunakan dicuci dengan akuadest, distirrer selama 2 jam dan dikeringkan dalam oven pada suhu 80 °C selama 6 jam, selanjutnya siap untuk digunakan kembali dengan prosedur yang sama untuk proses hidrolisis tepung kulit singkong. Diagram alir proses hidrolisis katalis heterogen tersulfonasi dapat dilihat pada **Gambar 5.3**.



**Gambar 5.3** Diagram Alir Hidrolisis Pati Kulit Singkong dengan TKS-SO<sub>3</sub>H

### 5.3 Karakteristik dan Analisis Sample

#### 5.3.1 Uji Kapasitas ion H<sup>+</sup>

Uji kapasitas ion H<sup>+</sup> dilakukan dengan menambahkan 50 mg TKS-C dan TKS-SO<sub>3</sub>H ke dalam 20 mL NaCl 2M kemudian distirrer selama 5 jam, selanjutnya disaring

dan diambil larutannya sebanyak 5 mL. Larutan tersebut ditambahkan indikator PP sebanyak 3 tetes dan dititrasi dengan NaOH 0,1 M. Kandungan ion H<sup>+</sup> dalam sampel dapat diketahui dengan perhitungan konsentrasi NaOH yang terpakai.

### **5.3.2 Analisis Scanning Electron Microscopic (SEM)**

Analisis SEM digunakan untuk mengetahui morfologi/struktur permukaan dari TKS, TKS-C dan TKS-SO<sub>3</sub>H menggunakan alat *Scanning Electron Microscope* (JEOL, JSM-6500 LV). *Scan Parameters* 5 kV dengan perbesaran 500 dan 1500x.

### **5.3.3 Analisis X-Ray Diffraction (XRD)**

Analisis XRD menggunakan alat *Philips type X'Pert Scan Parameters* dengan *step size* 0,02°, *time/step* 1 detik, *X-ray generator current* 30 mA, *X-ray tube* PW3373/00 Cu LFF, *tube focus line* dan menggunakan radiasi K-Alpha. *Crystallinity Index (CrI)* dihitung dengan persamaan:

$$(CrI) = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \dots\dots\dots (5.1)$$

Dimana I<sub>002</sub> intensitas bagian kristal selulosa (22,9°) dan I<sub>am</sub> intensitas bagian *amorph* selulosa (17,7°).

### **5.3.4 Analisis X-Ray Fluorescence (XRF)**

Analisis XRF menggunakan alat *Energy-disperse X-ray Fluorescence* yang menghasilkan impuls elektrik dan diproses oleh *Multi-Channel Analyzer* dengan *excitation energy* 20 kV dan *current* 77 uA.

### **5.3.5 Analisis *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR)**

Uji *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR, Bio-rad, Digilab FTS-3500) merupakan uji gugus fungsi dari suatu material. FT-IR merupakan uji gugus fungsi dari TKS, TKS-C dan TKS-SO<sub>3</sub>H menggunakan alat spektrofotometer (FT-IR, *Bio-rad*, *Digilab* FTS-3500) pada *wavelength range* 4000-400 cm<sup>-1</sup> dengan *scan rate* 8.

### **5.3.6 Analisis *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA)**

Uji TGA digunakan untuk mengetahui stabilitas *thermal* dari sampel TKS, TKS-C dan TKS-SO<sub>3</sub>H menggunakan alat *Thermogravimetric Analyzer* Perkin Elmer, Diamond TG/DTA. TGA dilakukan dalam atmosfer nitrogen dengan *heating rate* sebesar 10 °C dari 30 °C hingga 600 °C. Nilai kandungan karbon didapat dari persentase kehilangan massa pada sampel.

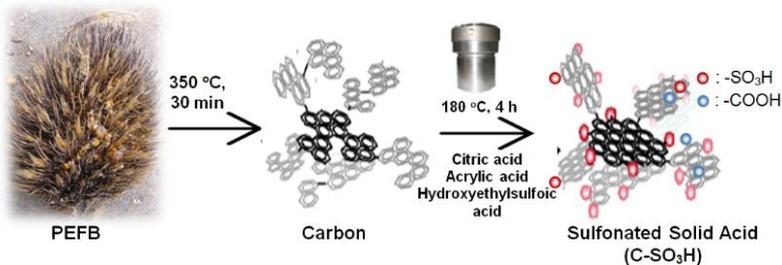
### **5.3.7 Analisis Kadar Glukosa dengan Metode *Dinitrosalicylic Acid* (DNS)**

Analisis glukosa yang terbentuk dilakukan dengan metode DNS. Larutan hasil hidrolisis (0,5 mL) dicampurkan dengan DNS *reagent* (terdiri dari 1 gram 3,5 *dinitrosalicylic acid*, 30 gram K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, 1,6 gram NaOH dalam 100 mL akuades) kemudian dipanaskan pada air mendidih selama 5 menit dan didinginkan dalam air es selama 5 menit, ditambahkan 3 mL akuades kemudian diukur absorbansi larutan pada 540 nm dengan UV-Vis. Konsentrasi kadar gula didapat dengan cara mengekstrak nilai absorbansi dari kurva standar glukosa yang telah dibuat sebelumnya. Setiap pengujian dilakukan 2 kali.

## 5.4 Hasil dan Pembahasan

### 5.4.1 Karakterisasi Katalis Karbon Tersulfonasi

Bahan baku yang digunakan adalah tandan kosong sawit (TKS). Tandan kosong ini diproses menjadi katalis karbon tersulfonasi (TKS-SO<sub>3</sub>H) yang kemudian diaplikasikan pada hidrolisis tepung kulit singkong. TKS ini terlebih dahulu *ditreatment* melalui proses karbonisasi (TKS-C) dan sulfonasi (**Gambar 5.4**). Katalis padat yang dihasilkan digunakan dalam proses hidrolisis tepung kulit singkong.

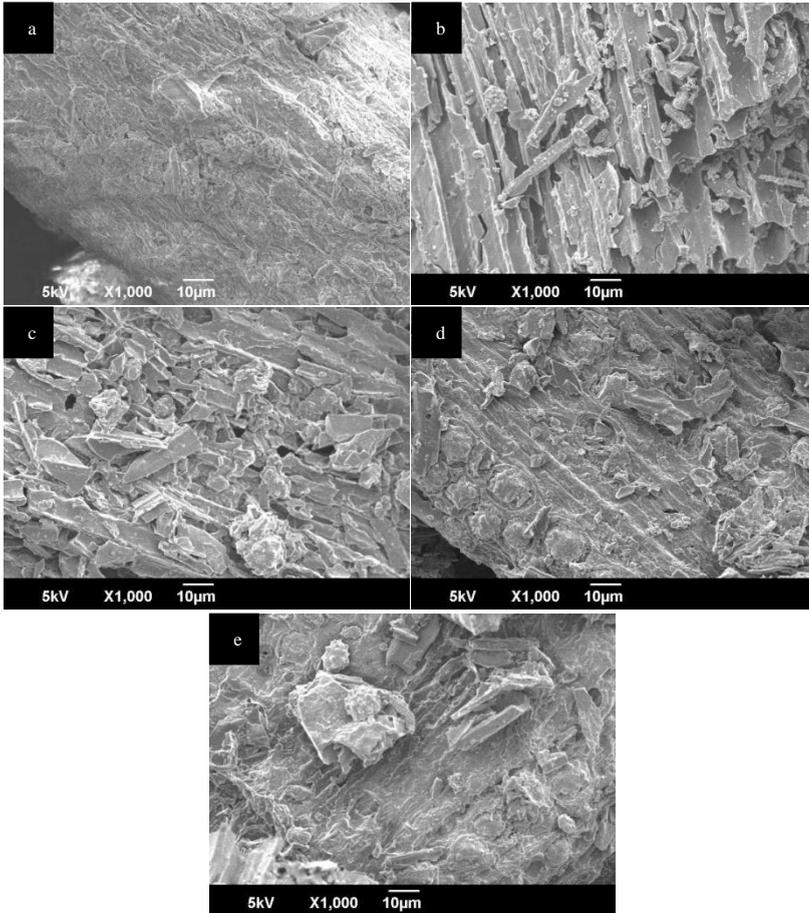


**Gambar 5.4** Schematic Diagram Pembuatan Katalis Asam Tersulfonasi dari TKS

Pada tahap karbonisasi TKS terjadi pembentukan cincin polisiklik aromatik dan struktur karbon *amorph*. Selama proses karbonisasi, komponen yang mudah menguap akan terlepas dan karbon mulai membentuk struktur pori dimana proses pembentukan pori-pori ini akan ditingkatkan pada proses sulfonasi. Menurut Okamura dkk. (2006), karbonisasi D-glukosa pada suhu 300 - 450 °C dapat membentuk karbon *amorph* dan bila dilanjutkan dengan proses sulfonasi dapat dijadikan *solid acid catalyst*. TKS yang telah terkonversi menjadi karbon dilanjutkan pada tahap sulfonasi pada suhu 180 °C selama 4 jam dengan *hydroxyethylsulfonic acid*, *citric*

*acid* dan *acrylic acid* yang direaksikan dalam reaktor hidrotermal. Pada tahap sulfonasi gugus  $-SO_3H$  yang bersumber dari *hydroxyethylsulfonic acid* berikatan pada cincin polisiklik aromatik karbon yang terbentuk setelah karbonisasi. Ion  $H^+$  pada gugus  $-SO_3H$  inilah yang akan bertindak sebagai gugus aktif pada proses hidrolisis. Pada pengaplikasiannya, katalis karbon yang dihasilkan dari proses hidrotermal tidak banyak memiliki gugus fungsi aktif, karena itu untuk menghasilkan material katalis yang kaya akan gugus karboksilat, dimana gugus ini diketahui merupakan gugus yang berperan aktif dalam proses hidrolisis pati, ditambahkan *acrylic acid*. *Citric acid* sendiri berperan sebagai penghasil gugus karbonil yang dapat meningkatkan keasaman katalis (Xiao dkk., 2010b).

Berdasarkan pengamatan menggunakan metode SEM pada **Gambar 5.5(a)**, TKS yang belum diberikan perlakuan memiliki struktur berserat dikarenakan komponen utama TKS berupa selulosa, hemiselulosa dan lignin masih saling berikatan. Proses karbonisasi menyebabkan struktur permukaan TKS terbuka dan berpori seperti terlihat pada **Gambar 5.5(b)**. Menurut Kastner dkk. (2012) proses karbonisasi menyebabkan lignin mengalami dekomposisi parsial, sedangkan hemiselulosa dan selulosa mengalami serangkaian homolisis termal, hidrolisis, dehidrasi dan reaksi penataan ulang molekul untuk membentuk struktur aromatik terpolimerisasi. Selain itu pemanasan selama proses karbonisasi yang menyebabkan selulosa, hemiselulosa dan lignin terurai menjadi 3 komponen utama yaitu karbon, tar dan gas (*volatile matter*).



**Gambar 5.5** SEM Micrograph dari tandan kosong sawit (TKS) yang dihasilkan (a) sebelum, dan (b) setelah proses karbonisasi hidrotermal, (c) setelah proses sulfonasi dengan penambahan hydroxyethylsulfonic acid sebanyak 10% (v/v), (d) 20% (v/v) dan (e) 30% (v/v).

Selama proses sulfonasi, gugus sulfonat yang dihasilkan dari *hydroxyethylsulfonic acid* terikat pada permukaan material karbon **Gambar 5.5(c)** dikarenakan struktur permukaan karbon telah terbuka dan berpori setelah melalui proses karbonisasi.

Temperatur reaksi yang tinggi mengakibatkan distribusi *hydroxyethylsulfonic acid* selama proses sulfonasi menambah akses gugus  $-SO_3H$  untuk berikatan pada permukaan TKS-C. Semakin banyak *hydroxyethylsulfonic acid* yang ditambahkan, semakin tak beraturan struktur morfologi permukaan katalis dan pori di area permukaan semakin tertutup oleh gugus  $-SO_3H$  **Gambar 5.5(d) dan (e)**. Hal ini menyebabkan gugus karboksilat dan karbonil yang tidak dapat berikatan karena daerah pori sudah terisi oleh gugus  $-SO_3H$  menyebabkan keasaman dan reaktivitas dari katalis menurun dan sulitnya proses difusi pati pada saat hidrolisis.

Menurut Fraga dkk. (2016) lebih sedikit gugus  $-SO_3H$  yang tersedia ketika sulfonasi memudahkan proses pengikatan gugus sulfonat pada permukaan katalis menyebabkan area tersebut lebih reaktif untuk reaksi hidrolisis. Sebaliknya, karbon yang memiliki banyak gugus  $-SO_3H$  terlibat dalam proses sulfonasi menyebabkan distribusi sulfonat tidak hanya pada permukaan tetapi juga terikat di dalam pori katalis yang lebih sulit diakses reaktan mengakibatkan keterbatasan difusi.

Penambahan *acrylic acid* pada proses hidrotermal menyebabkan perubahan morfologi dari karbon yang dihasilkan. Penambahan co-monomer pada proses karbonisasi hidrotermal menghasilkan gugus karboksilat yang terdeposit di permukaan karbon, dimana

karboksilat merupakan gugus yang jauh lebih aktif dibandingkan gugus sulfonat pada proses hidrolisis. Selain itu keberadaan *acrylic acid* menyebabkan terjadinya dehidrasi intermolekul pada karbon yang memicu terbentuknya lebih banyak partikel dengan ukuran yang lebih kecil (Demir-Cakan dkk., 2009; Nata dan Lee, 2010). *Acrylic acid* juga memicu pembentukan gugus asam lemah lainnya seperti karboksil dan hidroksil. Gugus ini menyediakan tempat hidrogen dapat berikatan dengan air selama proses hidrolisis (Kastner dkk., 2012) dan menjadikan permukaan karbon lebih polar untuk adsorpsi substrat (Dong dkk., 2015).

Untuk mengetahui kandungan asam (*acidity*) dan komponen yang terdapat pada katalis asam yang dihasilkan yaitu TKS-C, TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3, maka dilakukan uji ion H<sup>+</sup> dan analisa XRF. Dari **Tabel 5.1** dapat diketahui perbedaan komposisi yang terkandung pada tiap katalis baik TKS yang belum maupun yang telah melalui proses sulfonasi. Adanya kandungan S pada TKS-SO<sub>3</sub>H-1 sebesar 38%, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 sebesar 46,8% dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3 sebesar 54,4% menunjukkan bahwa proses sulfonasi terhadap material karbon telah berhasil mengikat gugus sulfonat pada cincin polisiklik katalis karbon.

