

# EFEK PERLAKUAN KIMIAWI DAN HIDROTERMOLISIS PADA BIOMAS TANAMAN JAGUNG (*Zea mays* L) SEBAGAI SUBSTRAT PRODUKSI BIOETANOL

-The Effects of Chemical and Hydrothermolysis Pretreatment of Corn Stover Biomass (*Zea mays* L.) as The Bioethanol Production Substrate

Wagiman<sup>1</sup>, Anas Miftah Fauzi<sup>2</sup>, Jumali Mangunwidjaja<sup>2</sup>, Sukardi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Jl. Flora No.1 Bulaksumur, 55281; <sup>2</sup>Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB Email : ayuafif@ugm.ac.id

## ABSTRAK

Tujuan penelitian adalah mendapatkan substrat fermentasi dengan kandungan selulosa dan hemiselulosa tinggi serta menurunkan kristalinitas komponen selulosa. Limbah tanaman jagung yang sudah kering dihancurkan hingga lolos 40 mesh, ditambah  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dan air, kemudian dipanaskan pada suhu dan waktu tertentu. Rancangan percobaan disusun dengan menggunakan central composite design (CCD) dengan empat faktor. Hasil terbaik tahap ini diberi perlakuan hidrotermolisis untuk meningkatkan penyisihan komponen lignin dan menurunkan kristalinitas selulosa. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi proses terbaik adalah penambahan 0,075 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /g biomas dan 6,25 ml air/g biomas, suhu pemanasan 74,6 °C dengan waktu 2 jam. Setelah hidrotermolisis, 52,40 % selulosa dan 31,84 % hemiselulosa terlarut ke dalam air, sedangkan substrat fraksi padat memiliki komposisi selulosa 42,68 %, hemiselulosa 34,68 %. Penurunan kristalinitas selulosa terjadi pada substrat dari daun, tongkol, dan kelobot. Hasil SEM mengindikasikan terbentuknya pori-pori pada substrat padat yang diharapkan dapat meningkatkan efektivitas hidrolisis enzimatik.

**Kata kunci:** Limbah tanaman jagung,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , hidrotermolisis, selulosa, hemiselulosa, bioetanol

## ABSTRACT

The purpose of this research was to obtain a fermentation substrate with a high content of cellulose and hemicellulose, as well as to decrease the cellulose crystallinity. Dried corn stover was crushed to pass 40 mesh, added by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and water, then heated at a certain time. The experimental design was prepared using a four-factor central composite design (CCD). The results of the chemical pretreatment were treated using hydrothermolysis methods for enhancing the lignin removal and decreasing cellulose crystallinity. The suitable process condition for chemical pretreatment was achieved at the loading of 0.075 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  /g corn stover and 6.25 ml water/g corn stover, temperature 74.6 °C at 2 hours. After hydrothermolysis, cellulose and hemicellulose were dissolved at the percentages of 52.40 % and 31.84 % respectively, while the fraction of solid substrate had a composition of cellulose of 42.68 % and hemicellulosa of 34.68 %. The crystallinity of cellulose from the leaves, cobs, and cornhusk decreased significantly. The SEM results indicated that the surface of cell wall of corn stover had been perforated by these pretreatment processes. These pores might increase the enzymatic hydrolysis of the lignocellulosic corn stover.

**Keywords :** Corn stover,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hydrothermolysis, cellulose, hemicellulose, bioethanol

ISSN : 0216 - 0455

# AGRITECH

JURNAL TEKNOLOGI PERTANIAN

SUKARJO

VOLUME 31, NO. 2, MEI 2011

- **Kualitas Emulsi Salad Dressing Berbahan Dasar *Virgin Coconut Oil*** 79  
*Emulsion Quality of Salad Dressing with Basic Material of Virgin Coconut Oil*  
Feti Fatimah, Sanusi Gugule
- **Teknologi Modifikasi Tepung Kasava** 86  
*Modified Cassava Flour Technology*  
Haryadi
- **Kandungan Antosianin dan Identifikasi Antosianidin dari Kulit Buah Jenitri (*Elaeocarpus angustifolius* Blume)** 93  
*Anthocyanin Content and Identification of Anthocyanidin of Blue Marble*  
Lydia Ninan Lestario, Elisabeth Rahayuni, Kris Herawan Timotius
- **Pengaruh Umpan Tambahan pada Akumulasi Polihidroksibutirat (PHB) oleh *Bacillus cereus* IFO 13690 Menggunakan Substrat Tapioka** 102  
*The Effects of Feeding on Accumulation of Polyhydroxybutyrate (PHB) from Tapioca by Bacillus cereus IFO 13690*  
Margono, Rochmadi, Siti Syamsiah, Muhammad Nur Cahyanto
- **Analisis Neraca Air untuk Pengembangan Tanaman Pangan pada Kondisi Iklim yang Berbeda** 109  
*Water Balance Analysis for the Development of Food Crops in a Different Climate Conditions*  
Mardawilis, Putu Sudira, Bambang Hendro Sunarminto, Dja'far Shiddiq
- **Pengembangan *Computer Vision System* Sederhana untuk Menentukan Kualitas Tomat** 116  
*Development of a simple Computer Vision System to determine tomato quality*  
Rudiati Evi Masithoh, Budi Rahardjo, Lilik Sutiarto, Agus Hardjoko

