

Penggunaan Lindi Hitam Pada Proses *Pretreatment* Tandan Kosong Kelapa Sawit (*Elaeis Guineensis*)

Agung Cahyono^{1*}, Wahyunanto Agung Nugroho¹, Darwin Kadarisman¹, Muryanto²

¹Jurusan Keteknikaan Pertanian - Fakultas Teknologi Pertanian - Universitas Brawijaya
Jl. Veteran, Malang 65145

²Pusat Penelitian Kimia, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Kawasan Puspiptek
Serpong, Tangerang Selatan 15314

*Penulis Korespondensi, Email: agung01smansa@gmail.com

ABSTRAK

Untuk mengurangi biaya produksi, larutan alkali bekas (lindi hitam, LH) yang diperoleh dari *pretreatment* tandan kosong kelapa sawit (TKKS) skala *pilot plant* pada kondisi optimal (NaOH 2,5 M; 150°C; 4 bar; 30 menit) dimanfaatkan sebagai pelarut pada *pretreatment* TKKS berikutnya. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan *pretreatment* TKKS berbasis *alkaline explosion pretreatment* dengan perlakuan penelitian meliputi rasio pelarut LH : NaOH 2,5 M (100% LH, 50% LH: 50% NaOH dan 30% LH: 70% NaOH) dan waktu *pretreatment* (30 menit, 45 menit dan 60 menit). Perbandingan massa TKKS dan volume pelarut adalah 1:5 (500 gram TKKS dan 2500 mL pelarut). Berdasarkan hasil penelitian, TKKS sebelum *pretreatment* mengandung 328,0 mg/g selulosa, 137,4 mg/g hemiselulosa, 301,6 mg/g lignin dan 22,3 mg/g abu. Perlakuan optimal didapatkan pada perlakuan 30% LH: 70% NaOH dan waktu *pretreatment* 30 menit dengan kadar selulosa sebesar 261,31 mg/g dan kadar hemiselulosa serta lignin masing-masing sebesar 44,74 mg/g dan 55,54 mg/g.

Kata kunci : Bioetanol, Delignifikasi, Lignoselulosa, Tandan Kosong Kelapa Sawit

Utilization of Black Liquor on Empty Fruit Bunches (Elaeis guineensis) Pretreatment Process

ABSTRACT

To reduce production costs, the spent alkaline (black liquor, BL) that obtained from the pilot plant scale pretreatment of empty fruit bunches (EFBs) at optimal conditions (NaOH 2.5 M; 150°C; 4 bar; 30 minutes) is used as a solvent in next EFBs pretreatment. This study aims to perform EFBs pretreatment based alkaline explosion pretreatment with studies include the ratio of solvent BL: NaOH 2.5 M (100% BL, 50% BL : 50% NaOH, 30% BL: 70% NaOH) and pretreatment time (30 minutes, 45 minutes, 60 minutes). EFBs mass and volume ratio of the solvent is 1: 5 (500 grams EFBs and 2500 mL solvent). Based on the research results, EFBs before pretreatment contains 328.0 mg / g cellulose, 137.4 mg / g hemicellulose, 301.6 mg / g of lignin and 22.3 mg / g ash. Optimal treatment was found in 30% BL: 70% NaOH and a 30-minute pretreatment with cellulose content of 261.31 mg / g and the content of hemicellulose and lignin respectively by 44.74 mg / g and 55.54 mg / g.