Uji kapasitas ion H<sup>+</sup> dilakukan untuk mengetahui jumlah ion H<sup>+</sup> yang terkandung dalam TKS-C, TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3 seperti terlihat pada **Tabel 5.1**. Nilai kapasitas ion H<sup>+</sup> terbesar ditemukan pada TKS-SO<sub>3</sub>H-1 yang disulfonasi menggunakan 10% (v/v) *hydroxyethylsulfonic acid*, yaitu sebesar 3,569 mmol/g, sedangkan TKS-SO<sub>3</sub>H-2 yang disulfonasi dengan 20% *hydroxyethylsulfonic acid* dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3 dengan 30% *hydroxyethylsulfonic acid*

menghasilkan ion H<sup>+</sup> sebesar 2,380 mmol/g dan 2,712. Penurunan nilai ion H<sup>+</sup> seiring dengan bertambahnya *sulfonate agent* diduga karena banyaknya asam yang terlibat pada proses sulfonasi menyebabkan persaingan saat pengikatan gugus asam baik sulfonat maupun karboksilat dipermukaan katalis.

**Tabel 5.1** Hasil Analisa XRF dan *Acidity* Katalis

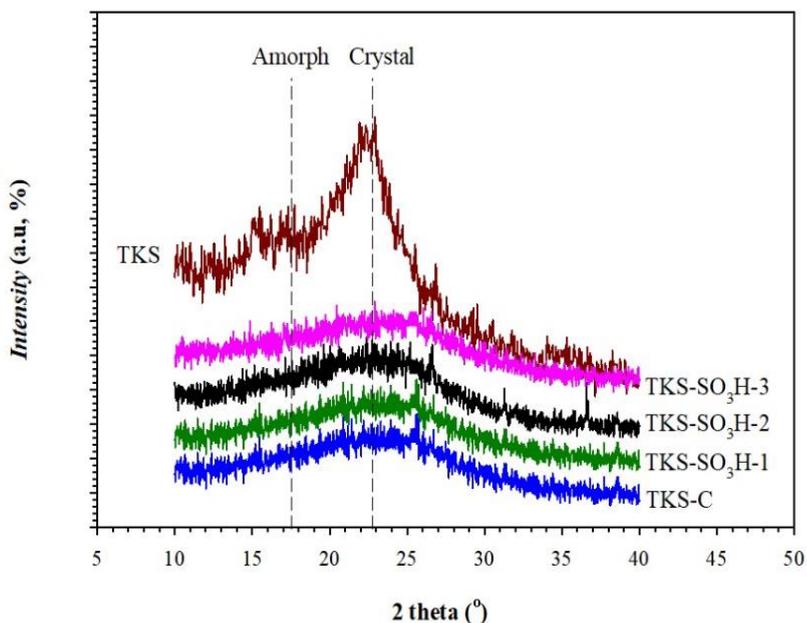
Sampel	<i>Acidity</i>		Kandungan Komponen (% berat)			
	mol/g	mmol/g	Ca	K	Si	S
TKS-C	$2,1 \times 10^{-4}$	0,209	30,1	53,9	4,8	-
TKS-SO <sub>3</sub> H-1	$3,5 \times 10^{-3}$	3,569	12,5	10,2	3,8	38
TKS-SO <sub>3</sub> H-2	$2,3 \times 10^{-3}$	2,380	16,5	5,2	8,3	46,8
TKS-SO <sub>3</sub> H-3	$2,7 \times 10^{-3}$	2,712	8,8	4,2	3,6	54,4

Analisa *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dan menghitung *Crystallinity Index* (Crl) pada sampel. *Crystallinity Index* merupakan tingkat keteraturan struktur kristal suatu material (Hussain dkk., 2000). Hasil analisis XRD memberikan data fasa bentuk *amorph* berada pada  $2\theta=17,7^\circ$  dan fasa kristal pada  $2\theta=22,9^\circ$ . Dari **Tabel 5.2** dapat diketahui terjadi penurunan *Crystallinity Index* yang menandakan berubahnya struktur kristal pada lignoselulosa menjadi struktur karbon.

**Tabel 5.2** Karakteristik *Peak Solid Acid Catalyst*

Sampel	Karakteristik <i>Peak</i>		Crl (%)
	<i>Amorph</i> (17,7°)	Kristal (22,9°)	
TKS	370	498	34,59
TKS-C	119	143	20,17
TKS- SO <sub>3</sub> H-1	131	147	12,21
TKS- SO <sub>3</sub> H-2	117	147	25,64
TKS- SO <sub>3</sub> H-3	130	159	22,31

Penurunan intensitas struktur Kristal ini dapat dilihat dari hasil analisa XRD pada **Gambar 5.6**. Struktur kristal yang berada pada *peak* 22,9° mengalami penurunan Crl dari TKS ke TKS-SO<sub>3</sub>H-1 sebesar 22,38%. Perubahan struktur kristal menjadi struktur karbon menyebabkan penurunan Crl, hal ini merupakan akibat dari proses karbonisasi sedangkan proses sulfonasi menyebabkan struktur material semakin padat. Penurunan intensitas untuk struktur *amorph* ini menunjukkan hilangnya kandungan lignin dan hemiselulosa yang ada pada TKS (Maeda dkk., 2011).

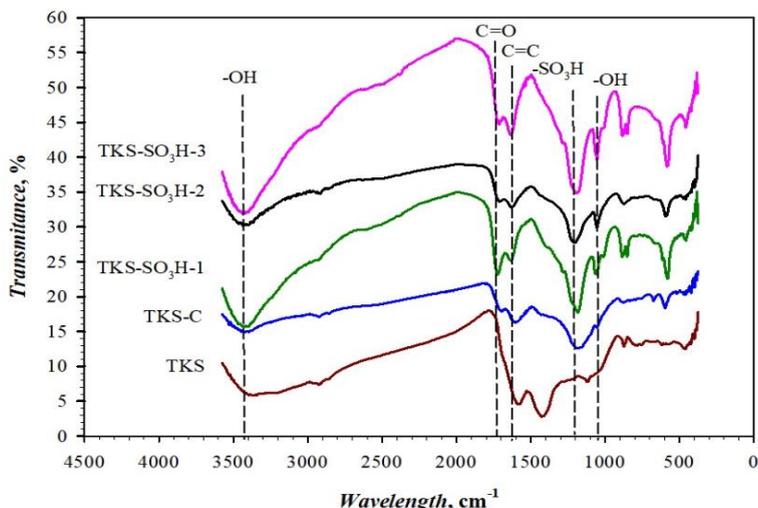


**Gambar 5.6** Hasil Analisa XRD untuk TKS-C, TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3

Analisis FT-IR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsional dari suatu material, metode ini efektif untuk memperkirakan secara *semi-quantitative* struktur fungsional suatu bahan (**Gambar 5.7**). Gugus -SO<sub>3</sub>H yang spesifik dapat ditemukan pada *wavenumber* 1720 cm<sup>-1</sup> dan 1207 cm<sup>-1</sup> (Zong dkk., 2007), terdeteksi pada permukaan TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3 ditandai dengan adanya puncak gelombang. Puncak gelombang ini tidak terbaca pada material TKS dan TKS-C, membuktikan bahwa gugus -SO<sub>3</sub>H terikat pada permukaan katalis setelah proses sulfonasi. Puncak gelombang -SO<sub>3</sub>H pada TKS-SO<sub>3</sub>H-1 terlihat lebih tajam dibandingkan puncak TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3, hal ini menunjukkan bahwa pada katalis TKS-SO<sub>3</sub>H-1

memiliki kandungan  $-\text{SO}_3\text{H}$  lebih banyak dibandingkan TKS- $\text{SO}_3\text{H}$ -2 dan TKS- $\text{SO}_3\text{H}$ -3 dimana material karbon ini (TKS- $\text{SO}_3\text{H}$ -1) disulfonasi dengan 10% *hydroxyethylsulfonic acid* sedangkan TKS- $\text{SO}_3\text{H}$ -2 dan TKS- $\text{SO}_3\text{H}$ -3 disulfonasi dengan 20% dan 30% *hydroxyethylsulfonic acid*.

Penurunan intensitas gelombang seiring dengan bertambahnya *sulfonate agent* dapat disebabkan oleh gagalnya proses pengikatan gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  pada saat proses sulfonasi akibat dari persaingan gugus asam untuk berikatan di permukaan katalis sehingga banyak daerah pada permukaan katalis yang tidak berikatan dengan gugus asam. Identifikasi terhadap gugus  $\text{C}=\text{C}$  ikatan ganda ( $1608\text{ cm}^{-1}$ ) dan gugus  $-\text{OH}$  ( $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) terdeteksi pada semua katalis karbon yang dibuat. Puncak gelombang untuk rantai karbon  $\text{C}=\text{O}$  ikatan ganda dan gugus  $-\text{OH}$  pada *wavenumber*  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus karboksilat pada permukaan material katalis hanya ditemukan pada katalis karbon TKS- $\text{SO}_3\text{H}$ -1, TKS- $\text{SO}_3\text{H}$ -2 dan TKS- $\text{SO}_3\text{H}$ -3 seperti halnya gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$ , hal ini membuktikan bahwa penambahan co-monomer *acrylic acid* pada proses sulfonasi telah berhasil mengikat gugus  $-\text{COOH}$  pada permukaan katalis asam.

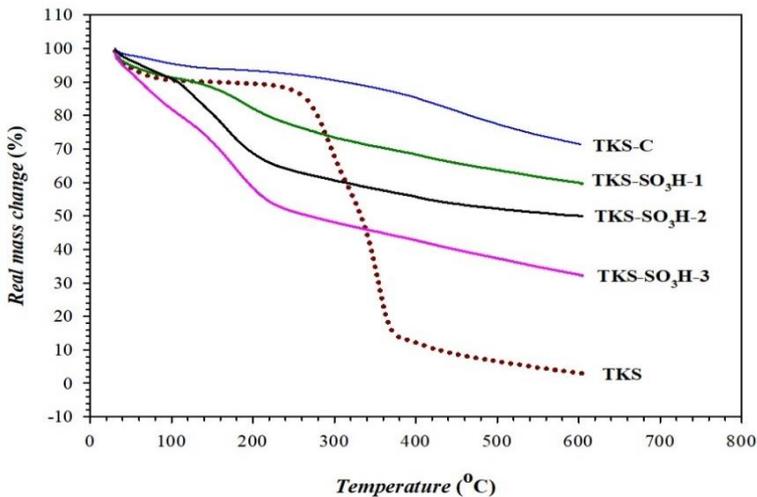


**Gambar 5.7** Hasil FT-IR Spectra untuk TKS-C, TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3

*Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) adalah suatu teknik untuk menentukan stabilitas termal suatu material dan fraksi komponen *volatile* dengan menghitung perubahan berat yang dihubungkan dengan perubahan suhu. Pada prinsipnya analisa TGA ini mengukur berkurangnya massa material ketika dipanaskan dari suhu kamar hingga suhu tinggi dengan pemanasan yang kontinyu. Pada suhu-suhu tertentu material akan kehilangan massa secara signifikan. Kehilangan massa ini mengindikasikan kandungan dari material yang diuji, meski tidak spesifik merujuk pada suatu senyawa tertentu. Pada penelitian ini, analisa TGA digunakan untuk mengidentifikasi pola degradasi massa pada TKS dan dampak dari proses sulfonasi karbon terhadap stabilitas termal katalis. Semua material diuji hingga 600 °C dan dari **Gambar 5.8** dapat dilihat bahwa TKS mulai

terdehidrasi pada suhu 74,4 °C diiringi dengan dekomposisi lignin dan hemiselulosa pada 258,4 °C.

Dehidrasi air yang terkandung dalam TKS menyebabkan kehilangan massa yang sangat signifikan sebesar 10%. Proses sulfonasi menyebabkan struktur karbon teroksidasi sebagian dan mengakibatkan dekomposisi sulfonat lebih awal sehingga mengurangi kekuatan stabilitas termal karbon. Dekomposisi material karbon termasuk katalis asam tersulfonasi dimulai pada suhu  $\pm 227,9$  °C untuk gugus sulfonat (Kastner dkk., 2012). Total kehilangan massa karbon setelah dipanaskan hingga 600 °C pada TKS-SO<sub>3</sub>H-1 sebesar 40,41%, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 sebesar 50,14% dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3 sebesar 67,89%. Semakin tinggi konsentrasi *hydroxyethylsulfonic acid* yang ditambahkan pada campuran saat sulfonasi, semakin besar pula kehilangan massa pada kurva TGA.



**Gambar 5.8** Analisis TGA untuk TKS-C, TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3

Fenomena kehilangan massa ini menunjukkan bahwa kandungan material pada katalis berkurang dengan cepat seiring dengan peningkatan suhu dan banyaknya gugus sulfonat yang ada pada katalis. Dapat disimpulkan bahwa katalis karbon yang mengandung gugus sulfonat lebih banyak memiliki struktur yang lebih rapuh dan tidak stabil terhadap perubahan suhu dibandingkan dengan karbon yang tidak disulfonasi ataupun yang disulfonasi dengan jumlah *sulfonate agent* lebih sedikit. Hal ini juga bersesuaian dengan hasil analisis XRF yang menunjukkan kandungan S pada katalis TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3 semakin besar seiring dengan bertambahnya *sulfonate agent*.