TERAKREDITASI  
Nomor: 83/DIKTI/Kep/2009

## EFEK PERLAKUAN KIMIAWI DAN HIDROTERMOLISIS PADA BIOMAS TANAMAN JAGUNG (*Zea mays L.*) SEBAGAI SUBSTRAT PRODUKSI BIOETANOL

The Effects of Chemical and Hydrothermolysis Pretreatment of Corn Stover Biomass (*Zea mays L.*) as The Bioethanol Production Substrate

Wagiman<sup>1</sup>, Anas Miftah Fauzi<sup>2</sup>, Jumali Mangunwidjaja<sup>2</sup>, Sukardi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Jl. Flora No.1 Bulaksumur, 55281; <sup>2</sup>Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB  
Email : ayuafif@ugm.ac.id

### ABSTRAK

Tujuan penelitian adalah mendapatkan substrat fermentasi dengan kandungan selulosa dan hemiselulosa tinggi serta menurunkan kristalinitas komponen selulosa. Limbah tanaman jagung yang sudah kering dihancurkan hingga lolos 40 mesh, ditambah  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dan air, kemudian dipanaskan pada suhu dan waktu tertentu. Rancangan percobaan disusun dengan menggunakan central composite design (CCD) dengan empat faktor. Hasil terbaik tahap ini diberi perlakuan hidrotermolisis untuk meningkatkan penyisihan komponen lignin dan menurunkan kristalinitas selulosa. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi proses terbaik adalah penambahan 0,075 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  /g biomas dan 6,25 ml air/g biomas, suhu pemanasan 74,6 °C dengan waktu 2 jam. Setelah hidrotermolisis, 52,40 % selulosa dan 31,84 % hemiselulosa terlarut ke dalam air, sedangkan substrat fraksi padat memiliki komposisi selulosa 42,68 %, hemiselulosa 34,68 %. Penurunan kristalinitas selulosa terjadi pada substrat dari daun, tongkol, dan kelobot. Hasil SEM mengindikasikan terbentuknya pori-pori pada substrat padat yang diharapkan dapat meningkatkan efektivitas hidrolisis enzimatik.

**Kata kunci :** Limbah tanaman jagung,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , hidrotermolisis, selulosa, hemiselulosa, bioetanol

### ABSTRACT

The purpose of this research was to obtain a fermentation substrate with a high content of cellulose and hemicellulose, as well as to decrease the cellulose crystallinity. Dried corn stover was crushed to pass 40 mesh, added by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and water, then heated at a certain time. The experimental design was prepared using a four-factor central composite design (CCD). The results of the chemical pretreatment were treated using hydrothermolysis methods for enhancing the lignin removal and decreasing cellulose crystallinity. The suitable process condition for chemical pretreatment was achieved at the loading of 0.075 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  /g corn stover and 6.25 ml water/g corn stover, temperature 74.6 °C at 2 hours. After hydrothermolysis, cellulose and hemicellulose were dissolved at the percentages of 52.40 % and 31.84 % respectively, while the fraction of solid substrate had a composition of cellulose of 42.68 % and hemicellulosa of 34.68 %. The crystallinity of cellulose from the leaves, cobs, and cornhusk decreased significantly. The SEM results indicated that the surface of cell wall of corn stover had been perforated by these pretreatment processes. These pores might increase the enzymatic hydrolysis of the lignocellulosic corn stover.

**Keywords :** Corn stover,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , hydrothermolysis, cellulose, hemicellulose, bioethanol

### PENDAHULUAN

Biomass tanaman jagung merupakan salah satu limbah pertanian yang melimpah di Indonesia dengan produktivitas 8,75-11,25 ton/ha/tahun. Limbah ini terdiri dari empat bagian yaitu batang jagung (50 %), tongkol (15 %), daun (22 %), dan

komponen lainnya (13,3 %) (Hettenhaus, 2002). Sementara itu, komposisi lignoselulosanya sebagai berikut hemiselulosa (25,3 %), selulosa (41,0 %), dan lignin (21,0) sehingga potensial sebagai bahan baku produksi bioetanol (Öhgren dkk., 2006).

Konversi biomas menjadi bioetanol dimulai dengan proses pemecahan lignoselulosa menjadi fraksi-fraksi komponen selulosa dan hemiselulosa yang kemudian dihidrolisis menjadi gula sederhana. Proses ini merupakan tahap penyiapan substrat yang harus dilakukan agar diperoleh bioetanol lebih banyak sehingga layak dikomersialkan (Mosier dkk., 2005; Wyman dkk., 2005). Tetapi proses ini membutuhkan biaya besar yaitu 33 % dari total biaya proses karena beberapa faktor berikut : proses lama, kebutuhan energi dan air yang besar, bahan aditif yang tidak ramah lingkungan, dan menghasilkan inhibitor biologis yang menghambat fermentasi (Reith dkk., 2002; Brawn 2003; Garrote dkk., 2007; Teramoto dkk., 2008). Oleh karena itu, pengembangan teknologi proses penyiapan substrat fermentasi dengan mengkombinasikan perlakuan kimiawi dan hidrotermolisis dilakukan untuk memperbaiki faktor-faktor tersebut.