Keywords : Bioethanol, Delignification, Lignocellulose, Empty Fruit Bunches

PENDAHULUAN

TKKS merupakan biomassa lignoselulosa yang memiliki kandungan selulosa yang tinggi, jumlahnya berlimpah dan murah sehingga memiliki potensi untuk produksi komersial industri

bioetanol. Konversi TKKS menjadi bioetanol mencakup tiga langkah dasar : perlakuan awal (*pretreatment*), hidrolisis enzimatis untuk produksi gula, dan fermentasi etanol. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan efisiensi dari masing-masing proses untuk membuat etanol berbasis selulosa yang kompetitif secara ekonomi. Selulosa secara alami diikat oleh hemiselulosa dan dilindungi oleh lignin. Senyawa pengikat lignin inilah yang menyebabkan bahan-bahan lignoselulosa sulit untuk dihidrolisis (Iranmahboob *et al.*, 2002). Oleh karena itu, *pretreatment* diperlukan untuk memecah struktur kompleks dari lignoselulosa, mengurangi lignin, kristalinitas selulosa dan untuk meningkatkan luas permukaan agar mempermudah reaksi enzimatis (Zhao *et al.*, 2008).

Pretreatment menggunakan alkali adalah salah satu teknologi *pretreatment* yang paling intensif dipelajari. Beberapa contoh alkali seperti, natrium hidroksida (NaOH), kapur (Ca(OH)₂) dan larutan amonia (NH₃) telah terbukti efektif pada banyak bahan baku biomassa (Zhang, 2012). Menurut Sun dan Cheng (2002), *pretreatment* alkali efisien dalam proses delignifikasi biomassa. Ca(OH)₂ dan NH₃ banyak digunakan dalam proses *pretreatment* karena keduanya merupakan basa lemah yang dapat dengan mudah didaur ulang sesudah digunakan untuk *pretreatment*. Namun, proses *pretreatment* kurang efektif karena membutuhkan waktu yang lama untuk memecah struktur lignoselulosa, terutama jika menggunakan suhu yang rendah. Sebaliknya, meskipun NaOH adalah basa kuat dan telah terbukti efektif bahkan pada suhu rendah (Xu *et al.*, 2010), prospek penerapannya terganggu oleh biaya bahan kimia yang tinggi.

Sebuah upaya dibutuhkan untuk mendaur ulang atau menggunakan kembali larutan NaOH limbah *pretreatment* sehingga akan mampu menekan biaya produksi. Lindi hitam memiliki potensi digunakan sebagai pelarut karena memiliki pH yang relatif tinggi sekitar 11-12. Xu *et al.* (2012) menggunakan larutan NaOH bekas *pretreatment* (lindi hitam) pada proses *pretreatment* brangkasan jagung, lindi hitam dikomparasi dengan larutan NaOH 1% dan NaOH 2%. Hasil penelitian menunjukkan, *pretreatment* menggunakan lindi hitam menghasilkan penurunan lignin yang kurang signifikan. Penambahan NaOH pada larutan lindi hitam masih diperlukan untuk meningkatkan proses delignifikasi.

Pada penelitian ini menggunakan *pretreatment* fisiko-kimia, yaitu dengan memanfaatkan ulang limbah NaOH hasil *pretreatment* (lindi hitam) sebagai pelarut dalam proses *pretreatment* TKKS pada reaktor *alkaline explosion*. Proses ini secara substansial mengurangi modal investasi dan waktu yang terkait dengan kebutuhan untuk proses pemisahan. Parameter teknis yang diukur dalam penelitian ini adalah kandungan TKKS yang meliputi selulosa, hemiselulosa dan lignin sebelum dan sesudah proses *pretreatment*. Dengan *pretreatment* kimia, struktur ikatan lignin akan terurai sehingga struktur selulosa akan lebih mudah ditembus oleh perlakuan biologis (enzimatis) pada proses hidrolisis (Perez *et al.*, 2008).

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan, penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan lindi hitam (larutan limbah *pretreatment* TKKS menggunakan NaOH 2,5 M, 150°C, 30 menit, 4 bar) sebagai pelarut dalam proses *pretreatment* TKKS. Penggunaan lindi hitam dalam proses *pretreatment* sangatlah prospektif mengingat keberadaan lindi hitam hanya sebagai limbah yang dapat mencemari lingkungan. Selain itu, pemanfaatan daur ulang lindi hitam juga bertujuan untuk mengurangi biaya produksi etanol.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah serabut tandan kosong kelapa sawit, lindi hitam, NaOH teknis, aquades dan air.