#### **5.4.2 Pengaruh Konsentrasi Pati terhadap Konsentrasi Glukosa**

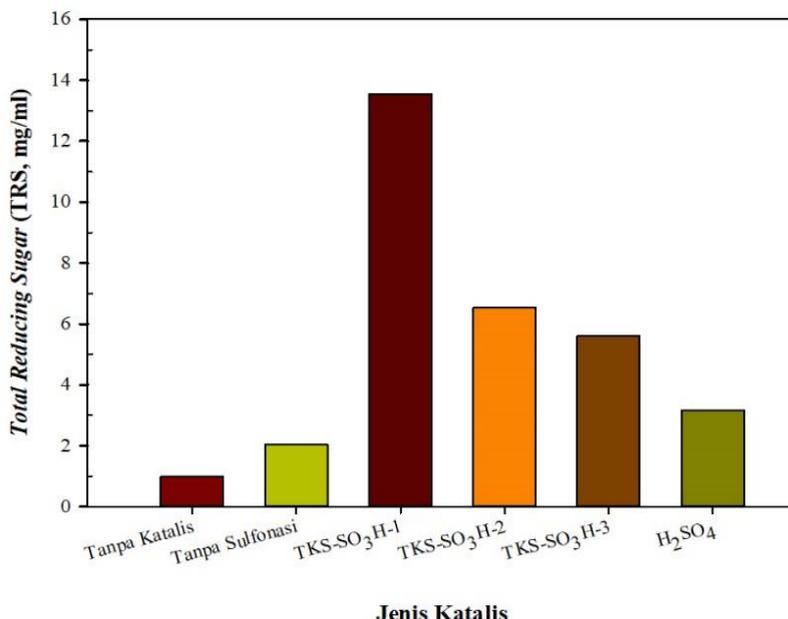
Katalis asam padat/*solid acid catalyst* yang disintesa dari material biomassa tidak hanya dapat memecah kristal selulosa murni, tetapi juga bahan alami lignoselulosa. Pati merupakan senyawa yang terdiri dari amilosa dan amilopektin, amilosa adalah polimer linier dari glukosa yang terhubung oleh ikatan  $\alpha$ -(1,4)-glikosida dan amilopektin merupakan polimer bercabang dari glukosa yang dihubungkan oleh ikatan  $\alpha$ -(1,6) dan  $\alpha$ -(1,4)-glikosida (Tester dkk., 2004). Untuk menguji kinerja dari katalis TKS-SO<sub>3</sub>H yang dihasilkan, maka dilakukan proses hidrolisis terhadap tepung kulit singkong. Tiga jenis katalis yang dihasilkan dari proses hidrotermal yaitu TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3 digunakan pada proses hidrolisis dengan perbandingan berat katalis dan pati yang ditentukan. Katalis yang paling

besar dalam menghasilkan glukosa kemudian digunakan sebagai katalis untuk menguji pengaruh konsentrasi pati dan waktu hidrolisis terhadap glukosa yang dihasilkan. Proses hidrolisis dilakukan pada suhu 100 °C dengan kecepatan pengadukan 150 rpm. Reaksi hidrolisis pati sebagai berikut:



Uji awal terhadap tiga jenis katalis yang dihasilkan (TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3) untuk mengetahui kinerjanya. Berat katalis dan berat pati ditetapkan sebesar 2,5 gram dengan waktu hidrolisis selama 60 menit pada suhu 100 °C. Pada penelitian terdahulu, diketahui bahwa waktu optimum hidrolisis pati tepung kulit singkong adalah 60 menit, sehingga untuk penelitian ini ditetapkan waktu 60 menit sebagai patokan pada pengujian pengaruh jenis katalis dan konsentrasi pati (Maulida dan Yuviana, 2015). Untuk menentukan konsentrasi pada sampel dengan cara mengekstrak nilai absorbansi yang didapat dari persamaan garis yang diperoleh. Dari hasil glukosa yang didapat untuk tiap jenis katalis yaitu 13,54 mg/mL; 6,53 mg/mL dan 5,61 mg/mL, menunjukkan bahwa jenis katalis terbaik untuk proses hidrolisis pati kulit singkong selanjutnya menggunakan TKS-SO<sub>3</sub>H-1, dimana katalis ini merupakan material yang dihasilkan dari proses sulfonasi dengan 10% *hydroxyethylsulfonic acid*. Untuk mengetahui kemampuan katalis asam tersulfonasi yang dihasilkan, dilakukan juga proses hidrolisis menggunakan karbon tanpa proses sulfonasi dan menggunakan asam sulfat sebagai katalis homogen

dengan konsentrasi ion  $H^+$  yang setara dengan TKS-SO<sub>3</sub>H-1. Hasilnya dapat dilihat pada **Gambar 5.9** bahwa konsentrasi glukosa yang dihasilkan untuk katalis tanpa sulfonasi dan asam sulfat sebesar 2,05 mg/mL dan 3,17 mg/mL. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa gugus sulfonat yang didapat dari proses sulfonasi ataupun dari asam sulfat meningkatkan produksi glukosa sebesar 155%.

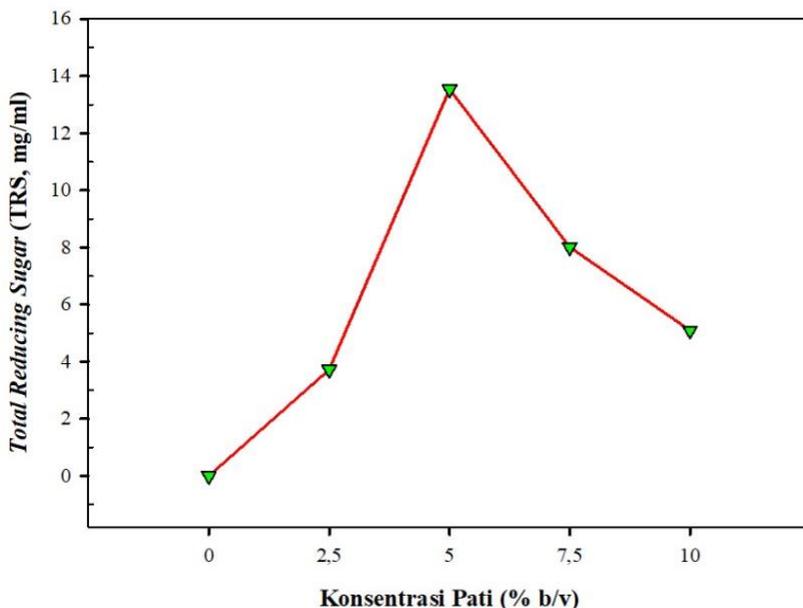


**Gambar 5.9** Hubungan *Total Reducing Sugar* (TRS) terhadap Jenis Katalis. Kondisi reaksi: pati 5% (b/v), volume total 50 mL, 100 °C, 60 menit

Kadar glukosa dari penggunaan asam sulfat lebih kecil dibandingkan menggunakan katalis TKS-SO<sub>3</sub>H-1, hal ini disebabkan oleh konsentrasi asam yang tinggi dapat mendegradasi selulosa menjadi furfural dan asam organik. Asam sulfat rentan mengalami hidrasi oleh air

selama proses hidrolisis dibandingkan katalis TKS-SO<sub>3</sub>H yang lebih hidrofobik, sehingga reaktivitasnya berkurang (Li dkk., 2013).

Untuk mengetahui kinerja katalis terhadap konsentrasi substrat, maka dilakukan proses hidrolisis dengan variasi berat pati 2,5; 5; 7,5; dan 10% (b/v). Setelah proses hidrolisis dihasilkan konsentrasi glukosa berturut-turut 3,72 mg/mL; 13,54 mg/mL; 8,01 mg/mL dan 5,10 mg/mL. **Gambar 5.10** menunjukkan semakin banyak pati yang digunakan, maka semakin tinggi TRS yang dihasilkan. Konsentrasi glukosa terbesar dihasilkan pada variasi berat pati 5% (b/v) yaitu 13,54 mg/mL. Pada variasi berat pati 7,5 dan 10% (b/v) terlihat bahwa glukosa yang dihasilkan mengalami penurunan. Hal ini dikarenakan konsentrasi pati yang terlalu besar menyebabkan terjadinya gelatinasi sehingga transfer massa (difusi) pati dari fasa fluida ke bagian permukaan katalis menjadi sulit. Menurunnya difusi massa pati ke permukaan katalis menyebabkan pati tidak teradsorpsi ke dalam katalis sehingga proses hidrolisis tidak dapat berlangsung.

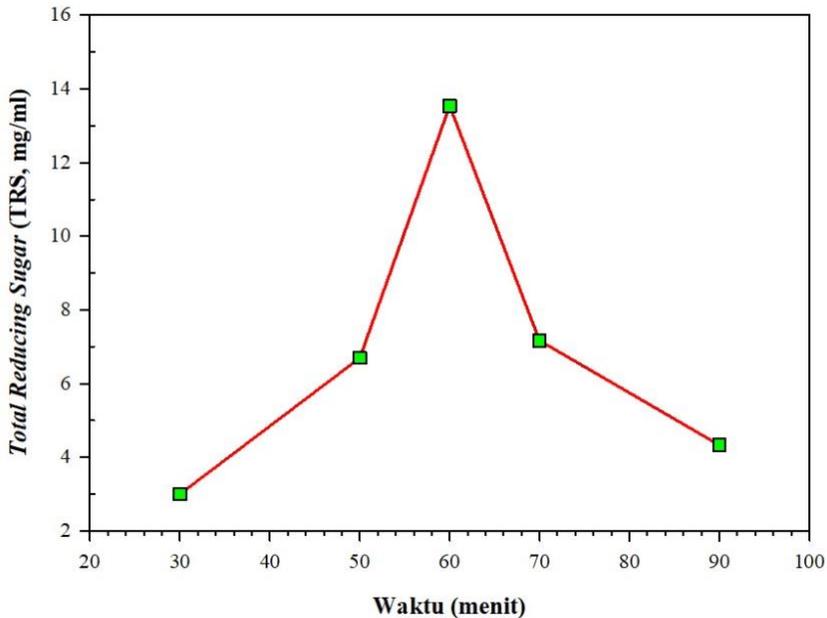


**Gambar 5.10** Hubungan *Total Reducing Sugar* (TRS) terhadap Berat Pati. Kondisi reaksi: katalis 5% (b/v), volume total 50 mL, 100 °C, 60 menit

#### 5.4.3 Pengaruh Waktu Hidrolisis terhadap Konsentrasi Glukosa

Untuk mengetahui pengaruh waktu reaksi terhadap konsentrasi glukosa yang dihasilkan dari proses hidrolisis, maka digunakan variasi waktu 30, 50, 60, 70 dan 90 menit. Konsentrasi glukosa yang dihasilkan dengan variasi berat pati 5% (b/v) pada suhu 100 °C untuk setiap variasi waktu berturut-turut adalah 3 ; 6,69 ; 13,54 ; 7,17 dan 4,33 mg/mL. Hubungan antara waktu hidrolisis dengan konsentrasi glukosa yang dihasilkan dapat dilihat pada **Gambar 5.11**. Konsentrasi glukosa terbesar dihasilkan pada waktu hidrolisis 60 menit yaitu

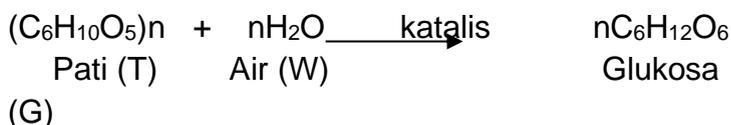
13,54 mg/mL. Semakin lama waktu hidrolisis maka konsentrasi glukosa yang dihasilkan juga meningkat, namun pada menit ke-70 dan ke-90 konsentrasi yang dihasilkan mengalami penurunan yaitu 7,17 mg/mL menjadi 4,33 mg/mL. Penurunan ini disebabkan proses hidrolisis telah melewati waktu optimum (60 menit), sehingga proses hidrolisis di atas waktu optimum akan menurunkan konsentrasi glukosa. Hal tersebut menunjukkan bahwa hidrolisis selulosa dalam waktu yang lama akan meningkatkan pH sistem dan menyebabkan glukosa terutama gula pereduksi terdegradasi menjadi furfural (senyawa non-gula) (Palmqvist dan Hahn-Hägerdal, 2000).



**Gambar 5.11** Hubungan *Total Reducing Sugar* (TRS) terhadap Waktu Hidrolisis. Kondisi reaksi: pati 5% (b/v), katalis 5% (b/v), volume total 50 mL, 100 °C

Semakin lama waktu hidrolisis maka semakin besar konversi yang akan diperoleh karena reaksi yang terjadi semakin mendekati sempurna, dimana kesetimbangan reaksi akan bergeser ke kanan dengan semakin lama waktu dan sebaliknya jika waktu dipersingkat. Selain itu konsentrasi katalisator, suhu dan pengadukan juga berpengaruh terhadap kinetika reaksi (Indra dan Retno, 2010).

Persamaan reaksi hidrolisis pati kulit singkong dapat dituliskan sebagai berikut:



Pada bagian reaktan, simbol T didefinisikan sebagai selulosa dan simbol W untuk air. Sedangkan pada bagian produk, simbol G mendefinisikan glukosa. Reaksi dibagi menjadi 3 tahap, yaitu: adsorpsi, reaksi permukaan dan desorpsi.

a. Adsorpsi

Larutan pati akan teradsorp ke permukaan katalis:



Pada persamaan (1), S adalah situs katalis dan T.S adalah pati yang teradsorpsi di permukaan katalis. Persamaan untuk mendeskripsikan reaksi tersebut adalah:

$$r_{AD} = k_A C_T C_V - k_{-A} C_{T.S} \dots\dots\dots(5.4)$$

b. Reaksi Permukaan

Pati yang teradsorpsi akan bereaksi dengan air untuk membentuk glukosa sehingga glukosa menjadi komponen teradsorpsi di bagian produk.



G.S adalah glukosa yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Persamaan untuk menjelaskan reaksi ini adalah:

$$r_s = k_s C_w C_{T.S} - k_{-s} C_{G.S} \dots\dots\dots(5.6)$$

c. Desorpsi

Glukosa pada permukaan katalis kemudian dilepaskan dan mengikuti reaksi sebagai berikut:



Pada reaksi, glukosa dilepaskan dari situs aktif di permukaan katalis (S). Persamaan untuk mendefinisikan reaksi ini adalah:

$$r_D = k_D C_{G.S} - k_{-D} C_G C_V \dots\dots\dots(5.7)$$

Reaksi permukaan diasumsikan sebagai *rate-limiting*, sehingga kecepatan adsorpsi dan desorpsi dapat diabaikan.