Kalsium hidroksida ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) merupakan pereaksi yang efektif untuk perlakuan kimiawi karena dapat merusak lignin, harga relatif murah, degradasi gula sedikit dan dapat diambil kembali dengan  $\text{CO}_2$  (Kaar dan Holtzapple, 2000). Kelebihan lainnya adalah suhu proses yang lebih rendah dan dapat digunakan pada berbagai bahan hasil pertanian (Mosier dkk., 2005). Dengan demikian, penyiapan substrat dengan teknologi kimiawi memiliki prospek yang baik untuk tujuan komersial (Kumar dkk., 2009).

Penggunaan  $\text{Ca(OH)}_2$  dapat mempertahankan holoselulosa (selulosa dan hemiselulosa) (Kim dan Holtzapple, 2005; Maas dkk., 2008), sedangkan untuk memutus ikatan holoselulosa dan melarutkan hemiselulosa dipakai teknologi hidrotermolisis (Mosier dkk., 2005; Chen, dkk. 2009). Hidrotermolisis adalah perlakuan terhadap bahan dengan menggunakan media air yang merupakan pelarut ramah lingkungan dan media reaksi yang baik, pada suhu tertentu (Xu dkk., 2009). Tujuan penelitian ini adalah mengkaji perubahan kimiawi maupun struktur mikroskopik biomas limbah tanaman jagung yang diberi perlakuan kimiawi dengan  $\text{Ca(OH)}_2$  dan hidrotermolisis. Perubahan kimia meliputi delignifikasi, perubahan holoselulosa dan bahan ekstraktif, dan perubahan kristalinitas selulosa, sedangkan struktur mikroskopik melihat dampak fisik pada sel biomas setelah perlakuan.

**METODE PENELITIAN**

**Sumber Lignoselulosa**

Limbah tanaman jagung yang digunakan sebagai sumber lignoselulosa termasuk varitas BISI 2 yang diperoleh dari Kabupaten Kulon Progo, Yogyakarta. Komposisi limbah ini terdiri dari batang (83,28 %), daun (7,02 %), tongkol (4,49 %), dan kelobot (4,72 %). Lignoselulosa tersebut mengandung selulosa (38,68±8,02 %), hemiselulosa (27,36±2,31 %),

lignin (22,27±1,26 %), bahan ekstraktif (4,61±0,18 %) dan kadar air (12,39±2,39 %). Bahan dihancurkan dengan menggunakan *disc mill* (ERI, *vibra-machinenfabrik syhultheis & Co*, Jerman) sehingga diperoleh ukuran 40 mesh selanjutnya disimpan pada suhu ruang.

**Perlakuan Kimiawi dan Hidrotermolisis**

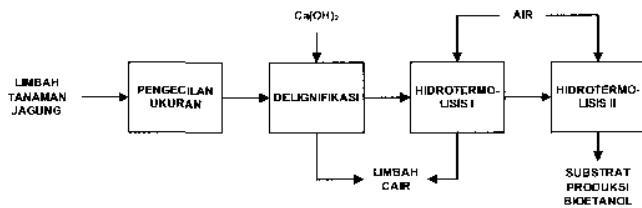
Limbah tanaman jagung,  $\text{Ca(OH)}_2$  dan air dicampur dalam reaktor sampai homogen kemudian dipanaskan pada suhu dan waktu yang ditentukan (Tabel 1). Setelah didinginkan, bahan dicuci untuk menghilangkan sisa  $\text{Ca(OH)}_2$ , lignin dan bahan ekstraktif yang terdegradasi. Hasil proses ini adalah substrat yang berupa padatan tidak larut dalam air (PTA) dan cairan (H).

Tabel 1. Rancangan percobaan untuk perlakuan kimiawi

Percobaan	Variabel			
	$x_1$ (g)	$x_2$ (ml)	$x_3$ (°C)	$x_4$ (jam)
1	0.075	6.25	62.5	2
2	0.078	6.25	62.5	2
3	0.075	8.75	62.5	2
4	0.078	8.75	62.5	2
5	0.075	6.25	87.5	2
6	0.078	6.25	87.5	2
7	0.075	8.75	87.5	2
8	0.078	8.75	87.5	2
9	0.075	6.25	62.5	4
10	0.078	6.25	62.5	4
11	0.075	8.75	62.5	4
12	0.078	8.75	62.5	4
13	0.075	6.25	87.5	4
14	0.078	6.25	87.5	4
15	0.075	8.75	87.5	4
16	0.078	8.75	87.5	4
17	0.073	7.50	75	3
18	0.079	7.50	75	3
19	0.076	5.00	75	3
20	0.076	10.00	75	3
21	0.076	7.50	50	3
22	0.076	7.50	100	3
23	0.076	7.50	75	1
24	0.076	7.50	75	5
25	0.076	7.50	75	3
26	0.076	7.50	75	3
27	0.076	7.50	75	3
28	0.076	7.50	75	3
29	0.076	7.50	75	3

$x_1$  = pembebanan  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $x_2$  = pembebanan air,  $x_3$  = suhu,  $x_4$  = waktu

Padatan hasil perlakuan kimiawi yang terbaik diberi perlakuan lebih lanjut yaitu hidrottermolisis I (120 °C, 2 jam) dan hidrottermolisis II (180-190 °C, 25 menit) (Gambar 1). Bahan dimasukkan ke reaktor dan ditambah air dengan perbandingan 1:5, kemudian dipanaskan sampai suhu yang ditetapkan. Setelah hidrottermolisis baik I maupun II, dilakukan pemisahan padatan dan cairan.