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini meliputi : Spatula, pinset, timbangan digital CAS CBX 22 KH, timbangan digital Sartorius BT 2202 S, *hot and stirrer*, *beaker glass*, *moisture analyzer* Ohaus MB45, *plastic sealer*, *reactor explosion bench scale*, *filter bag*, *hydraulic press*, tabung ukur, *tray*, selang, pH meter Mettler Toledo, pH indikator, oven, blender, ayakan 14 mesh ASTM E11, cawan Petridis.

Persiapan Bahan

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini berupa serabut tandan kosong kelapa sawit (TKKS) yang berasal dari Kepulauan Riau. Sebelumnya TKKS yang digunakan telah dikecilkan ukurannya menggunakan *grinder* hingga ukuran 3-5 mm dan telah disimpan selama 5 bulan di dalam plastik pada suhu ruang. Sebelum TKKS digunakan untuk bahan baku pada proses *pretreatment*, TKKS diukur kadar airnya menggunakan *moisture analyzer*. Untuk proses *pretreatment*, TKKS yang digunakan harus memiliki kadar air dibawah 12%. Apabila kadar airnya diatas 12%, TKKS dimasukkan kedalam oven dengan suhu 50°C selama 24 jam hingga kadar airnya berkurang. TKKS kemudian ditimbang massanya sebanyak 500 gram dan dimasukkan kedalam plastik *sealer* dan disimpan pada suhu ruang.

Proses Pretreatment

Pretreatment TKKS dilakukan pada reaktor *explosion bench scale* buatan Changhae Engineering Co., Ltd. Kondisi *pretreatment* yang meliputi suhu operasi, waktu *pretreatment* dan tekanan ditentukan terlebih dahulu. Suhu operasi diatur pada 150°C. Pada *pretreatment* ini perbandingan biomassa dan pelarut yang digunakan yaitu 1:5 (500 gram biomassa dengan 2500 mL pelarut). Pelarut yang digunakan yaitu berupa lindi hitam (LH) dan NaOH dengan rasio 100% LH, 50% LH : 50% NaOH dan 30% LH : 70% NaOH. Sebagian pelarut dimasukkan kedalam reaktor dan dilanjutkan dengan memasukkan sedikit demi sedikit TKKS kedalam reaktor. Sisa pelarut kemudian dimasukkan kedalam reaktor. Tujuan memasukkan sebagian pelarut terlebih dahulu sebelum memasukkan TKKS adalah agar tidak terjadi penyumbatan di dalam reaktor. Reaktor diatur pada tekanan 4 bar. Sesudah suhu reaktor tercapai, waktu mulai dihitung sesuai dengan variabel yang telah ditentukan (30, 45 dan 60 menit).

Hasil *pretreatment* kemudian dimasukkan kedalam *filter bag* dan dilakukan pengepresan menggunakan *hydraulic press*. Hasil penyaringan berupa padatan dan cairan lindi hitam yang mengandung lignin. Cairan lindi hitam hasil pengepresan pertama ditampung dan diukur volume serta pH-nya. Sedangkan padatan hasil penyaringan dicuci menggunakan air mengalir hingga pH padatan berkisar 7-8. Kemudian dikeringkan menggunakan oven pada suhu 50°C selama 72 jam dan ditimbang berat kering untuk mengetahui rendemen serta dilakukan penghitungan kadar air.

Analisis Komponen

Parameter pada penelitian ini meliputi kadar selulosa, hemiselulosa dan kadar lignin yang dianalisis menggunakan *Laboratory Analytical Procedures* (LAP) yang ditetapkan oleh *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) (Sluiter *et al.*, 2011). Untuk analisis kandungan abu dan lignin tidak larut dalam asam (*acid insoluble lignin*, AIL) dilakukan menggunakan *furnace* sedangkan untuk analisis kandungan lignin larut dalam asam (*acid soluble lignin*, ASL) dilakukan menggunakan *Spectrophotometry UV/Vis* Optizen 2120 UV. Total lignin diperoleh dari penjumlahan AIL dan ASL. Kandungan selulosa dan hemiselulosa diukur menggunakan *high performance liquid chromatography* (HPLC) Waters e2695.