Konsentrasi total pada permukaan katalis mencakup konsentrasi situs kosong, konsentrasi pati teradsorpsi

dan konsentrasi glukosa teradsorpsi. Hal ini dijelaskan melalui persamaan berikut:

$$C_t = C_v + C_{T,S} + C_{G,S} \quad \dots\dots\dots(5.8)$$

sehingga laju reaksi permukaan dapat dijabarkan sebagai berikut:

$$r_s = \frac{K_s C_t K_A \left[ C_T C_W - \frac{C_G}{K_C} \right]}{1 + K_A C_T + \frac{C_G}{K_D}} \quad \dots\dots\dots(5.9)$$

Glukosa memiliki kemampuan adsorpsi yang kecil dan kemampuan desorpsi yang besar terhadap katalis, maka rasio  $C_G$  terhadap  $K_D$  diasumsikan 0 (nol). Karena air yang digunakan berlebih, maka  $C_T \ll C_M$ ,  $1/C_M \approx$  konstan dan  $C_T/C_M \approx$  konstan. Persamaan akhir adalah sebagai berikut:

$$r_s = \frac{dC_T}{dt} = K_C C_T \quad \dots\dots\dots(5.10)$$

$$-\ln\left(\frac{C_T}{C_{T0}}\right) = K_C t \quad \dots\dots\dots(5.11)$$

Apabila perbandingan T yang bereaksi dengan T mula-mula dinyatakan sebagai konversi (X), maka dapat dinyatakan:

$$C_T = C_{T0} - C_{T0}X = C_{T0}(1 - X) \quad \dots\dots\dots(5.12)$$

$$\frac{C_T}{C_{T0}} = 1 - X \quad \dots\dots\dots (5.13)$$

maka persamaan 5.10 dapat dinyatakan:

$$-\ln(1 - X) = K_c t$$

(Levenspiel, 1999; Putra dkk., 2018)

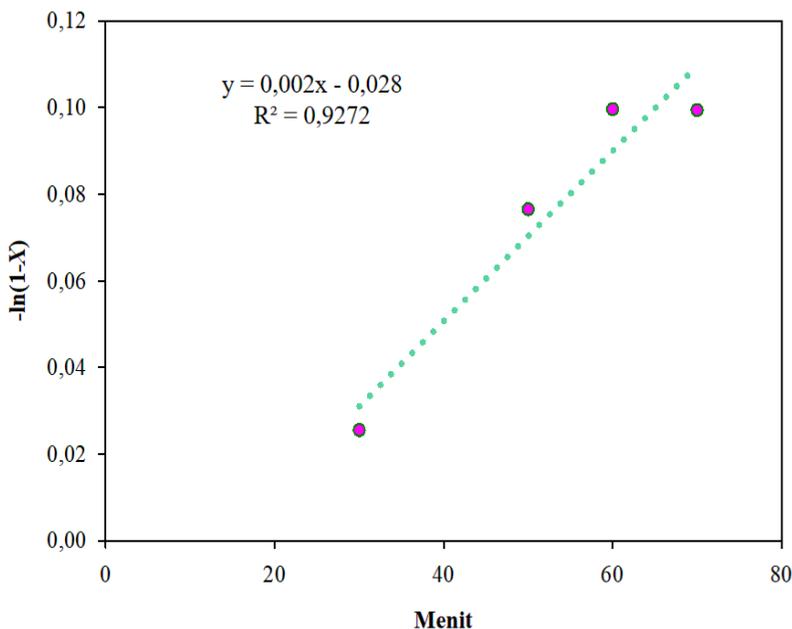
Apabila dibuat grafik hubungan  $-\ln \frac{C_T}{C_{T0}}$  versus t akan

mendekati garis lurus dan konstanta kecepatan reaksinya adalah gradien dari garis tersebut.

Untuk mempelajari kinetika reaksi hidrolisis pati kulit singkong, maka jumlah pati yang bereaksi dihitung dengan hukum stoichiometri dari kadar glukosa dalam larutan hasil, kemudian dapat dihitung konversi dari pati yaitu perbandingan mol pati yang bereaksi dengan pati mula-mula. Data konversi dan  $[-\ln(1-X)]$  pati kulit singkong menggunakan katalis padat tersulfonasi dengan berbagai variasi waktu dapat dilihat pada **Tabel 5.3** dan plot grafiknya dapat dilihat pada **Gambar 5.12**.

**Tabel 5.3** Nilai Konversi Hasil Hidrolisis Pati dengan berbagai Variasi Waktu

Waktu (menit)	Mol Pati Awal (mol)	Mol Pati Bereaksi (mol)	Konversi (%)	$[-\ln(1-X)]$
30	0,0154	0,0004	2,52	0,0255
50	0,0154	0,0011	7,36	0,0765
60	0,0154	0,0015	9,48	0,0996
70	0,0154	0,0015	9,46	0,0994



**Gambar 5.12** Hubungan  $-\ln(1-X)$  terhadap Waktu

Berdasarkan **Gambar 5.12** diperoleh persamaan garis lurus  $y = 0,002x - 0,028$  yang menunjukkan bahwa hidrolisis pati mengikuti persamaan orde satu. Nilai konstanta kecepatan reaksi merupakan gradient dari garis tersebut yaitu sebesar 0,002/menit. Persamaan kecepatan reaksinya adalah:

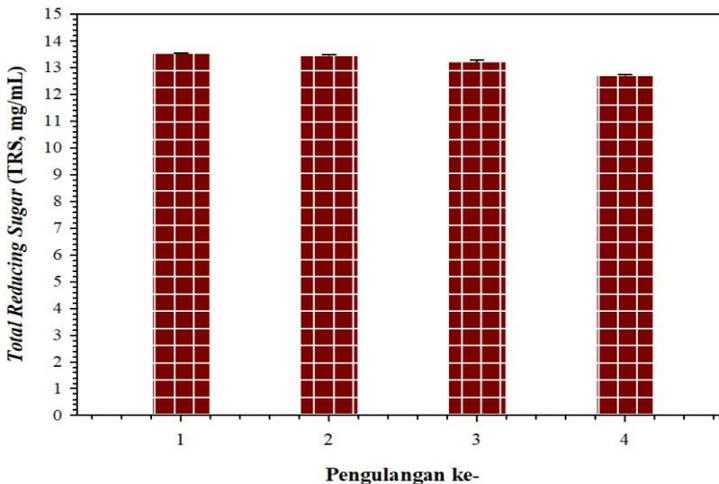
$$r_A = k.t$$

$$r_A = 0,002.t$$

#### 5.4.4 Kemampuan *Reusability* Katalis Heterogen Tersulfonasi

Kelebihan utama dari katalis heterogen adalah mudah dipisahkan dan dapat digunakan kembali (*reusability*). Katalis yang telah digunakan untuk proses hidrolisis dicuci dengan akuades, dilakukan pengadukan selama 2 jam kemudian dikeringkan. Setelah digunakan 4 kali

dengan proses pencucian didapatkan konsentrasi glukosa sebesar 13,54 ; 13,47; 13,24 dan 12,74 mg/mL. Walaupun mengalami penurunan (**Gambar 5.13**), kinerja dari katalis yang direcovery memberikan hasil yang cukup baik, dimana nilai TRS hanya mengalami penurunan sebesar 5,95%. Penurunan reaktivitas katalis ini diasumsikan akibat berkurangnya ion H<sup>+</sup> selama proses pencucian dan tepung kulit singkong yang tidak terlarut secara sempurna saat proses hidrolisis sehingga ketika pencucian tidak terpisah secara sempurna dari katalis, hal ini mempengaruhi konsentrasi katalis yang berperan pada proses hidrolisis berikutnya. Menurut Lestari (2011), deaktivasi katalis disebabkan oleh terjadinya peracunan katalis (*poisoning*), pengotoran (*fouling*) pada permukaan katalis dan penggumpalan (*sintering*) akibat terjadinya kerusakan struktur pengemban setelah digunakan berulang kali.



**Gambar 5.13** Grafik Hubungan *Total Reducing Sugar* (TRS) terhadap *Reusability* Katalis TKS-SO<sub>3</sub>H

Karbon amorf yang memiliki ikatan dengan gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$  dan kelompok  $-\text{COOH}$  dapat berfungsi sebagai katalis yang sangat aktif untuk hidrolisis langsung pada rantai panjang  $\beta$ -1,4-glucan (Kitano dkk., 2009). Menurut Chen dkk. (2019), secara teori gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  dapat tereduksi dengan memecah ikatan C-S pada katalis sehingga membentuk  $\text{H}_2\text{SO}_4$  di air selama hidrolisis. Selain itu, diketahui bahwa ikatan C-S cukup stabil dan tidak mudah dipecah, sehingga deaktivasi katalis disebabkan oleh proses pencucian. Semakin tinggi suhu maka semakin besar kerusakan dan peluruhan partikel koloid dari katalis dan hilangnya gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  yang terikat. Kondisi peluruhan dan deaktivasi katalis bergantung pada sumber karbon dari katalis karbon tersulfonasi itu sendiri serta metode sintesanya, selain itu kemampuan mengoksidasi dari *sulfonating agent* juga dapat merusak struktur sumber karbon dan membentuk karbon yang rapuh.

Faktor utama untuk menghasilkan katalis dengan densitas  $\text{SO}_3\text{H}$  yang besar adalah dengan mensintesis karbon yang memiliki gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  terdistribusi secara merata. Karbon berbasis biomassa utamanya terdiri atas lapisan struktur kristal yang tidak beraturan, disebut *graphene*, berorientasi paralel terhadap permukaan partikel. Gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  hanya dapat berikatan pada bagian tepi dari lembar *graphene* dimana gugus C-H tersedia untuk digantikan oleh asam sulfat. Hal ini menyebabkan gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  tidak terdistribusi secara merata pada permukaan katalis, dan pemisahan karbon yang rapuh baik dengan metode penyaringan ataupun sentrifugasi mengakibatkan penurunan densitas  $\text{SO}_3\text{H}$  pada katalis.

## 5.5 Kesimpulan

1. Kandungan ion  $H^+$  terbesar adalah pada sampel TKS-SO<sub>3</sub>H-1 yaitu sebesar 3,569 mmol/g. Analisis SEM struktur morfologi dari tandan kosong kelapa sawit (TKS) sebelum karbonisasi berserat dan tidak terlihat berpori, setelah karbonisasi menyebabkan struktur permukaan TKS terbuka dan berpori dan setelah proses sulfonasi dan penambahan co-monomer *acrylic acid* menghasilkan partikel dengan ukuran kecil terdeposit di permukaan katalis. Intensitas *peak* kristal untuk TKS dan TKS-SO<sub>3</sub>H-1 mengalami penurunan dari 34,59% menjadi 12,21% berdasarkan analisis XRD. Kandungan S terbesar berdasarkan hasil analisa XRF adalah pada sampel TKS-SO<sub>3</sub>H-3 yaitu sebesar 54,4%. Gugus sulfonat teridentifikasi pada sampel TKS-SO<sub>3</sub>H-1, TKS-SO<sub>3</sub>H-2 dan TKS-SO<sub>3</sub>H-3 pada *wavelength* 1720  $cm^{-1}$  berdasarkan observasi FT-IR. Analisis TGA menunjukkan dekomposisi material katalis asam tersulfonasi dimulai pada suhu 227,9 °C untuk gugus sulfonat dan TKS-SO<sub>3</sub>H-1 memiliki ketahanan karbon terbaik dengan *total mass loss* sebesar 40,41%.
2. Katalis karbon tersulfonasi dengan penambahan *hydroethylsulfonic acid* 10% (v/v) (TKS-SO<sub>3</sub>H-1) memberikan nilai konsentrasi glukosa maksimum yaitu 13,54 mg/mL.
3. Konsentrasi pati kulit singkong 5% (b/v) pada proses hidrolisis dengan 5% (b/v) katalis TKS-SO<sub>3</sub>H-1 menghasilkan nilai yang optimum sebesar 13,54 mg/mL.

4. Pengaruh waktu hidrolisa 60 menit pada proses hidrolisis dengan 5% (b/v) pati kulit singkong dan 5% (b/v) katalis TKS-SO<sub>3</sub>H-1 menghasilkan konsentrasi glukosa optimum sebesar 13,54 mg/mL.
5. *Reusability* katalis TKS-SO<sub>3</sub>H-1 dengan 3 kali penggunaan menunjukkan kinerja yang cukup baik dengan penurunan kinerja sebesar 5,95%.
6. Nilai konstanta kecepatan reaksi sebesar 0,002/menit dan persamaan kecepatan reaksinya adalah  $r_A = 0,002t$ .



**PRODUKSI BIOETANOL DARI  
HIDROLISIS TEPUNG KULIT  
SINGKONG DENGAN KATALIS  
KARBON TERSULFONASI MELALUI  
PROSES FERMENTASI**

**BAB  
VI**

**6.1 Pendahuluan**

Katalis heterogen yang digunakan terbuat dari tandan kosong kelapa sawit. Tandan kosong kelapa sawit belum dimanfaatkan secara optimal bahkan menjadi limbah yang tidak memiliki nilai jual. Padahal bahan tersebut memiliki potensi untuk diolah menjadi produk yang lebih bermanfaat dan bernilai jual, misalnya sebagai sumber bahan baku katalis. Sebagai lanjutan pada bab sebelumnya, hasil larutan glukosa digunakan untuk memproduksi bioethanol. Pada proses fermentasi dievaluasi tentang pengaruh pH larutan glukosa dan kecepatan putaran *shaker* dalam pada proses fermentasi untuk menghasilkan bioetanol.

**6.2 Teknik Pengolahan**

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah blender, *Tyler screen*, mortar dan alu, corong, pipet volume, propipet, gelas ukur, *magnetic heated stirer*, *stirer*, erlenmeyer, gelas beker, oven, statif dan klem, labu leher tiga, pendingin balik, termometer, *flask*, *autoclave*, *incubator*, *magnetic stirer*, neraca teknis dan analitik, gelas arloji, sudip, cawan petri, tabung reaksi, selang, kertas pH dan pompa akuarium (220 V, 40 watt).