Gambar 1. Skema proses perlakuan kimiawi dan hidrottermolisis

**Analisis Komposisi Lignoselulosa**

Biomass tanaman jagung dan fraksi padatan setelah perlakuan dianalisis kadar air, kandungan bahan ekstraktif, klason lignin, selulosa, dan hemiselulosanya menggunakan metode dari *Mokushitsu Kagaku Jiken Manual* (2000), Jepang. Kandungan glukosa, xilosa, total gula di dalam fraksi cairan ditentukan dengan metode DNS. Hasil perlakuan awal dinyatakan dengan rumus-rumus sebagai berikut (Kim and Holtzapple 2006, Xu and Thomsen 2009) :

$$H_{PTA} \left[ \frac{g}{100g} \right] = \frac{M_{PTA}}{M_{BM}} \times 100\% \quad (1)$$

$$F_L = \frac{L_t \times H_{PTA}}{L_o} \quad (2)$$

$$R_S \left[ \frac{g}{100g} \right] = \frac{M_{G-PTA} \times H_{PTA}}{M_{BM}} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_{Hs} \left[ \frac{g}{100g} \right] = \frac{M_{X-PTA} \times H_{PTA}}{M_{BM}} \times 100\% \quad (4)$$

dengan  $H_{PTA}$  = hasil padatan tidak larut dalam air  
 $M_{PTA}$  = masa padatan tidak larut dalam air  
 $M_{BM}$  = masa limbah tanaman jagung awal

$F_{LS}$  = fraksi lignin setelah perlakuan  
 $R_S, R_X$  = selulosa (S) dan hemiselulosa (Hs) yang dapat diambil  
 $M_{S-PTA}, M_{Hs-PTA}$  = berat selulosa (S) dan hemiselulosa (Hs) dalam padatan tidak larut dalam air

**Kristalinitas selulosa**

Perubahan komposisi struktur kristal dan amorf komponen selulosa diukur dengan menggunakan *Diffractometer XRD-700* buatan jepang. Pengamatan dilakukan pada bagian batang, daun, tongkol, dan kelobot tanaman jagung sebelum dan setelah perlakuan.

**Struktur Mikroskopik**

Perubahan struktur mikroskopik Biomass sebelum dan setelah perlakuan dilihat dengan menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM) (JSM-5310 LV, JEOL, Japan). Pengamatan dilakukan di Laboratorium Zoologi, Pusat penelitian Biologi, LIPI.

**IIASIL DAN PEMBAHASAN**

**Komposisi Lignoselulosa**

Lignoselulosa terdiri dari empat komponen yaitu selulosa, hemiselulosa, lignin, dan bahan ekstraktif. Selulosa disebut juga glukon yang merupakan polimer glukosa, sedangkan hemiselulosa didominasi oleh xilan (polimer xilosa) dan senyawa lain seperti arabinan, galaktan, dan mannan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa komponen glukon dan xilan lebih dominan dibanding dua komponen lainnya (Tabel 2). Komposisi lignoselulosa Biomass tanaman jagung bervariasi tergantung lokasi produksi (Buranov dan Mazza, 2008). Biomass tanaman jagung jenis BISI 2 memiliki komposisi selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang lebih tinggi di banding biomass dari beberapa negara lain. Dengan demikian, biomass ini sangat baik untuk bahan baku bioetanol tetapi proses konversinya juga lebih sulit.

Tabel 2. Komposisi Biomass tanaman jagung (% berat kering)

Asal/Jenis	Selulosa (glukan)	Hemiselulosa (Xilan)	Lignin	Referensi
Indoensia	38,68±8,02	27,36±2,31	22,27±1,26	Hasil uji (2009)
Hungaria	(37,2)	(21,1)	26	Öhgren dkk (2006)
Colorado	37,50	20,80	17,60	Kim dan Lee (2006)
Italia	(36,90±0,56)	(20±0,73)	(13,76±0,15)	Xu dkk (2009)
Amerika	34,61 (34,61)	22,21 (18,32)	17,69	ERRE (2009)