Pengolahan Data

Data yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan analisis ragam dua arah (*Two way Analysis of Variance = Two way ANOVA*) dengan metode RAL secara faktorial. Analisis dilakukan di awal maupun diakhir proses, yaitu analisis perubahan kandunganTKKS sebelum dan sesudah proses *pretreatment*. Apabila terdapat beda nyata pada analisis ragam (ANOVA), makadilakukan uji *Duncant New Multiple Range Test* (DMRT)/uji jarak berganda dengan taraf nyata 5%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Fisik TKKS

Karakteristik fisik TKKS ditunjukkan pada Gambar 1. TKKS yang belum dilakukan pencacahan berbentuk bonggolan berwarna coklat (Gambar 1a). Serabut TKKS diperoleh dengan mencacah bonggol TKKS menjadi serabut-serabut (Gambar 1b). Serabut TKKS yang masih berukuran besar kemudian dilakukan penggilingan menggunakan *grinder* sehingga dihasilkan serabut TKKS yang lebih halus dengan panjang serabut berkisar 3-5 mm (Gambar 1c). Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengamati ukuran panjang dan diameter serat TKKS. Menurut Hassan, *et al* (2010), panjang serabut TKKS pendek berkisar antara 10-30 mm, sedangkan serabut panjang berkisar 100-300 mm. Diameter serabut TKKS berkisar antara 0,12-0,78 mm. Serabut TKKS tersusun dari serat-serat TKKS yang lebih halus. Pada Gambar 1 memperlihatkan bahwa TKKS berwarna coklat. Warna coklat ini mengindikasikan bahwa kandungan lignin di dalam TKKS cukup tinggi.



Gambar 1. Serabut Tandan Kosong Kelapa Sawit Sebelum dan Sesudah di-*grinding*, Keterangan : a) bonggol TKKS sebelum dicacah, b) serabut TKKS *sesudah* dicacah, c) serabut TKKS *sesudah* di-*grinding*

Karakteristik Kimia TKKS

Komposisi kimia TKKS bervariasi sesuai dengan lokasi pertumbuhan, varietas TKKS, umur tanaman, teknik budidaya dan daerah iklim yang berbeda (Isroi *et al.*, 2011). TKKS terutama tersusun atas tiga komponen utama, yaitu: lignin, selulosa dan hemiselulosa. Selulosa merupakan polimer glukosa yang tidak bercabang. Hemiselulosa merupakan polimer dari beberapa monomer gula, seperti: glukosa, arabinosa, xylosa, mannose dan galaktosa. Total lignin terdiri dari *Acid Insoluble Lignin* (AIL) dan *Acid Soluble Lignin* (ASL). ASL atau lignin larut dalam asam merupakan lignin yang memiliki bobot molekul rendah. Kandungan ASL di dalam TKKS lebih rendah daripada kandungan AIL (Isroi *et al.*, 2011). Komposisi kimia TKKS disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Kimia TKKS Sebelum *Pretreatment*

Komponen	Kandungan TKKS (%)
Selulosa	32,80 (0,67) ^a
Hemiselulosa	13,74 (0,41)
<i>Acid Insoluble Lignin</i>	26,18 (3,94)
<i>Acid Soluble Lignin</i>	3,94 (0,31)
Abu	2,23 (0,60)