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah katalis karbon dari limbah tandan kosong sawit (TKS)

dari PT. Perkebunan Nusantara XIII Kalimantan Selatan, kulit singkong di peroleh dari penjual gorengan diputar Banjarbaru, Kalimantan Selatan, *aquadest*, natrium hidroksida (NaOH), natrium klorida (NaCl), fenoltalein, metanol (CH<sub>3</sub>OH), 3,5 dinitrosalicylic acid (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), kalium tartrate (K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) dan asam oksalat (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), kalium hidrofosfat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), amonium sulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), magnesium sulfat (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), sodium acetate trihydrate (NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O) dan *Saccharomyces cerevisiae*.

### **6.2.1 Pembuatan Katalis Heterogen Karbon Tersulfonasi (TKS-SO<sub>3</sub>H)**

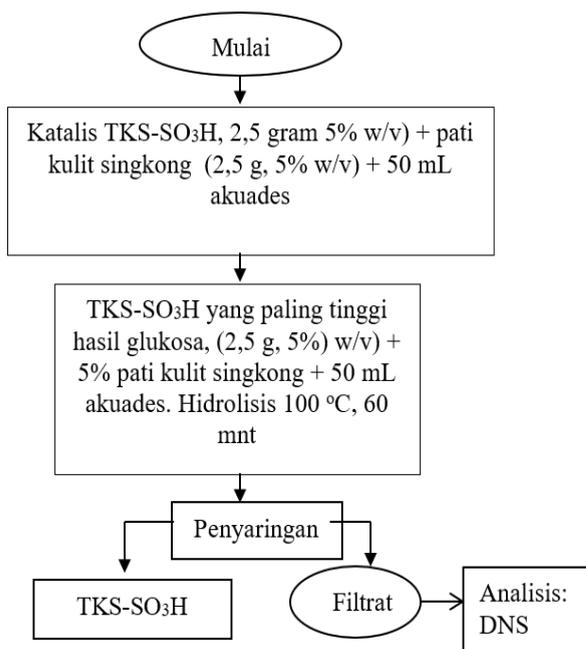
Tandan kosong sawit ( $\pm$  2 cm, 500 gram) dikalsinasi dalam *furnace* pada suhu 350 °C selama 1 jam. Karbon hasil pembakaran di *furnace* (60 mesh, 1,5 gram) dicampur dengan asam *hydroxyethylsulfonic* 30% v/v, 1,5 gram *citric acid* dan 1,5 gram *acrylic acid* dalam 30 mL akuades. Kemudian ditempatkan dalam 50 mL Teflon berlapis *autoclave* yang dipanaskan dalam oven pada suhu 180 °C selama 4 jam. Produk yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan air dan metanol 50%, lalu dikeringkan dalam oven pada 80 °C selama 6 jam.

### **6.2.2 Pembuatan Pati Kulit Singkong**

Kulit singkong dipotong-potong dengan ukuran 1x1 cm, kemudian dihaluskan dengan blender dan disaring dan diambil filtratnya serta diendapkan. Kemudian hasil endapan disaring dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 80 °C selama 8 jam dan telah lolos ayakan 250 mesh, diperoleh serbuk pati kulit singkong.

### 6.2.3 Hidrolisis Pati Kulit Singkong dengan Katalis Karbon Tersulfonasi

Untuk melakukan proses hidrolisis, pati kulit singkong dengan rasio 5% b/v dilarutkan dalam air (50 mL) hingga homogen, selanjutnya dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Kemudian ditambahkan 5% katalis karbon Tandan Kelapa Sawit tersulfonasi, labu leher tiga berisi larutan dihubungkan dengan pendingin balik. Larutan dihidrolisis pada suhu 100 °C selama 60 menit. Proses hidrolisis ini menghasilkan glukosa yang dipakai untuk proses fermentasi. **Gambar 6.1** menunjukkan diagram alir proses hidrolisis pati kulit singkong.



**Gambar 6.1** Diagram Alir Hidrolisis Pati kulit Singkong dengan Katalis TKS-SO<sub>3</sub>H

## 6.2.4 Proses Fermentasi

### 6.2.4.1 Pembuatan *Stater*

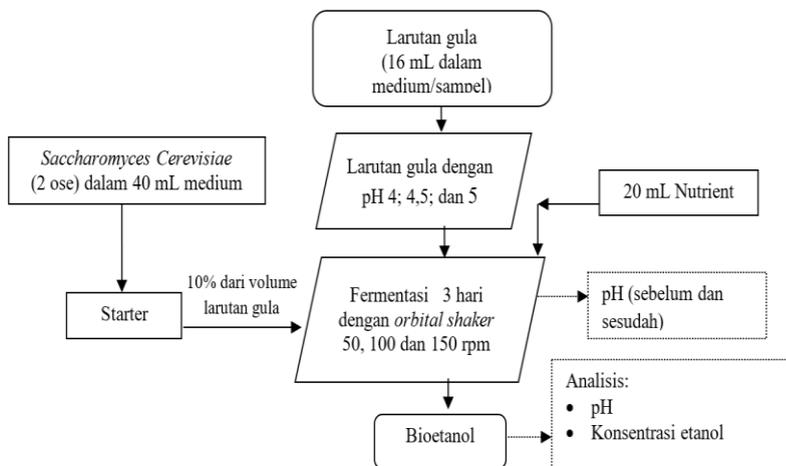
*Saccharomyces Cerevisiae* diambil dari biakan sebanyak 2 ose dicampurkan dalam 50 mL medium (glukosa 1 g/100 mL; *yeast extract* 1 g/100 mL,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 g/100 mL;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,1 g/100 mL; dan  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,1 g/100 mL) dalam 200 mL flask, kemudian diinkubasi pada suhu 30 °C selama 24 jam menggunakan *orbital shaker* dengan kecepatan 100 rpm. Medium yang digunakan sebelumnya sudah disterilisasi dengan autoclave selama 20 menit. Pembuatan *stater* ini dilakukan dalam *laminar flow*.

### 6.2.4.2 Pembuatan Nutrient

Larutan nutrient dibuat dari campuran *yeast extract* (0,1-0,2 g/100 mL),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,025 g/100 mL; dan  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0,1 g/100 mL), selanjutnya nutrient ini di sterilisasi selama 20 menit.

### 6.2.4.3 Fermentasi

Medium yang akan difermentasi terlebih dahulu diukur pH nya. Medium untuk fermentasi dibuat sebanyak 40 mL terdiri dari nutrients medium (20 mL), sampel (16 mL) dan larutan *stater* (4 mL). Kultivasi dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 250 mL kemudian ditutup rapat, selanjutnya diletakkan pada *orbital shaker* pada kecepatan yang ditentukan. Setelah proses selesai, larutan disaring untuk menghilangkan biomassa, filtrat dianalisis konsentrasi bioetanol dengan GC. Diagram alir proses fermentasi dapat dilihat pada **Gambar 6.2**.



**Gambar 6.2** Diagram Sistematika Produksi Bioetanol Menggunakan Glukosa dari Hidrolisis Pati Kulit Singkong

### 6.3 Analisis Sampel

#### 6.3.1 Analisis Kadar Glukosa dengan Metode *Dinitrosalicylic Acid (DNS)*

Analisis glukosa yang terbentuk dilakukan dengan metode DNS. Larutan hasil hidrolisis (0,5 mL) dicampurkan dengan DNS *reagent* (terdiri dari 1 gram 3,5 *dinitrosalicylic acid*, 30 gram  $K_2C_4H_4O_6$ , 1,6 gram NaOH dalam dalam 100 mL akuades) kemudian dipanaskan pada air mendidih selama 5 menit dan didinginkan dalam air es selama 5 menit, ditambahkan 3 mL akuades kemudian diukur absorbansi larutan pada 540 nm (Marsden dkk., 1982) dengan UV-Vis. Konsentrasi kadar gula didapat dengan cara mengekstrak nilai absorbansi dari kurva standar glukosa yang telah dibuat sebelumnya.

### 6.3.2 Analisis Konsentrasi Etanol dengan Metode Gas Chromatography

Analisis etanol dilakukan dengan *gas chromatography*. Suhu mula-mula 55 °C kemudian dinaikkan 4 °C/menit selama 3 menit. Selanjutnya dinaikkan 32 °C/menit, sehingga suhu kolom menjadi 120 °C. Tekanan gas pembawa (N<sub>2</sub>) 1,7 kg/cm<sup>2</sup>, tekanan gas pembawa (H<sub>2</sub>) 1,6 kg/cm<sup>2</sup> dan tekanan udara 0,19 kg/cm<sup>2</sup>. Injektor *Hawlett Packard Syringe* dengan volume injeksi 1 mL.

## 6.4 Hasil dan Pembahasan

### 6.4.1 Pembuatan Pati Kulit Singkong

Pati kulit singkong yang dihasilkan dari proses penghalusan dan pengendapan dapat dilihat pada **Gambar 6.3**. Kulit singkong yang berwarna putih pada bagian dalam dan merah muda pada bagian luar setelah mengalami proses menjadi tepung pati menjadi warna coklat muda. *Yield* tepung yang didapat dari kulit singkong sebesar 40% dengan ukuran 60 mesh.



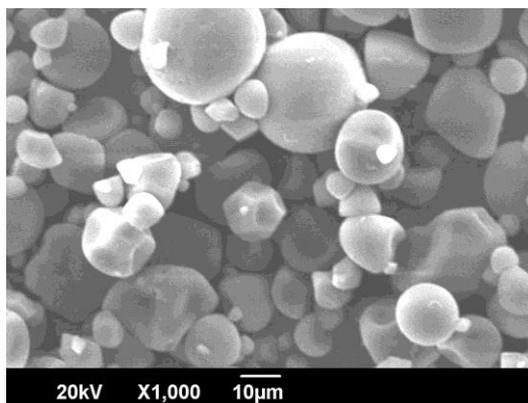
**Gambar 6.3** (a) Kulit Singkong dan (b) Pati Kulit Singkong

Komposisi yang terkandung kulit singkong ditunjukkan pada **Tabel 6.1**, menunjukkan bahwa pati kulit singkong berpotensi sebagai substrat untuk proses hidrolisis dengan kandungan karbohidrat 80,2%.

**Tabel 6.1** Komponen Kulit Singkong

Komponen	Kandungan (%)
Air	8,73
Abu	1,86
Protein	2,92
Lemak	0,59
Karbohidrat	80,2

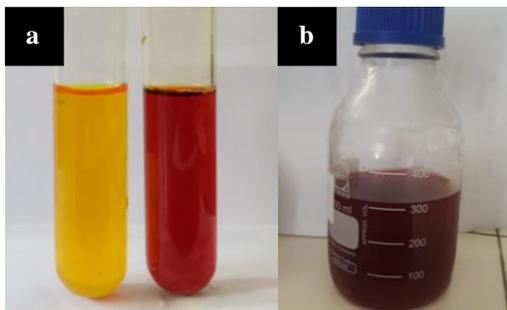
Hasil pengamatan dengan SEM tepung pati kulit singkong dapat dilihat pada **Gambar 6.4**. Pengamatan granul pati kulit singkong pada gambar menggunakan perbesaran 1000x memiliki bentuk bulat dengan ukuran yang tidak homogen sekitar 4-10  $\mu\text{m}$ . Untuk granul pati jenis yang lain, seperti pati ubi alabio memiliki ukuran 10-40 $\mu\text{m}$  (Angkasawati dan Kamaliyah, 2018).



**Gambar 6.4** SEM *image* Pati Kulit Singkong

### 6.4.2 Hidrolisis Pati Kulit Singkong dengan Katalis Karbon Tersulfonasi (TKS-SO<sub>3</sub>H)

Proses hidrolisis dilakukan dengan menggunakan katalis TKS-SO<sub>3</sub>H. Katalis pada reaksi hidrolisis bertujuan memecah selulosa menjadi glukosa (Anggoro dkk., 2014). Penggunaan TKS-SO<sub>3</sub>H dapat meningkatkan produksi glukosa 4 kali lipat dibandingkan dengan hidrolisis tanpa katalis. Menurut (Shentiya dan Laila, 2018) glukosa terbaik didapatkan pada konsentrasi tepung pati 5% (b/v). Kandungan glukosa yang diperoleh sebesar 13,53 mg/mL dari proses hidrolisis dan dianalisis dengan metode DNS. Hasil dari hidrolisis ini lebih banyak menghasilkan glukosa dibanding dengan penelitian (Arimbi dan Dini, 2013b) yang diperoleh kadar glukosa 1,672 mg/mL dengan konsentrasi TKS-SO<sub>3</sub>H optimum pada 0,75 gram. Sehingga, diambil konsentrasi pati 5% pati dan konsentrasi 5% TKS-SO<sub>3</sub>H dengan metode hidrotermal. Semakin banyak kandungan glukosa, semakin berwarna coklat hasil analisis yang dihasilkan. Hal itu dapat dilihat pada (Gambar 6.3 (a)) tabung reaksi disebelah kiri merupakan *reagent* DNS yang belum dimasukkan sampel glukosa sedangkan larutan berwarna coklat sebelah kanan telah dimasukkan sampel yang telah mengalami proses pemanasan dan pendinginan. Selanjutnya, larutan siap untuk dilakukan pengukuran. Larutan glukosa yang dihasilkan pada proses hidrolisis dapat dilihat pada **Gambar 6.5 (b)**.



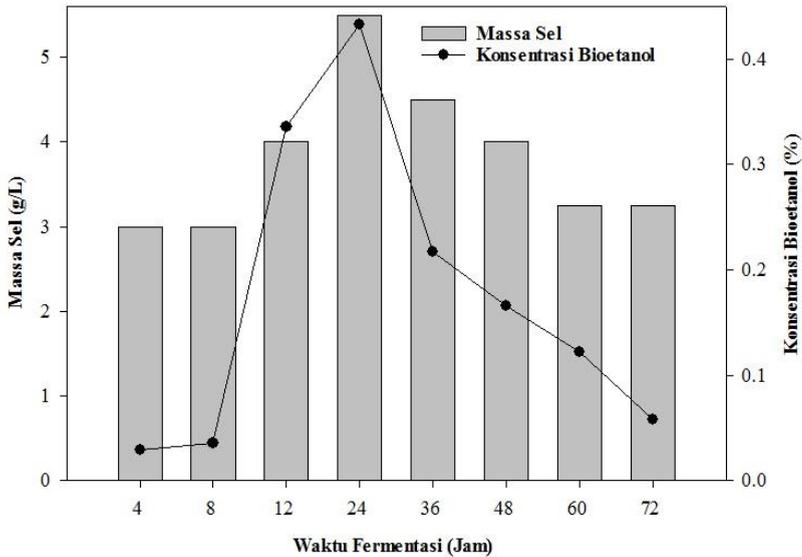
**Gambar 6.5** (a) Hasil Analisis DNS dan (b) Larutan Glukosa yang Dihasilkan

### 6.4.3 Pengaruh Waktu Fermentasi terhadap Konsentrasi Bioetanol Hasil Fermentasi

Larutan hidrolisat yang diperoleh digunakan untuk fermentasi menggunakan *Saccromyces Cerevisiae*. Pada tahap awal diinginkan waktu yang efektif untuk menghasilkan konsentrasi bioetanol yang tertinggi pada pH 4,5 dengan kecepatan putaran 100 rpm. Hasil dari fermentasi berupa konsentrasi bioetanol dan massa sel dapat dilihat pada **Tabel 6.2** dan **Gambar 6.6**.