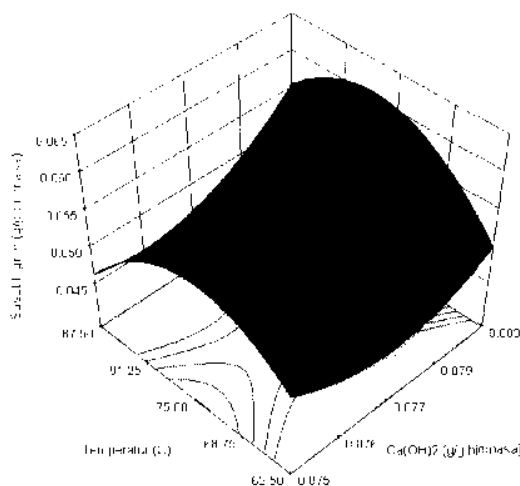
**Delignifikasi**

Lignin merupakan polimer yang terdiri dari tiga jenis alkohol aromatik yaitu coniferil, sinafil, dan p-coumaril (Maas, 2008). Antara lignin dan hemiselulosa dihubungkan oleh asam ferulat dengan bentuk ikatan eter dan ester. Pada perlakuan kimiawi, Ca(OH)<sub>2</sub> berfungsi untuk memutus ikatan antara hemiselulosa dan asam ferulat tersebut (Buranov dan Mazza, 2008). Dengan demikian, kemungkinan hasil dari perlakuan awal ini adalah polimer lignin, asam ferulat, asam kumarat, dan arabinosil (Mass, 2008).

Perlakuan Ca(OH)<sub>2</sub> menyebabkan pengurangan berat biomas sebanyak 24,21 % karena terlepasnya sebagian komponen lignoselulosa, bahan ekstrakatif, dan asam asetat. Komponen tersebut terlarut ke dalam air, sedangkan 75,79 % fraksi lignoselulosa tidak larut dalam air. Lignin yang tidak larut sebesar 87,54 % dari kandungan lignin di dalam bahan baku. Setelah hidrottermolisis, juga terjadi penurunan lignin menjadi 67,39 %. Dengan demikian, penurunan lignin secara keseluruhan sebesar 32,61 % dari lignin awal.

Persamaan 5 merupakan hubungan antara hasil delignifikasi (Y<sub>del</sub>) dan faktor-faktor proses yaitu pembebanan Ca(OH)<sub>2</sub> (X<sub>1</sub>), pembebanan air (X<sub>2</sub>), waktu (X<sub>3</sub>) dan suhu proses (X<sub>4</sub>). Sementara Gambar 2 menyajikan visualisasi hubungan hasil delignifikasi dan faktor-faktor proses tersebut. Kondisi terbaik diperoleh pada suhu 74,6 °C dan waktu 2 jam, pembebanan kapur 0,075 g Ca(OH)<sub>2</sub>/g biomas, pembebanan air 6,25 g air/g biomas.

$$Y_{del} = 5,031 - 121,228 X_1 - 0,067 X_2 + 0,001 X_3 + 0,075 X_4 + 0,990 X_1 X_2 + 0,081 X_1 X_3 + 0,569 X_1 X_4 - (5 \times 10^{-5}) X_2 X_3 - 0,0001 X_2 X_4 + 0,0001 X_3 X_4 + 689,876 X_1^2 - 0,0002 X_2^2 - (4,9 \times 10^{-5}) X_3^2 + 0,004 X_4^2 \quad (5)$$



Gambar 2. Pengaruh pembebanan Ca(OH)<sub>2</sub> dan suhu pada delignifikasi selama perlakuan kimiawi

Tingkat delignifikasi merupakan perbandingan antara jumlah lignin yang dihilangkan dengan jumlah lignin biomas tanaman jagung awal. Tingkat delignifikasi tertinggi yaitu sekitar 0,26 dicapai pada temperatur 75 °C. Tingkat delignifikasi ini lebih rendah jika dibandingkan dengan hasil penelitian Kim dan Holtzaple (2006) yaitu 0,41 tetapi delignifikasi dilakukan pada temperatur 55 °C selama 4 minggu. Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Kaar dan Holtzaple (2000), tingkat delignifikasi mencapai 0,39 dengan temperatur 120 °C selama 5 jam.

Penyisihan lignin pada proses hidrottermolisis I dan II yaitu 14,74 % dan 34,23 %, lebih besar dibandingkan dengan tahap kimiawi. Menurut Kaparaju dan Felby (2010), lignin tidak dapat dihilangkan dengan metode hidrottermolisis tetapi hanya terjadi perubahan posisi ke permukaan serat bahan. Dengan demikian, perlakuan dengan Ca(OH)<sub>2</sub> lebih dulu dapat memperbaiki kinerja hidrottermolisis dalam memecah dan menyisihkan lignin dari biomas.

**Perubahan Komponen Holoselulosa**

Holoselulosa terdiri dari komponen selulosa dan hemiselulosa yang merupakan dua komponen utama lignoselulosa. Holoselulosa yang terlarut sebesar 45%, sedangkan 55 % berada dalam bentuk padatan sehingga perlu hidrolisis lebih lanjut. Ditinjau dari fraksi padatan maka terjadi perbaikan karakteristik biomas yang ditandai dengan peningkatan kandungan holoselulosa dari 70,08 % menjadi 77,02 %.