^aAngka di dalam tanda kurung adalah standar deviasi sampel triplo

Berdasarkan analisis HPLC, kandungan karbohidrat TKKS sebelum *pretreatment* adalah sebesar 46,54%, terdiri dari 32,80% fraksi selulosa dan 13,74% fraksi hemiselulosa. Kadar

selulosa pada penelitian ini lebih rendah dibandingkan dengan hasil penelitian Sudyanni *et al.* (2013) dan Muryanto *et al.* (2015) yang masing-masing sebesar 37,26% dan 36,60%. Pada penelitian ini, fraksi lignin dari berat kering TKKS sebesar 30,16%. Hal ini tidak jauh berbeda dengan penelitian Sudyanni *et al.* (2013), yaitu sebesar 31,68%. Namun pada penelitian Muryanto *et al.* (2015), kadar lignin lebih rendah yaitu sebesar 26,53%. Perbedaan kadar selulosa dan lignin ini diduga adanya perbedaan umur TKKS yang digunakan. Kadar lignin yang cukup tinggi tersebut merupakan alasan utama dilakukan proses *pretreatment* untuk menurunkan kadar lignin serta mempermudah enzim dalam memotong ikatan gula kompleks menjadi gula sederhana pada proses sakarifikasi.

Pretreatment Lindi Hitam

Sebelum dilakukan *pretreatment* menggunakan lindi hitam, mula-mula dilakukan *pretreatment* menggunakan larutan NaOH dengan konsentrasi 2,5 M. Hasil *pretreatment* ini digunakan sebagai sampel kontrol dan hasilnya dibandingkan dengan *pretreatment* menggunakan pelarut lindi hitam ataupun menggunakan pelarut dari campuran keduanya (Lindi hitam dan NaOH). Sesudah dilakukan *pretreatment* didapatkan lindi hitam dari hasil pengepresan awal menggunakan *hydraulic press* sebesar 1.650 mL atau sekitar 66% (v/v) dengan pH yang cukup tinggi hingga mencapai 13,46. pH yang cukup tinggi ini yang menjadi alasan lindi hitam digunakan sebagai pelarut pada proses *pretreatment* dengan tujuan untuk menekan biaya produksi serta menjadi salah satu upaya untuk menanggulangi masalah pencemaran lingkungan.

Kenampakan lindi hitam hasil *pretreatment* berwarna hitam pekat. Warna hitam pekat ini dikarenakan komponen lignin pada TKKS banyak yang larut pada saat proses *pretreatment*. Pada larutan lindi hitam juga mengandung padatan. Padatan ini merupakan *slurry* TKKS yang lolos pada saat proses penyaringan pada proses *pretreatment* sebelumnya. Berdasarkan penelitian Risanto *et al.* (2014), di dalam lindi hitam hasil *pretreatment* TKKS dengan perlakuan yang sama mengandung padatan sebesar 4,6-5,1% (b/v) yang komponen utamanya adalah abu sebesar 40,40% (b/b) dan total lignin sebesar 55,33% (b/b). Apabila larutan lindi hitam ini digunakan sebagai pelarut pada proses *pretreatment*, kandungan lignin dan abu yang cukup besar di dalamnya diduga akan berpengaruh terhadap kandungan selulosa, hemiselulosa dan lignin pada saat proses analisis komponen TKKS.

Pada perlakuan *pretreatment* menggunakan lindi hitam, pertama pelarut yang digunakan adalah 100% lindi hitam tanpa penambahan larutan NaOH 2,5 M. Pada perlakuan kedua dan ketiga pelarut yang digunakan adalah campuran lindi hitam dan NaOH 2,5 M dengan rasio masing-masing sebesar 50% LH : 50% NaOH dan 30% LH : 70% NaOH. Proses perlakuan kedua menggunakan lindi hitam sebanyak 1250 mL lindi hitam dan 1250 mL NaOH 2,5 M; sehingga dapat mengurangi penggunaan NaOH sebanyak 1250 mL (50%). Begitu juga dengan perlakuan ketiga, pelarut yang digunakan adalah 750 mL lindi hitam dan 1750 mL NaOH 2,5M, sehingga penggunaan NaOH dapat dikurangi sebesar 750 mL (30%). Sesudah proses *pretreatment*, rata-rata volume lindi hitam yang dihasilkan sebesar 74,36% dari volume awal. Semakin besar konsentrasi NaOH yang digunakan dan semakin lama waktu *pretreatment* maka semakin rendah volume lindi hitam yang dihasilkan.