**Tabel 6.2** Konsentrasi Etanol, Massa Sel dan pH dengan variasi waktu

Waktu (jam)	pH Awal	Glukosa awal (g/L)	pH Akhir	Konsentrasi Etanol	Massa Sel (g/L)
4			4,5	0,029452462	3,00
8			4,4	0,035591096	3,00
12			4,4	0,335583207	4,00
24			4,2	0,433161629	5,50
36	4,5	13,54	4,0	0,216500017	4,50
48			4,0	0,166143812	4,00
60			3,8	0,122048141	3,25
72			3,7	0,057903805	3,25



**Gambar 6.6** Konsentrasi Bioetanol (%) dan Massa Sel (g) terhadap Waktu Fermentasi (jam) pada pH 4,5; 100 rpm

Berdasarkan **Gambar 6.6**, dapat disimpulkan konsentrasi bioetanol tertinggi pada waktu fermentasi jam ke-24 dengan konsentrasi bioetanol sebesar 0,433%. Namun setelah jam ke-24 konsentrasi bioetanol mengalami penurunan. Konsentrasi yang diperoleh antara 0,029-0,433%, nilai ini berdasarkan aktifitas dari *Saccromyces Cerevisiae* seiring dengan waktu. Hal ini ditunjukkan dengan nilai massa sel pada masa inkubasi yang terukur, pada waktu tertentu pertumbuhan mikroorganismenya berada pada fase eksponensial yaitu fase perkembangan yang meningkat sehingga mikroorganismenya bekerja secara optimum untuk mengubah glukosa menjadi etanol (Agustina dkk., 2016). Hal ini ditandai dengan meningkatnya massa sel

sampai 0,22 gram pada jam ke-24. Penurunan produktivitas etanol setelah jam ke-24 juga ditandai dengan terjadinya penurunan nilai *massa* sel yang dikarenakan pada kondisi tertentu etanol yang dihasilkan menjadi inhibitor yang akan meracuni mikroorganisme sehingga mengurangi aktivitas enzim. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan (Reksowardojo dan Soehadi, 2007) tentang produksi etanol dan diperkuat oleh (Minier dan Goma, 1982) bahwa produksi etanol yang terakumulasi akan meracuni mikroorganisme pada proses fermentasi. Akumulasi dari produk terlarut yang bersifat racun akan menurunkan secara perlahan-lahan bahkan dapat menghentikan pertumbuhan mikroorganisme sehingga menyebabkan produksi etanol semakin menurun.

Selama fermentasi pada **Tabel 6.2**, pH yang dihasilkan juga cenderung mengalami penurunan karena dalam pembentukan etanol juga terjadi pembentukan asam asetat sebagai produk sampingnya. Hal ini disebabkan terjadinya oksidasi etanol menjadi asetaldehid dan selanjutnya dioksidasi menjadi asam asetat yang mengakibatkan media fermentasi semakin asam (Sebayang, 2009). Penurunan nilai pH menunjukkan bahwa kemungkinan proses fermentasi berlangsung secara aerob karena adanya oksigen, sehingga terbentuk senyawa asam organik yang berpengaruh pada penurunan pH (Arnata dan Anggreni, 2013). Kemungkinan lainnya dipengaruhi oleh produksi gas CO<sub>2</sub> yang merupakan hasil samping fermentasi. Menurut (Kartohardjono dkk., 2009), gas CO<sub>2</sub> sering disebut sebagai gas asam karena gas CO<sub>2</sub> memiliki sifat asam. Hasil spektogram *running* GC untuk analisis bioetanol pada jam ke-24 dapat dilihat pada Gambar 4.5.

## Bioetanol

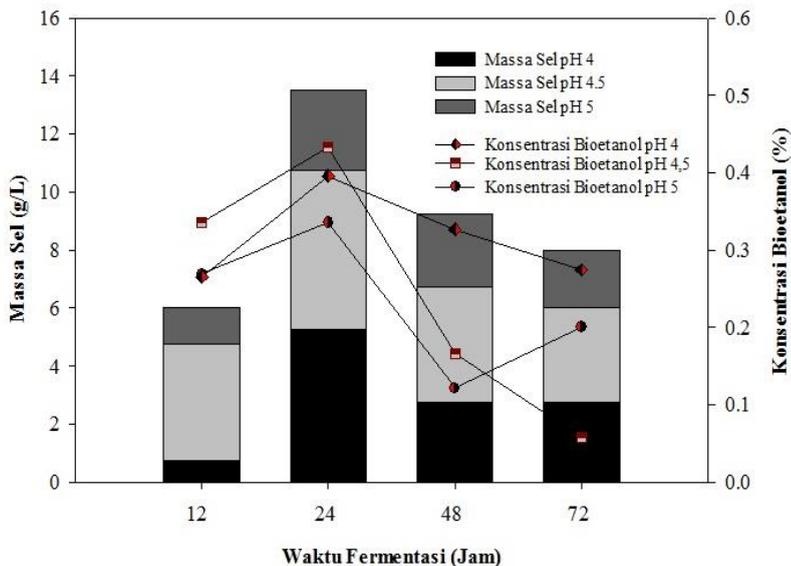
Identifikasi bioetanol dalam larutan ditunjukkan oleh *peak* pada *retention time* 0,463. *Peak* yang dibentuk terdeteksi bersama dengan luas area, konsentrasi bioetanol diperoleh dari ekstrak dari kurva standar bioetanol hasil *running* GC (**Gambar 6.7**).



**Gambar 6.7** Spektogram *Running* GC Hasil Fermentasi pada jam ke-24 pada pH 4,5; 100 rpm

### 6.4.4 Pengaruh pH terhadap Konsentrasi Bioetanol dari Hasil Fermentasi

Dari hasil waktu fermentasi optimum yang didapatkan pada percobaan sebelumnya digunakan sebagai dasar *range* waktu fermentasi untuk variasi pH. Waktu fermentasi dilakukan pada *range* 12-72 jam untuk pH 4; 4,5 dan 5 yang hasilnya dapat dilihat pada **Gambar 6.8** dan **Tabel 6.3**.



**Gambar 6.8** Konsentrasi Bioetanol (%) dan Massa Sel (g) terhadap Waktu Fementasi (jam) untuk berbagai Kondisi pH larutan pada kecepatan putaran 100 rpm

**Tabel 6.3** Kadar Etanol, Nilai *Cell growth*, *yield* dan *Ethanol Productivity* pada jam ke-24 (Variasi pH)

pH	Jam Ke-	Konsentrasi Etanol (%)	Massa Sel (g/L)	<i>Cell growth</i> (h <sup>-1</sup> )	<i>Ethanol Productivity</i> (g l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
4,0	24	0,396	5,25	5,015x10 <sup>-3</sup>	0,017
4,5		0,433	5,50	2,055 x10 <sup>-2</sup>	0,018
5,0		0,336	2,75	4,583 x10 <sup>-3</sup>	0,014

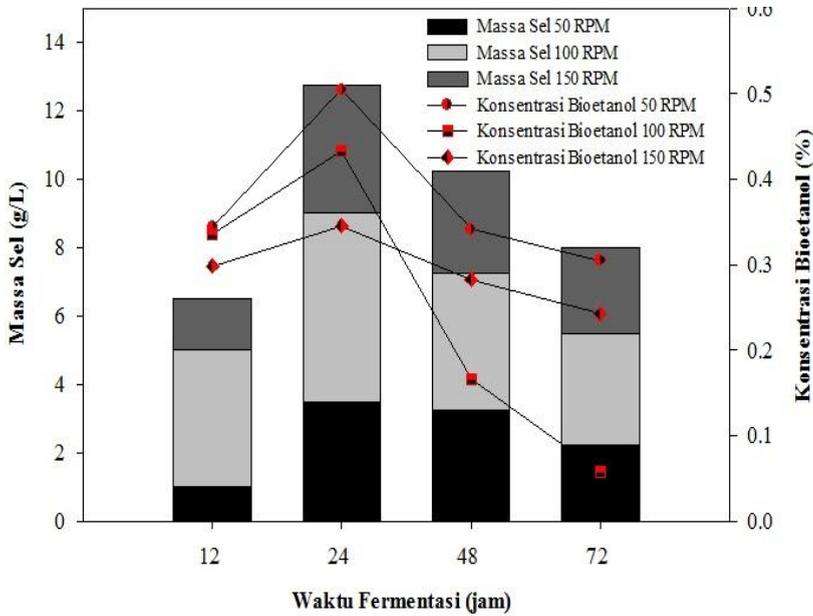
Berdasarkan **Gambar 6.8**, pH 4 menunjukkan konsentrasi etanol tertinggi pada jam ke-24 dengan nilai 0,396%. Hal ini menunjukkan bahwa pH 4 memiliki pertumbuhan dan aktivitas *saccromycess carevisiae* yang belum optimum memperoleh energi melalui pemecahan substrat atau katabolime guna keperluan metabolisme dan pertumbuhan (Anggraini dkk., 2017). Sedangkan, pada pH 4,5 jam ke-24, mikroorganismenya mulai optimal mencerna nutrient dengan kadar etanol tertinggi dibanding pH lainnya yaitu sebesar 0,42%. Hal ini dikarenakan pertumbuhan *Saccharomyces cereviseae* mampu mensintesis energi dengan sempurna melalui aktivitas memecah glukosa dan seiring dengan ini massa sel juga meningkat, dan akhirnya mengeluarkan (*eksres*) produk-produk metabolisme yang terbentuk berupa etanol. Ketika pH ditingkatkan menjadi 5 konsentrasi bioetanol menurun menjadi 0,33%, ditunjukkan dengan *cell growth* yang berkurang menjadi  $4,583 \times 10^{-3}$  pada **Tabel 6.3**. Hal ini menunjukkan bahwa bakteri *Saccharomyces cereviseiae* tidak dapat berkembang biak secara optimum pada pH 5 sehingga mengurangi produk bioetanol, terlihat dari **tabel 6.3** bahwa nilai *ethanol productivity* yang menurun menjadi  $0,014 \text{ gl}^{-1}\text{h}^{-1}$ . Berhentinya pertumbuhan dapat disebabkan karena berkurangnya beberapa nutrisi esensial dalam medium atau karena terjadinya akumulasi autotoksin dalam medium atau kombinasi dari keduanya (Anggraini dkk., 2017).

Hal ini menunjukkan bahwa pH dari media sangat mempengaruhi pertumbuhan mikroorganismenya. Setiap mikroorganismenya mempunyai pH minimal, maksimal dan optimal untuk pertumbuhannya. Untuk *saccromycess cereviseiae*, pH optimal untuk pertumbuhannya ialah

berkisar antara 4.0 sampai 4,5 (Azizah dkk., 2012). Menurut (Volk dan Wheeler, 1993) menyatakan bahwa pada pH dibawah 3 ternyata hasil fermentasi etanol akan semakin rendah, karena fermentasinya berjalan lambat. Jadi ada indikasi apabila pH dibawah 3.5, kadar etanol akan rendah.

#### **6.4.5 Pengaruh Kecepatan Putaran terhadap Kadar Bioetanol Hasil Fermentasi**

Pengadukan pada fermentasi berfungsi untuk meratakan kontak sel dengan substrat dan menjaga agar mikroorganismenya tidak mengendap di bawah dan membentuk gumpalan (Kurniawan dkk., 2011). Jika sel yang terdapat di dalam media cair membentuk gumpalan, maka perkembangbiakan sel akan terganggu akibat sel tersebut tidak mendapat makanan yang cukup dari substrat (Ahmad, 2009). Berikut adalah pengaruh kecepatan putaran terhadap konsentrasi bioetanol yang dihasilkan dari proses fermentasi yang dapat dilihat pada **Gambar 6.9**.



**Gambar 6.9** Konsentrasi Bioetanol (%) dan Massa Sel (g) terhadap Waktu Fementasi (jam) pada Variasi kecepatan Putaran pada pH 4,5

**Tabel 6.4** Kadar Etanol, Nilai *Cell growth*, *yield* dan *Ethanol Productivity* pH 4,5 pada jam ke-24 (Variasi Kecepatan Putaran)

Kecepatan Putaran (rpm)	Jam Ke-	Massa Sel (g/L)	Konsentrasi Etanol (%)	<i>Cell growth</i> (h <sup>-1</sup> )	<i>Ethanol Productivity</i> (g l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
50	24	5,25	0,505	$2,079 \times 10^{-2}$	0,021
100		5,50	0,433	$2,055 \times 10^{-2}$	0,018
150		2,75	0,346	$1,260 \times 10^{-2}$	0,014

Pada **Gambar 6.9** menunjukkan bahwa konsentrasi bioetanol tertinggi dihasilkan pada jam ke-24 pada kecepatan putaran 50 rpm yaitu 0,505%. Kadar bioetanol terkecil adalah pada kecepatan 150 rpm yaitu 0,346%. Hal ini disebabkan kecepatan putaran pada 150 rpm yang kurang sempurna dalam mengkontakkan sel mikroorganisme dengan substrat sehingga mengalami perlambatan dalam mengkonversi etanol (Kurniawan, 2011). Dapat terlihat pada **Tabel 6.4** bahwa terjadi penurunan *ethanol productivity* menjadi  $0,014 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (Mardina dkk., 2021). Hal ini menjelaskan kecepatan putaran yang tinggi mempengaruhi kontak antara *Saccharomyces Cerevisiae* dengan substrat, pengadukan yang terlalu cepat dapat mengganggu metabolisme mikroba sehingga produksi bioetanol semakin kecil (Rayana, 2013). Dari hasil yang diperoleh, kecepatan putaran optimum untuk mengkonversi glukosa menjadi bioetanol pada penelitian ini adalah 50 rpm pada jam ke-24. Waktu fermentasi optimum untuk setiap variasi kecepatan *shaker* pada jam ke-24. Hal ini menjelaskan bahwa *Saccharomyces Cerevisiae* berada pada fase stationer pada jam tersebut yang sesuai dengan percobaan sebelumnya. Aktifitas mikroorganisme setelah jam ke-24 pada kecepatan 50, 100 dan 150 rpm mengalami fase kematian dan tidak beraktifitas setelah optimal. Semakin lama waktu fermentasi, konsentrasi bioetanol yang dihasilkan juga semakin meningkat. Akan tetapi, setelah kondisi optimum tercapai, konsentrasi bioetanol yang diperoleh cenderung menurun, karena nutrisi yang ada sebagai makanan mikroba juga semakin berkurang (Kunaepah, 2008).