Selama proses kimiawi, selulosa tidak mengalami perubahan signifikan yaitu dari 44,36 % menjadi 43,69 % (Tabel 3). Sifat kiralitas menyebabkan selulosa tahan terhadap basa dan suhu rendah. Selain itu, alkali lebih cenderung memutus ikatan ester antara lignin/fenolik dan karbohidrat (Buranov dan Mazza, 2008). Peneliti terdahulu menunjukkan bahwa pada suhu rendah (55 °C), selulosa dapat terlarut jika proses berlangsung selama 4 minggu dan diaerasi (Kim dan Holtzaple, 2005).

Tabel 3. Komposisi lignoselulosa sebelum dan setelah perlakuan

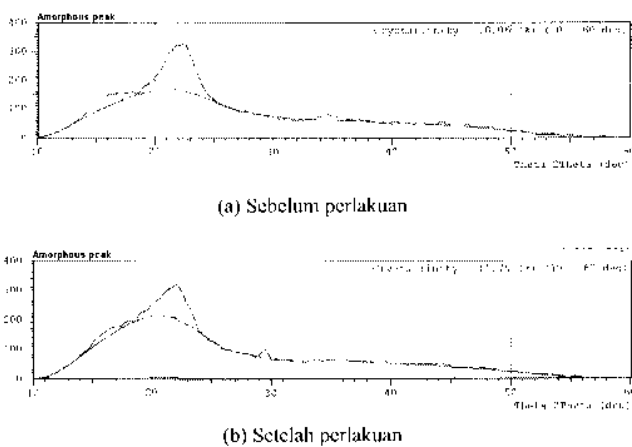
Komponen	Berat BTJ* (g)	Kimiawi**		Hidrottermolisis I**		Hidrottermolisis II**	
		Komposisi (%)	Susut (g)	Komposisi (%)	Susut (g)	Komposisi (%)	Susut (g)
Selulosa	44,47	43,36	16,93	43,12	11,49	42,68	35,25
Hemiselulosa	25,21	29,15	0,60	32,33	1,28	34,34	40,54
Klasen Lignin	21,38	21,49	13,58	20,99	14,74	20,70	34,23
Ekstraktif	4,48	2,14	58,93	1,73	28,06	1,15	56,52

Keterangan : BTJ\* = biomas tanaman jagung sebelum perlakuan  
 Kimiawi\*\* = setelah perlakuan kimiawi  
 Hidrottermolisis (I/II)\*\* = setelah perlakuan kimiawi dan hidrottermolisis

Hidrottermolisis menyebabkan perubahan komposisi selulosa 11,49 % dan 35,25 % masing-masing pada hidrottermolisis I dan II. Hal ini mengindikasikan bahwa ada perubahan

struktur kristal menjadi amorf terutama pada hidrotermolisis II, kemudian terjadi pemutusan ikatan  $\beta$ -1,4-glukosida pada polimer selulosa. Degradasi selulosa menghasilkan gula baik berbentuk monosakarida maupun oligosakarida dan terlarut ke dalam fraksi cairan.

Perlakuan juga menyebabkan penurunan kristalinitas biomasa dari daun, kelobot, dan tongkol berturut-turut 0.77 %, 1.99 % dan 6.31%, sedangkan batang mengalami peningkatan kristalinitas sebesar 4.62 %. Penurunan disebabkan oleh perusakan struktur kristal menjadi struktur tidak beraturan (*amorf*) sehingga kualitas substrat lebih baik. Peningkatan indeks kristalinitas batang menunjukkan bahwa struktur kristal batang belum dapat rusak pada perlakuan hidrotermolisis II. Gambar 3 menunjukkan hasil pengujian sifat kristalinitas biomasa (sampel : tongkol jagung) sebelum dan setelah perlakuan.



Gambar 3. Kristalinitas biomasa sebelum dan setelah perlakuan

Hemiselulosa merupakan polimer heterogen dari pentosa (xilosa, arabinosa), heksosa (manosa, glukosa, galaktosa), dan asam-asam seperti asam glukuronit, asam asetat, asam ferulit, dan p-kopumarit (Saha, 2003). Total penyisihan hemiselulosa selama perlakuan adalah 31,83 % dengan penyisihan terbesar terjadi pada proses hidrotermolisis II (suhu 180 °C) yaitu 30,53 %. Penurunan tersebut disebabkan oleh pelepasan asam-asam dari biomasa dan pemutusan ikatan eter antara hemiselulosa dan lignin oleh asam (Liu dan Wyman, 2003; Mosier dkk., 2005). Sementara itu, pada proses kimiawi dan hidrotermolisis I terjadi penurunan hemiselulosa hanya 0,6 % dan 1,28 % karena pelepasan gugus-gugus yang terikat pada sisi rantai utama hemiselulosa, terutama gugus asetil (Kim and Holtzappple 2006). Penyisihan asetil dapat meningkatkan aksesibilitas selulosa dan efektifitas selulase pada hidrolisis limbah tanaman jagung dengan *cellobiohydrolase* (CBHI) murni (Kumar dkk., 2009). Namun demikian, belum ditemukan hubungan yang jelas antara penyisihan gugus ini dengan penyisihan xilan.