Sesudah proses *pretreatment* selesai, TKKS hasil *pretreatment* dilakukan analisis komponen untuk mengetahui komposisi kimianya sehingga dapat dibandingkan dengan komposisi kimia TKKS sebelum dilakukan *pretreatment*. Analisis komponen dilakukan berdasarkan prosedur analisis laboratorium yang ditetapkan oleh *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) (Sluiter *et al.*, 2011). Data hasil analisis komponen TKKS disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Kadar Komponen TKKS Sebelum dan Sesudah *Pretreatment*

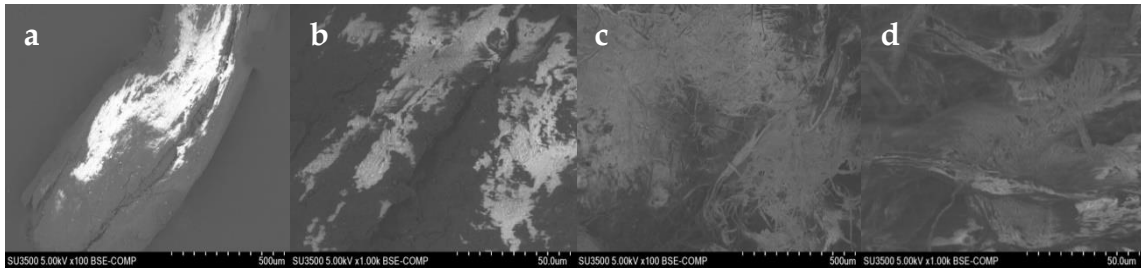
Perlakuan	Waktu (menit)	Komponen (mg/g)			
		Selulosa	Hemiselulosa	Lignin	Abu
<i>Untreated</i>	-	328,00	137,40	301,60	22,3
100% LH	30	246,47	140,15	97,72	3,32
100% LH	45	244,54	129,94	90,62	1,11
100% LH	60	231,85	93,35	85,83	5,13
50% LH : 50% NaOH	30	255,48	60,05	65,97	3,03
50% LH : 50% NaOH	45	208,44	75,12	55,18	17,13
50% LH : 50% NaOH	60	240,07	61,64	60,65	3,44
30% LH : 70% NaOH	30	261,31	44,74	55,54	3,52
30% LH : 70% NaOH	45	237,69	40,63	37,61	5,04
30% LH : 70% NaOH	60	252,88	52,92	48,83	5,22
NaOH 2,5 M	30	222,99	39,54	54,65	6,44

Berdasarkan Tabel 2 diketahui bahwa kadar selulosa sesudah *pretreatment* lebih rendah dibandingkan dengan kadar selulosa serabut TKKS sebelum dilakukan *pretreatment*. Meskipun secara teoritis persentase selulosa mengalami peningkatan, kadar selulosa akan tetap menurun ketika rendemen yang dihasilkan rendah. Kadar selulosa yang rendah ini dikarenakan pada saat proses *pretreatment* banyak massa TKKS yang hilang sehingga massa akhir TKKS menjadi rendah. Selain itu juga, pada saat proses *pretreatment* diduga selulosa terkonversi menjadi komponen lain yang tidak teridentifikasi pada saat proses analisis komponen sehingga mengakibatkan kadar selulosa menjadi rendah. Pada Tabel 2 juga dapat dilihat bahwa terjadi penurunan kadar hemiselulosa dan lignin secara signifikan ($P\text{-value} < 0,05$). Hal ini sesuai dengan penelitian Silverstein *et al* (2007) bahwa seiring peningkatan konsentrasi NaOH secara signifikan akan meningkatkan kapasitas degradasi lignin, hal ini juga didukung apabila suhu dan waktu *pretreatment* dikombinasikan.