## **6.5 Kesimpulan**

1. Larutan glukosa dapat diperoleh dari hidrolisis pati kulit singkong dengan bantuan katalis karbon tersulfonasi dengan konsentrasi 13,54 g/L.
2. Konsentrasi bioetanol terbesar diperoleh 0,43% pada kondisi fermentasi pH 4,5 dengan kecepatan *shaker* 100 rpm.
3. Kecepatan *shaker* 50 rpm menghasilkan konsentrasi bioetanol terbesar yaitu 0,50% pada pH 4,5.

## **UCAPAN TERIMA KASIH**

Penulis mengucapkan terima kasih atas pemberian hibah dari Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi dengan skim Penelitian Dasar dengan Kontrak No. 040/UN8.2/PL/2018 dan 122.9/UN8/PP/2019 tahun Anggaran 2018 dan 2019.

## DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, R., Ratman dan Sald, I. (2016): Pengaruh Waktu Feamentasi Terhadap Kadar Bioetanol dari Kulit Jagung Manis (*Zea mays saccharata*). *J. Akad. Kim.* 4. 197-201
- Ahmad, A. (2009): *Teknologi Fermentasi*. Program Studi Teknik Kimia Universitas Riau. Pekanbaru
- Al-Lagtah, N. M. A., Al-Muhtaseb, A. a. H., Ahmad, M. N. M. dan Salameh, Y. (2016): Chemical and physical characteristics of optimal synthesized activated carbons from grass-derived sulfonated lignin versus commercial activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials.* 225. 504-514
- Anggoro, D. D., Purwanto, P. dan Rispiandi, R. (2014): Hidrolisis Selulosa Menjadi Glukosa Dengan Katalis Heterogen Arang Aktif Tersulfonasi. *Reaktor.* 15. 126
- Anggraini, S. P. A., Yuniningsih, S. dan Sota, M. M. (2017): Pengaruh pH Terhadap Kualitas Produk Etanol dari Molasses Melalui Proses Fermentasi. *Reka Buana: Jurnal Ilmiah Teknik Sipil dan Teknik Kimia.* 2. 98-105
- Angkasawati, V. S. dan Kamaliyah, I. (2018): Potensi Ubi Alabio Ungu Sebagai Material Dasar Pembuatan Glukosa Cair Berantioksidan Dengan Proses Enzimatis. *Teknik Kimia.* Universitas Lambung Mangkurat. Banjarbaru
- Anwar, K. S. (2008): Optimasi Suhu dan Konsentrasi Sodium Bisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) pada Proses Pembuatan Sodium Lignosulfonat Berbasis Tandan Kosong Kelapa Sawit (TTKS). *Fakultas*

*Teknologi Pertanian* Institut Pertanian Bogor, Bogor.

- Arimbi, W. R. dan Dini, I. F. (2013a): Potensi dan aplikasi tandan kosong sawit sebagai katalis karbon tersulfonasi. *Skripsi Sarjana Teknik Kimia*. Universitas Lambung Mangkurat. Banjarbaru
- Arimbi, W. R. dan Dini, I. F. (2013b): *Potensi dan Aplikasi Tandan Kosong Sawit sebagai Katalis Karbon Tersulfonasi*. Universitas Lambung Mangkurat. Banjarbaru
- Arjuna, R. T. dan Santosa, E. (2018): Asesmen Carbon Footprint pada Produksi Minyak Kelapa Sawit (*Elaeis guineensis* Jacq.) di Kebun Sei Lukut, Kabupaten Siak, Riau. *Bul. Agrohorti*. 6. 287 – 295
- Arnata, I. W. dan Anggreni, A. D. (2013): Rekayasa Bioproses Produksi Bioetanol dari Ubi Kayu dengan Teknik Ko-Kultur Ragi Tape dan *Saccharomyces Cerevisiae*. *Jurnal Argointek*.
- Azizah, N., Al-Baarri, A. N. dan Mulyani, S. (2012): Pengaruh lama fermentasi terhadap kadar alkohol, pH, dan produksi gas pada proses fermentasi bioetanol dari whey substitusi kulit nanas. *Jurnal Aplikasi Teknologi Pangan*. 1(2).
- Batubara, L. (2022): *Potensi biologis daun kelapa sawit sebagai pakan basal dalam ransum sapi potong, Puslitbang Peternakan Badan Litbang Pertanian, Depterment Pertanian Bogor*. Bogor
- Boussarsar Houda dan al, e. (2009): Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose. *Université de Reims Champagne Ardenne, France*.

- Browne, F. L. (1958): *Theories of the combustion of wood and its control*. United states department of agriculture forest service. Wisconsin
- Chen, G., Wang, X., Jiang, Y., Mu, X. dan Liu, H. (2019): Insights into deactivation mechanism of sulfonated carbonaceous solid acids probed by cellulose hydrolysis. *Catalysis Today*. 319. 25-30
- Darmosarkoro, W. dan Rahutomo, S. (2007): Tandan Kosong Kelapa Sawit Sebagai Bahan Pembenh Tanah. *Jurnal Lahan dan Pemupukan Kelapa, Pusat Penelitian Kelapa Sawit Sawit*. 1.
- Demir-Cakan, R., Baccile, N., Antonietti, M. dan Titirici, M.-M. (2009): Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chemistry of Materials*. 21. 484-490
- Deshmane, C. A., Wright, M. W., Lachgar, A., Rohlfing, M., Liu, Z., Le, J. dan Hanson, B. E. (2013): A comparative study of solid carbon acid catalysts for the esterification of free acids for biodiesel production. Evidence for the leaching of colloidal carbon. *Bioresource Technology*. 147. 597-604
- Dong, C., Zhang, F., Pang, Z. dan Yang, G. (2016): Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent. *Carbohydrate Polymers*. 151. 230-236
- Dong, T., Gao, D., Miao, C., Yu, X., Degan, C., Garcia-Pérez, M., Rasco, B., Sablani, S. S. dan Chen, S. (2015): Two-step microalgal biodiesel production using acidic catalyst generated from pyrolysis-derived bio-char. *Energy conversion and management*. 105. 1389-1396

- Ferry, J. (2002): Pembuatan arang aktif dari serbuk gergajian kayu campuran sebagai adsorben pada pemurnian minyak goreng bekas. *Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam*.
- Fraga, d. C. A., Quitete, C. P. B., Ximenes, V. L., Sousa-Aguiar, E. F., Fonseca, I. M. dan Rego, A. M. B. (2016): Biomass derived solid acids as effective hydrolysis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 422. 248-257
- Fu, Z., Wan, H., Hu, X., Cui, Q. dan Guan, G. (2012): Preparation and catalytic performance of a carbon-based solid acid catalyst with high specific surface area. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 107. 203-213
- Goenadi, D. H., Dradjat, B., Erningpraja, L. dan Hutabarat, B. (2005): *Prospek dan Arah Pengembangan Agribisnis Kelapa Sawit Indonesia* Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian.
- Hussain, R., Qadeer, R., Ahmad, M. dan Saleem, M. (2000): X-ray diffraction study of heat-treated graphitized and ungraphitized carbon. *Turkish Journal of Chemistry*. 24. 177-184
- Indra, B. dan Retno, D. (2010): *Kinetika reaksi hidrolisis pati dari kulit nangka dengan katalisator asam klorida menggunakan tangki berpengaduk*.
- Kang, S., Ye, J. dan Chang, J. J. I. R. C. E. (2013): Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application. *International Review of Chemical Engineering*. 5. 133-144
- Kartohardjono, S., Anggara, Subihi dan Yuliusman, Y. (2009): Absorpsi CO<sub>2</sub> dari Campurannya dengan

CH<sub>4</sub> atau N<sub>2</sub> Melalui Kontraktor Membran Serat Berongga Menggunakan Pelarut Air.

Kastner, J. R., Miller, J., Geller, D. P., Locklin, J., Keith, L. H. dan Johnson, T. (2012): Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. *Catalysis Today*. 190. 122-132

Khairunnisa dan Fatimah (2012): Konversi dan Karakterisasi Limbah Serat Kelapa Sawit (*fiber cake*) dengan Acid Hidrolisis Via Hydrothermal Treatment Sebagai Bahan Baku Bioetanol.

Khaswarina, S. (2001): Keragaman Bibit Kelapa Sawit Terhadap Pemberian Berbagai Kombinasi Pupuk di Pembibitan Utama.

*Fakultas Pertanian*. Universitas Sumatera Utara. Medan.

Kinoshita, K. (1988): *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. John Wiley & Sons. New York

Kitano, M., Arai, K., Kodama, A., Kousaka, T., Nakajima, K., Hayashi, S. dan Hara, M. J. C. I. (2009): Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area. *Catalysis Letters*. 131. 242-249

Kunaepah. (2008): *Pengaruh Lama Fermentasi dan Konsentrasi Glukosa Terhadap Aktifitas Anti bakteri, Polifenol Total dan Mutu Kimia Kefir Susu Kacang Merah*. Universitas Diponegoro Semarang

Kurniawan, R., Juhanda, S., Syamsudin, R. dan Lukman., M. (2011): Pengaruh Jenis dan Kecepatan Pengadukan pada Fermentasi Etanol

- Secara Sinambung dalam Bioreaktor Tangki Berpengaduk Sel Tertambat. *Jurnal STU*.
- Kurniawan, S. (2011): *Pengaruh Jenis dan Kecepatan Pengaduk pada Fermentasi Etanol Secara Sinambung dalam Bioreaktor Tangki Berpengaduk Sel Tertambat*. Fakultas Teknologi Industri Itenas Bandung
- Lestari, D. Y. (2011): *Kajian tentang deaktivasi katalis*. Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta
- Levenspiel, O. (1999): Chemical reaction engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 38(11). 4140-4143
- Li, S., Gu, Z., Bjornson, B. E. dan Muthukumarappan, A. (2013): Biochar based solid acid catalyst hydrolyze biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1. 1174-1181
- Liang, X., Zeng, M. dan Qi, C. J. C. (2010): One-Step synthesis of carbon functionalized with sulfonic acid groups using hydrothermal carbonization. *Carbon*. 48. 1844-1848
- Liu, Y., Chen, J., Yao, J., Lu, Y., Zhang, L. dan Liu, X. J. C. E. J. (2009): Preparation and properties of sulfonated carbon-silica composites from sucrose dispersed on MCM-48. *Chemical Engineering Journal*. 148. 201-206
- Lou, W. Y., Guo, Q., Chen, W. J., Zong, M. H., Wu, H. dan Smith, T. J. (2012): A highly active bagasse-derived solid acid catalyst with properties suitable for production of biodiesel. *ChemSusChem*. 5. 1533-1541
- Lou, W. Y., Zong, M. H. dan Duan, Z. Q. (2008): Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-

- derived solid acid catalyst. *Bioresource Technology*. 99. 8752-8758
- Lubis, Z. (2012): Pengaruh Penambahan Tepung Kulit Pisang Raja (*Musa paradisiaca*) Terhadap Daya Terima Kue Donat.
- Ma'rifah, Y. N., Nata, I. F., Wijayanti, H., Mirwan, A., Irawan, C., Putra, M. D. dan Kawakita<sup>2</sup>, H. (2019): One-step Synthesis to Enhance the Acidity of a Biocarbon-based Sulfonated Solid Acid catalyst. *International Journal of Technology*. 10.
- Maeda, R. N., Serpa, V. I., Rocha, V. A. L., Mesquita, R. A. A., Santa Anna, L. M. M., De Castro, A. M., Driemeier, C. E., Pereira Jr, N. dan Polikarpov, I. (2011): Enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse using *Penicillium funiculosum* and *Trichoderma harzianum* cellulases. *Process Biochemistry*. 46. 1196-1201
- Mangoensoekarjo, S. dan Semangun, H. (2005): *Manajemen agrobisnis kelapa sawit*. Gajah Mada University Press. Yogyakarta
- Mardina, P., Irawan, C., Putra, M. D., Priscilla, S. B., Misnawati, M. dan Nata, I. F. (2021): Bioethanol Production from Cassava Peel Treated with Sulfonated Carbon Catalyzed Hydrolysis. 2021. 24. 8
- Marsden, W. L., Gray, P. P., Nippard, G. J. dan Quinlan, M. R. (1982): Evaluation of the DNS method for analysing lignocellulosic hydrolysates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 32. 1016-1022
- Maulida, I. dan Yuviana, N. R. (2015): Pemanfaatan tandan kosong sawit sebagai katalis karbon tersulfonasi dan aplikasinya pada hidrolisis tepung