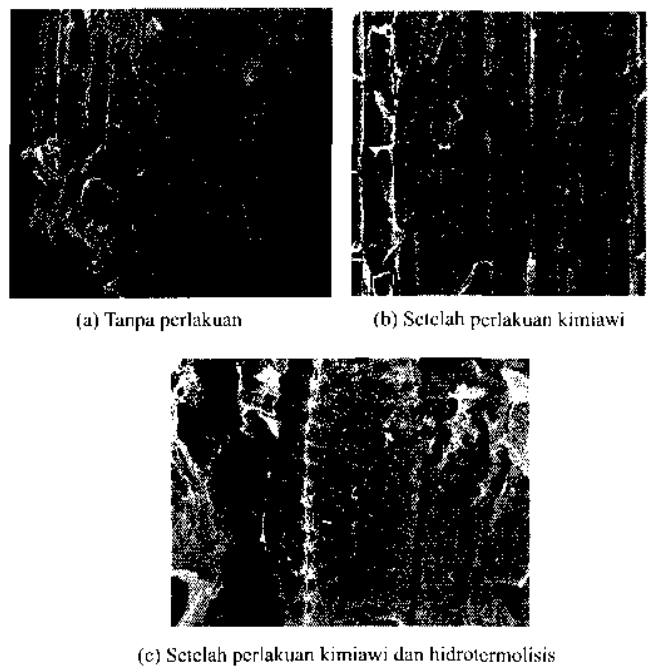
**Deasetilasi dan Penyisihan Ekstraktif**

Asetil merupakan gugus fungsional yang banyak ditemukan pada biomasa tanaman jagung terutama terikat pada komponen hemiselulosa. Pelepasan gugus asetil terjadi pada awal proses delignifikasi dengan  $Ca(OH)_2$  dan hidrotermolisis suhu sedang (sub kritis). Pada penelitian ini tidak dilakukan pengukuran kandungan gugus asetil, tetapi efek terbentuknya asam asetat dan asam-asam lainnya diketahui dari perubahan pH selama perlakuan dari sekitar 11,00 menjadi 7,83.

Bahan ekstraktif merupakan komponen lignoselulosa yang rusak dan terlarut pada tahap proses kimiawi. Kandungan ekstraktif pada biomasa lignoselulosa sebesar 4,48 g/100 g biomasa dan setelah perlakuan awal menjadi 1,15 g/100 g biomasa. Penyisihan bahan ekstraktif pada proses kimiawi, hidrotermolisis I dan II berturut-turut adalah 58,93 %, 28,06 %, 56,52 % dan penyisihan total mencapai 87,15 %. Penyisihan gugus-gugus asam dan bahan ekstraktif akan berpengaruh positif pada proses fermentasi.

**Perubahan Mikroskopik Struktur Lignoselulosa**

Penyisihan gugus fungsional, bahan ekstraktif dan lignin menyebabkan timbul ruang atau pori-pori pada bahan padatan. Gambar 4 menunjukkan hasil SEM biomasa tanaman jagung sebelum dan sesudah perlakuan pada berbagai pembesaran.



Gambar 4. Pengaruh perlakuan pada struktur mikroskopik biomasa

Akibat perlakuan  $Ca(OH)_2$  terlihat pada perubahan fisik pada tingkat mikroskopik. Dinding sel sebelum perlakuan

menunjukkan permukaan yang halus dan relatif utuh. Penambahan  $\text{Ca(OH)}_2$  tanpa pemanasan sudah menimbulkan kerusakan pada dinding sel sehingga terbentuk pori-pori akibat pelepasan komponen lignin (Kumar *et al.* 2009). Perlakuan kimiawi yaitu pemberian  $\text{Ca(OH)}_2$  diikuti pemanasan menimbulkan efek pemecahan lignin yang lebih besar.

## KESIMPULAN

Perlakuan kombinasi kimiawi dan hidrottermolisis dapat memecah lignin dan merusak struktur selulosa maupun hemiselulosa serta menurunkan kristalinitas selulosa. Komponen selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang terlarut ke fraksi cairan sebesar 52,48 %, 31,83 %, dan 51,54 % dari kandungan awal. Kualitas substrat fraksi padat yang dihasilkan ditandai dengan kandungan holoselulosa yang tinggi yaitu 77,02 % dan timbulnya pori-pori pada struktur mikroskopiknya.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional yang telah menyediakan dana penelitian melalui Hibah Kompetitif Penelitian Sesuai Prioritas Nasional Tahun Batch II Tahun Anggaran 2009 Nomor 343/SP2H/PP/DP2M/VI/2009 tanggal 16 Juni 2009.