Perlakuan optimal didapatkan pada perlakuan rasio pelarut 30% LH : 70% NaOH dan waktu *pretreatment* 30 menit. Hal ini dikarenakan perlakuan tersebut memberikan hasil kadar selulosa tertinggi dibandingkan dengan perlakuan yang lain. Pemilihan perlakuan optimal ini didasarkan pada kadar selulosa yang didapatkan setelah proses *pretreatment*. Pada perlakuan perlakuan rasio pelarut 30% LH : 70% NaOH dan waktu *pretreatment* 30 menit didapatkan kadar selulosa sebesar 261,31 mg/g. Pemilihan perlakuan optimal juga didasarkan pada besarnya konsentrasi larutan dan waktu *pretreatment* yang paling minimum. Sehingga diharapkan dengan biaya proses yang minimal dapat dihasilkan produk yang maksimal.

Analisis Mikrostruktur Tandan Kosong Kelapa Sawit

Analisis kenampakan mikrostruktur serabut TKKS dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Sampel yang dilakukan uji mikrostruktur hanya sampel dengan hasil perlakuan optimal, yaitu pada perlakuan rasio pelarut 30% LH : 70% NaOH dan waktu *pretreatment* 30 menit. Sampel yang diujikan meliputi bahan sebelum dan sesudah dilakukan proses *pretreatment*. Tujuan dilakukannya analisis mikrostruktur adalah untuk mengetahui pengaruh proses *pretreatment alkaline explosion* terhadap perubahan fisiologis serabut TKKS. Kenampakan mikrostruktur serabut TKKS pada sampel sebelum dan sesudah proses *pretreatment* dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Kenampakan Mikrostruktur Serabut TKKS Hasil Uji SEM, Keterangan : (a) Serabut TKKS sebelum *pretreatment* perbesaran 100x, (b) Serabut TKKS sebelum *pretreatment* perbesaran 1000x, (c) Serabut TKKS sesudah *pretreatment* perbesaran 100x, (d) Serabut TKKS sesudah *pretreatment* perbesaran 1000x

Berdasarkan Gambar 2 dapat dilihat perbedaan mikrostruktur serabut TKKS sebelum dan sesudah dilakukan proses *pretreatment*. Struktur serabut TKKS sebelum *pretreatment* terlihat kompak, kaku dan rapat serta hanya terlihat rongga kecil dibagian atas permukaan (Gambar 2a dan Gambar 2b). Hal ini dikarenakan permukaan serabut TKKS masih terbungkus oleh dinding sel. Berbeda dengan struktur serabut TKKS sesudah dilakukan proses *pretreatment* yang strukturnya terlihat terdistorsi (Gambar 2c dan Gambar 2d).

Struktur TKKS mengalami perubahan sesudah dilakukan proses *pretreatment* menggunakan lindi hitam dan NaOH. Reaksi lindi hitam dan NaOH pada explosion *pretreatment* menyebabkan permukaan TKKS terlihat hancur, tidak kompak dan tidak teratur. Hal ini mengindikasikan bahwa telah terjadi degradasi pada struktur lignin dan menyebabkan peningkatan selulosa dalam TKKS. Perubahan struktur ini, meningkatkan luas permukaan eksternal dan porositas TKKS, sehingga meningkatkan aksesibilitas enzim untuk mengkonversi gula kompleks menjadi gula sederhana pada proses hidrolisis.