- kulit singkong. *Skripsi Sarjana Teknik Kimia*. Universitas Lambung Mangkurat. Banjarbaru
- Minier, M. dan Goma, G. (1982): Etanol Production by Extractive Fermentation. *J Biotechnology and Bioengineering*. 34. 1565-1579
- Mo, X., Lotero, E., Lu, C., Liu, Y. dan Goodwin, J. G. J. C. L. (2008): A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis. *Catalyst Letters*. 123. 1-6
- Mochida, I., Yoon, S.-H. dan Qiao, W. J. J. o. t. B. C. S. (2006): Catalysts in synthesis of carbon and carbon precursors. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 17. 1059-1073
- Nakajima, K., Okamura, M., Kondo, J. N., Domen, K., Tatsumi, T., Hayashi, S. dan Hara, M. J. C. o. M. (2008): Amorphous carbon bearing sulfonic acid groups in mesoporous silica as a selective catalyst. *Chemistry of Materials*. 21. 186-193
- Nata, I. F., Irawan, C., Mardina, P. dan Lee, C.-K. (2015): Carbon-based strong solid acid for cornstarch hydrolysis. *Journal of Solid State Chemistry*. 230. 163-168
- Nata, I. F. dan Lee, C. K. (2010): Novel carbonaceous nanocomposite pellicle based on bacterial cellulose. *Green Chemistry*. 12. 1454-1459
- Ngaosuwan, K., Goodwin Jr, J. G. dan Prasertdham, P. (2016): A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. *Renewable Energy*. 86. 262-269
- Okamura, M., Takagaki, A., Toda, M., Kondo, J. N., Domen, K., Tatsumi, T., Hara, M. dan Hayashi, S. (2006): Acid-catalyzed reactions on flexible

- polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon.  
*Chem. Mater.* 18. 3039-3045
- Onda, A., Ochi, T. dan Yanagisawa, K. (2008a):  
Selective hydrolysis of cellulose into glucose over  
solid acid catalysts. *Green Chemistry.* 10. 1033-  
1037
- Onda, A., Ochi, T. dan Yanagisawa, K. J. G. C. (2008b):  
Selective hydrolysis of cellulose into glucose over  
solid acid catalyst. *Green Chemistry.* 10. 1033-  
1037
- Palmqvist, E. dan Hahn-Hägerdal, B. (2000):  
Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II:  
inhibitors and mechanisms of inhibition.  
*Bioresource Technology.* 74. 25-33
- Pari, G. (1995): Pembuatan dan Karakteristik Arang Aktif  
dari Kayu dan Batubara. Tesis Program Pasca  
Sarjana Magister Sains Kimia, Institut Teknologi  
Bandung, Bandung.
- PPHP, D. (2006): Pedoman Pengelolaan Limbah  
Industri Kelapa Sawit. *Departemen Pertanian.*  
Subdit Pengelolaan Lingkungan Direktorat  
Pengolahan Hasil Pertanian.
- Purba, J. H. V. dan Sipayung, T. (2017): Perkebunan  
Kelapa Sawit Indonesia dalam Perspektif  
Pembangunan Berkelanjutan. *Masyarakat  
Indonesia.* 43.
- Putra, M. D., Irawan, C., Ristianingsih, Y. dan Nata, I. F.  
(2018): A cleaner process for biodiesel production  
from waste cooking oil using waste materials as a  
heterogeneous catalyst and its kinetic study.  
*Journal of cleaner production.* 195. 1249-1258
- Qi, X., Lian, Y., Yan, L. dan Smith Jr, R. L. (2014): One-  
step preparation of carbonaceous solid acid

catalysts by hydrothermal carbonization of glucose for cellulose hydrolysis. *Catalysis Communications*. 57. 50-54

- Rayana. (2013): *Pembuatan Bioetanol dengan Metode Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF) Menggunakan Saccharomyces Cereviceae dengan Variasi Kecepatan Pengadukan dan Waktu Fermentasi*. Jurusan Teknik Kimia, Universitas Riau. Pekanbaru
- Reksowardojo dan Soehadi (2007): *Seminar Teknik Kimia*.
- Roldán, L., Pires, E., Fraile, J. M. dan García-Bordejé, E. (2015): Impact of sulfonated hydrothermal carbon texture and surface chemistry on its catalytic performance in asterification reaction. *Catalysis Today*. 249. 153-160
- Santoso, H., Ingrid, M., Arvina, S., Paru, M. P., Christiana, E. dan Santosa, T. (2016): *Pembuatan katalis asam heterogen dengan metode karbonisasi hidrotermal satu tahap*. Universitas Katolik Parahyangan. Bandung
- Saputro, D. D. (2009): Karakteristik pembakaran briket arang tongkol jagung. *Jurnal Kompetensi Teknik*. 1.
- Sarwono, E. (2008): *Pemanfaatan Janjang Kosong sebagai Substitusoi Pupuk Tanaman Kelapa Sawit*. *Fakultas Teknik*. Universitas Mulawarman.
- Sebayang, F. (2009): *Pembuatan Etanol dari Molase Secara Fermentasi Menggunakan Sel Saccromycess Cerevisiae yang Terimobilisasi pada Kalsium Alginat*.
- Shentiya, y. dan Laila, N. (2018): *Produksi Glukosa Cair Fungsional dari Hidrolisis Pati Kulit Singkong dengan Katalis Karbon tersulfonasi dan*

- Penambahan Ekstrak Jahe. *Teknik Kimia*. Universitas Lambung Mangkurat. Banjarbaru
- Sluiter (2006): Bioetanol Sebagai Sumber Energi.
- Song, X.-l., Fu, X.-b., Zhang, C.-w., Huang, W.-y., Zhu, Y., Yang, J. dan Zhang, Y.-m. (2012): Preparation of a novel carbon based solid acid catalyst for biodiesel production via a sustainable route. *Catalysis Letters*. 142(7). 869-874
- Statistik, B. P. (2014): Produksi Padi, Jagung, dan Kedelai (Angka Ramalan I Tahun 2014). *Berita Resmi Statistik*.
- Suhatman, Y., Suryanto, A. dan Setyobudi, L. (2016): Studi Kesesuaian Faktor Lingkungan dan Karakter Morfologi Tanaman Kelapa Sawit (*Elaeis guineensis* Jacq.) Produktif. *Jurnal Produksi Tanaman*. 4. 192-198
- Susila, W. R. (2004): Impacts of CPO-export tax on several aspects of Indonesian CPO industry. *Oil Palm Industry Economic Journal*,. 4. 1-13
- Tester, R., Karkalas, J. dan Qi, X. (2004): Starch structure and digestibility enzyme-substrate relationship. *World's Poultry Science Journal*. 60. 186-195
- Volk, W. A. dan Wheeler, M. F. (1993): *Mikrobiologi Dasar*. Erlangga. Jakarta
- Wei, Z., Xu, C. dan Li, B. (2009): Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 100. 2883-2885
- Xiao, H., Guo, Y., Liang, X. dan Qi, C. (2010a): One-step synthesis of a novel carbon-based strong acid catalyst through hydrothermal carbonization.

*Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly.* 141.  
929-932

Xiao, H., Guo, Y., Liang, X. dan Qi, C. (2010b): One-step synthesis of novel biacidic carbon via hydrothermal carbonization. *Journal of Solid State Chemistry.* 183. 1721-1725

Zong, M.-H., Duan, Z.-Q., Lou, W.-Y., Smith, T. J. dan Wu, H. (2007): Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry.* 9. 434-437

# DAFTAR SINGKATAN DAN LAMBANG

## Singkatan

CPO	: Crude Palm Oil
TKKS	: Tandan Kosong Kelapa Sawit
TBS	: Tandan Buah Segar
BET	: Brunauer Emmett-Teller
DNS	: Dinitrosalicylic Acid
SEM	: Scanning Electron Microscopic
XRD	: X-Ray Diffraction
XRF	: X-Ray Fluorencence
FT-IR	: Fourier Transform-Infra Red
TGA	: Thermal Gravimetric Analysis
pH	: Power of Hydrogen

## Lambang

CrI	: Cristallinity Index
I002	: Intensitas bagian kristal selulosa
I <sub>am</sub>	: Intensitas bagian amorph selulosa
r <sub>A</sub>	: Kecepatan berkurangnya pati
CA	: Konsentrasi pati
CA <sub>0</sub>	: Konsentrasi pati mula-mula
CB	: Konsentrasi air
k	: Konstanta kecepatan reaksi
m	: Orde reaksi
n	: Orde reaksi
t	: Waktu reaksi
x	: Konversi
y	: Gradien
R <sup>2</sup>	: Regresi

## TENTANG PENULIS



**Prof. Ir. Iryanti Fatyasari Nata, ST., MT., Ph.D., IPM** lahir tahun 1975 di Samarinda, Kalimantan Timur. Gelar Sarjana Teknik didapat tahun 1997 dari Institut Teknologi Nasional (ITN) Malang, Jawa Timur. Kemudian melanjutkan pendidikan Pascasarjana di tahun 1998 mendapatkan gelar Magister Teknik dari Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya, Jawa Timur tahun 2001. Mulai mengabdikan sebagai tenaga pengajar di Fakultas Teknik Universitas Lambung Mangkurat tahun 2000.

Studi Doktor tahun 2008 di Departemen Teknik Kimia, *National Taiwan University of Science and Technology* (Taiwan Tech), Taiwan dan lulus tahun 2011. Selama tahun 2011 mengambil *postdoctoral* program di *National Taiwan University* (NTU) Taiwan. Gelar profesi insinyur (Ir) di peroleh tahun 2017 di Universitas Lambung Mangkurat. Fokus riset yang dikembangkan bidang biomaterial dan *renewable energy*.



**Prof. Ir. Chairul Irawan, ST., MT., Ph.D., IPM**, lahir tahun 1975 di Samarinda, Kalimantan Timur. Mendapatkan gelar Sarjana Teknik didapat tahun 1997 dari Institut Teknologi Nasional (ITN) Malang, Jawa Timur. Kemudian melanjutkan pendidikan pascasarjana di tahun 1998 dan mendapatkan gelar Magister Teknik dari Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya, Jawa Timur pada tahun 2001. Sekembalinya dari studi Magister Teknik di

ITS Surabaya, mengajar sebagai Dosen pada Fakultas Teknik Universitas Lambung Mangkurat. Studi Doktor sejak September 2007 di Departemen Teknik Kimia, *National Taiwan University of Science and Technology* (NTUST-Taiwan Tech), Taiwan lulus tahun 2011. Gelar profesi insinyur (Ir) di peroleh tahun 2017 di Universitas Lambung Mangkurat. Bidang riset yang dikembangkan adalah *waste and waste water treatment*.



**Prof. Ir. Meilana Dharma Putra, ST., M. Sc, Ph.D, IPM, Asean-Eng**, lahir tahun 1982 di Sumatera. Sarjana Teknik Kimia diperoleh dari Universitas Gadjah Mada (UGM), Yogyakarta tahun 2005. Selanjutnya menyelesaikan studi tingkat Magister dan Doktoral dengan gelar M.Sc and Ph.D dari *Chemical Engineering Department, King Saud University, Saudi Arabia* tahun 2010 dan 2014. Mengabdikan sebagai tenaga pengajar di Program Studi Teknik Kimia Universitas Lambung Mangkurat sejak tahun 2006. Gelar profesi (Ir) insinyur di peroleh tahun 2017 di Universitas Lambung Mangkurat. Fokus riset yang didalami adalah *Catalyst and Chemical Reaction, Renewable Energy and Biotechnology*.



**Ir. Hesti Wijayanti, ST., M. Eng, Ph.D, IPM** dilahirkan di Semarang, Jawa Tengah tahun 1980. Menyelesaikan studi Sarjana Teknik di Departemen Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada (UGM), Yogyakarta tahun 2004. Sejak awal tahun 2005 diangkat menjadi dosen di Program Studi Teknik Kimia, Universitas Lambung Mangkurat. Pada tahun 2006-2007 mengikuti program Master in *Chemical Engineering di University of Adelaide, South Australia*. Selanjutnya, meraih gelar PhD in *Chemical Engineering* dari *Department of Chemical Engineering, Kasetsart University, Bangkok, Thailand* tahun 2016. Gelar profesi insinyur (Ir) di peroleh tahun 2020 di Universitas Lambung Mangkurat. Bidang riset yang ditekuni adalah energi terbarukan (*renewable energy*) dan pemanfaatan biomassa (*biomass utilization*), terutama berkaitan dengan *biofuel technology*.



**Primata Mardina, ST., M. Eng, Ph.D**

lahir di Kandangan, Kalimantan Selatan pada tahun 1981. Pada tahun 2005, lulus program Strata 1 Sarjana Teknik Kimia dari Universitas Gadjah Mada (UGM), Yogyakarta. Tahun 2010 lulus program strata 2 *Master of Engineering* pada jurusan Teknik Lingkungan dari Universitas Sang Ji, Wonju, Korea Selatan. Dari tahun 2014, mengikuti program Doktorat pada Jurusan Teknik Kimia di Universitas Konkuk, Korea Selatan. Bergabung dengan program studi

Teknik Kimia, Universitas Lambung Mangkurat sebagai staf pengajar pada tahun 2006. Fokus penelitian yang di kembangkan adalah energi alternatif dari sumber daya alam terbarukan, proses kimia dan bioteknologi



**Yulia Nurul Ma'rifah, ST., MT,** lahir di

Banjarmasin, Kalimantan Selatan tahun 1992. Pada tahun 2014, lulus program Strata 1 Sarjana Teknik Kimia dari Universitas Lambung Mangkurat. Melanjutkan program strata 2 Magister pada Program Studi Magister Teknik Kimia Universitas Lambung Mangkurat tahun 2017 dan lulus tahun 2019. Penelitian yang dialami pada penyelesaian tesis adalah konversi tandan kosong kelapa sawit menjadi *solid acid catalyst* dan evaluasi

kinerja katalis terhadap proses hidrolisis.



**Misnawati, ST.,** lahir di Rantau Kujang,

Kalimantan Tengah pada tahun 1997. Pada tahun 2019 lulus program Strata 1 Sarjana Teknik Kimia dari Universitas Lambung Mangkurat. Penelitian yang dilakukan adalah produksi bioetanol dari hidrolisis tepung kulit singkong dengan katalis asam padat dari tandan kosong kelapa sawit.



**Sylvera Bella Priscila, ST.**, lahir di Marang Kayu, Kalimantan Timur pada tahun 1997. Pada tahun 2019 lulus program Strata 1 Sarjana Teknik Kimia dari Universitas Lambung Mangkurat. Dalam menyelesaikan studinya, penelitian diangkat tentang produksi bioetanol dari hidrolisis tepung kulit singkong dengan katalis asam padat dari tandan kosong kelapa sawit.