## DAFTAR PUSTAKA

- Boussarsar, H., Barbara, Mathlouthi, M. (2009). Optimization of Sugarcane Bagasse Conversion by Hydrothermal Treatment for The Recovery of Xylose. *Bioresource Technology* **100** : 6537-6542.
- Buranov, A.U., Mazza, G. (2008). Lignin in Straw of Herbaceous Crops. *Industrial Crops and Products* **28** : 237-259.
- Brawn RC. (2003). *Biorenewable Resources : Engineering New products from Agriculture*. USA : Iowa State Press
- Chang, V.S., Burr, B., Holtzapple, M.T. (1997). Lime Pretreatment of Switchgrass. Abstrak. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **65-67** : 3.
- Chen, M., Zhao, J., Xia, L. (2009). Comparison of Four Different Chemical Pretreatments of Corn Stover for Enhancing Enzymatic Digestibility. *Biomass and Bioenergy* **33** : 1381-1385.
- [EFER] Energy Efficiency & Renewable Energy. (2009). Biomass Feedstock Composition and Property Database. <http://www.afdc.energy.gov/biomass/progs/search3.cgi?24341>. [12 Agustus 2009].
- Garrote, G., Falque E., Dominguez, H., Parajo, J.C. (2007). Autohydrolysis of agricultural residues : Study of reaction byproducts. *Bioresource Technology* **98** : 1951-1957.
- Hettenhaus, J. (2002). Talking About Corn Stover with Jim Hettenhaus. *The Carbohydrate Economy* 4, Issue 2.
- Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* **100** : 10-18.
- Jin, A.X., Ren, J.L., Peng, F., Xuc, F., Zhou, G.Y., Sun, R.C., Kennedy, J.F. (2009). Comparative Characterization of Degraded and Non-degradative hemicelluloses from Barley Straw and Maize Stems: Composition, Structure, and Thermal Properties. *Carbohydrate Polymers* **78** : 609-619.
- Kaar, W.E., Holtzapple, M.T. (2000). Using Lime Pretreatment to Facilitate the Enzymic Hydrolysis of Corn Stover. *Biomass and Bioenergy* **18** : 189-199.
- Kabel, M.A., van den Borne, H., Vincken, J.P., Voragen, A.G.J., Schols, H.A. (2007). Structural Differences of Xylans Affect Their Interaction with Cellulose. *Carbohydrate Polymers* **69** : 94-105.
- Kaparaju, P. dan Felby, C. (2010). Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pre-treatment processes of wheat straw and corn stover. *Bioresource Technology* **101** : 3175-3181.
- Kim, S., Holtzapple, M.T. (2005). Lime Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. *Bioresource Technology* **96** : 1994-2006.
- Kim, S., Holtzapple, M.T. (2006). Delignification kinetics of corn stover in lime pretreatment. *Bioresource Technology* **97** : 778-785.
- Kumar, R., Mago, G., Balan, V., Wyman, C.E. (2009). Physical and chemical characterization of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresource Technology* **100** : 3948-3962.
- Liu, C.G., Wyman, C.E. (2005). Partial flow of compressed-hot water through corn stover to enhance hemicellulose sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose. *Bioresour. Technol.* **96** : 1978-1985.
- Maas, R.H.W., Bakker, R.R., Boersma, A.R., Bisschops, I., Pels, J.R., de Jong, E., weusthuis, R.A., Reith, H. (2008). Pilot-scale conversion of lime-treated wheat straw into bioethanol : quality assessment of bioethanol and valorization of side streams by anaerobic digestion and combustion. *Biotechnology for Biofuels* **1** : 1-13.
- Mokushitsu Kagaku Jiken Manual. (2000). Japan Wood Research Society Publisher.



- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M.T., Ladisch, M. (2005). Features of Promising Technologies for pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology* **96** : 673–686.
- Öhgren, K., Rudolf, A., Galbe, M., Zacchi, G. (2006). Fuel ethanol production from steam-pretreated corn stover using SSF at higher dry matter content. *Biomass and Bioenergy* **30** : 863–860
- Reith, J.H., den Uil, H., van Veen, H., de laet, V.T.A.M., Nissen, J.J., de Jong, E., Elbersen, H.W., Weusthuis, R., van Dijken, Raamsdonk, L. (2002). *Co-production of Bioethanol, Electricity and Heat from Biomass Residues*. Contribution to the 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Protection, Netherlands.
- Saha, B.C. (2003). Hemicellulose bioconversion. *J. Ind Microbiol Biotechnol* **30** : 279-291
- Szczodrak, J., Fiedurek, J. (1996). Technology for Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. *Biomass and Bioenergy* **10** : 367-375.
- Teramoto, Y., Lee, S., Endo, T. (2008). Pretreatment of woody and herbaceous biomass for enzymatic saccharification using sulfuric acid-free ethanol cooking (*In Press*). *Bioresource Technology*.
- Williamson, R.E., Burn, J.E., Hocart, C.H. (2002). Towards the Mechanism of Cellulose Synthesis. *Trends in Plant Science* **7** : 461-467.
- Wyman, C.E., Dale, B.E., Elander, R.T., Holtzapple, M.T., Ladisch, M.R., Lee, Y.Y. (2005). Comparative Sugar Recovery Data from Laboratory Scale Application of Leading Pretreatment Technologies to Corn Stover. *Bioresource Technology* **96** : 2026–2032.
- Xu, J., Thomsen, M.H., Thomsen, A.B. (2009). Investigation of acetic acid-catalyzed hydrothermal pretreatment on corn stover. *Appl. Microbiol Biotechnol*. DOI 10.1007/s00253-009-2340-x