KESIMPULAN

Lindi hitam berpotensi digunakan sebagai pelarut pada proses *pretreatment* karena mampu menurunkan kadar lignin, menurunkan kadar hemiselulosa dan meningkatkan kadar selulosa. Untuk mengoptimalkan hasil *pretreatment* penambahan NaOH diperlukan. Penambahan NaOH memberikan hasil yang linier terhadap peningkatan kadar selulosa dan penurunan kadar hemiselulosa serta lignin. Semakin lama waktu *pretreatment* maka semakin meningkat kadar selulosa yang dihasilkan. Perlakuan optimal didapatkan pada rasio pelarut 30% LH : 70% NaOH dan waktu *pretreatment* 30 menit. Pada kombinasi perlakuan tersebut, didapatkan kadar selulosa sebesar 261,31 mg/g, hemiselulosa 44,74 mg/g dan lignin 55,54 mg/g.

DAFTAR PUSTAKA

- Hassan Azman, Arshad Adam Salema, Farid Nasir Ani and Aznizam Abu Bakar. 2010. A Review on Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber-Reinforced Polymer Composite Materials. *Society of Plastics Engineer*. Volume 31, Issue 12. Pp 2079-2101.
- Iranmahboob, J., Nadim, F., Monemi, S., 2002. *Optimizing Acid-Hydrlysis: A Critical Step for Production of Ethanol from Mixed Wood Chips*. Biomass and Bioenergy. 22: 401–404. The Environmental Research Institute, University of Conecticut, Route 44. USA.

- Isroi, Millati R, Syamsiah S, Niklasson C, Cahyanto MN, Lundquist K, Taherzedah MJ. 2011. *Biological Pretreatment of Lignocelluloses with White-rot Fungi and Its Applications: A review*. BioResources 6: 5224-5259.
- Muryanto, Eka Triwahyuni , Hendris Hendarsyah , Haznan Abimanyu. 2015. *Reuse Black Liquor of Alkali Pretreatment in Bioethanol Production*. Elsevier. Energy Procedia 68 (2015). Pp 236-243.
- Perez., Balesteros I., Balesteros M., Saez F., Negro M.J., Manzanares P. 2008. *Optimizing Liquid Hot Water Pretreatment Condition to Enhance Sugar Recovery from Wheat Straw for Fuel-Ethanol Production*. Fuel 88, pp.3640-3647. Department of renewable energy.
- Silverstein, R.A.; Chen, Y.; Sharma-Shivappa, R.R.; Boyette, M.D.; Osborne, J. 2007. *A Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Improving Saccharification of Cotton Stalks*. Bioresour. Technol., 98, 3000-3011.
- Sluiter, B., Hames, R., Ruiz, C., Scarlata, J., Sluiter, D., Templeton, M., and Crocker, D. 2011. *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*. Technical report NREL/TP-510-42618,
- Sudiyani, Y., Dyah S., Eka T., Sudiyarmantoa, Kiky C. S., Yosi A., Haznan A. and Min Hee Han. 2013. *Utilization of Biomass Waste Empty Fruit Bunch Fiber of Palm Oil for Bioethanol Production Using Pilot – Scale Unit*. Energy Procedia. Vol 32, pp 31–38.
- Sun, Y., Cheng, J., 2002. *Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: a review*. Bioresour. Technol. Vol. 83, pp. 1-11.
- Xu, J., Cheng, J.J., Sharma-Shivappa, R.R., Burns, J.C., 2010. *Sodium Hydroxide Pretreatment of Switchgrass for Ethanol Production*. Energy Fuels 24(3), pp. 2113-2119.
- Xu, J., Ximing Zhang, Jay J. Cheng. 2012. *Pretreatment of Corn Stover for Sugar Production with Switchgrass-Derived Black Liquor*. Bioresource Technology, vol. 111, pp. 255–260
- Zhang, ximing. 2012. *Pretreatment of Corn Stover for Sugar Production by Using the Combination of Alkaline Reagents and Switchgrass-Derived Black Liquor (Thesis)*. Biological and Agricultural Engineering, North Carolina State University: North Carolina.
- Zhao Y, Y Wang, JY Zhu, A Ragauskas & Y Deng. 2008. *Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Spruce by Alkaline Pretreatment at Low Temperature*. Biotechnol Bioengin 99 (6), pp. 1320-1328.