

Isolasi Selulosa dari Tandan Kosong Kelapa Sawit Menggunakan *Deep Eutectic Solvent* (DES) Berbasis Kolin Klorida dan Asam Laktat

¹Hertantri Yulia Rahmi, ^{2*}Yuni Kusumastuti, ³Muslikhin Hidayat

^{1,2,3}Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

¹hertantriuliarahmi@mail.ugm.ac.id

²yuni_kusumastuti@ugm.ac.id

³mhidayat@ugm.ac.id

Email Koresponding: yuni_kusumastuti@ugm.ac.id

ABSTRAK

Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) merupakan limbah padat yang dihasilkan dari proses pengolahan minyak kelapa sawit. TKKS mengandung lignoselulosa dengan komposisi tinggi, yakni 37,26% selulosa, 14,62% hemiselulosa, 31,68% lignin, 6,69% abu dan 1,34% zat ekstraktif. Kandungan selulosa pada TKKS memiliki potensi untuk dimanfaatkan menjadi produk bernilai ekonomis, namun perlu dilakukan *treatment* untuk mengisolasi selulosa dari senyawa lainnya. Salah satu metode yang digunakan untuk isolasi selulosa adalah ekstraksi padat-cair atau delignifikasi menggunakan pelarut ramah lingkungan yaitu *deep eutectic solvent* (DES). Dalam penelitian ini, DES dibuat dengan mencampurkan *Hydrogen Bond Acceptor* (HBA) berupa kolin klorida dan *Hydrogen Bond Donor* (HBD) berupa asam laktat. Variabel penelitian meliputi rasio molar HBA:HBD yang bervariasi, yaitu 1:1, 1:5, dan 1:10 serta suhu ekstraksi 70, 90, dan 110°C. Hasil ekstraksi dianalisis menggunakan metode Chesson untuk menentukan variasi terbaik berdasarkan persentase selulosa dan lignin. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi operasi dengan rasio molar HBA:HBD 1:10 pada suhu 110°C mampu menghasilkan selulosa tertinggi dan lignin terendah, masing-masing sebesar 59,45% dan 6,64%. Berdasarkan hasil ini, ekstraksi menggunakan *deep eutectic solvent* berbasis kolin klorida-asam laktat berpotensi digunakan sebagai salah satu metode ramah lingkungan dalam isolasi selulosa TKKS.

Kata kunci: *Deep Eutectic Solvent* (DES), Isolasi, Sawit, Selulosa

1. PENDAHULUAN

Indonesia dikenal sebagai salah satu negara dengan kontribusi terbesar dalam produksi kelapa sawit secara global. Hal tersebut didukung oleh luasnya lahan perkebunan kelapa sawit yang tersebar di berbagai wilayah Indonesia, khususnya Kalimantan dan Sumatera. Berdasarkan data statistik, luas lahan panen kelapa sawit mencapai 15,34 juta hektar dengan produksi sebesar 46,82 juta ton pada tahun 2022 (Statistik, 2023). Setiap 1ton olahan kelapa sawit menghasilkan sekitar 230 kg TKKS (Hidayat et al, 2022), sehingga Indonesia diperkirakan memproduksi 10,76 juta ton TKKS. Jumlah ini menjadikan TKKS sebagai salah satu jenis limbah biomassa yang paling melimpah di Indonesia. Pada umumnya pemanfaatan TKKS sebatas bahan bakar dan pupuk, namun pemanfaatan tersebut memiliki kekurangan berupa rendahnya *caloric value*, kandungan air yang cukup tinggi, serta potensi timbulnya penyakit busuk pangkal dari penggunaan pupuk (Hidayat, et al., 2020; Hatta, Jafri, & Permana, 2014). Pada dasarnya, TKKS berpotensi besar untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku produk bernilai ekonomis tinggi, sebab menurut penelitian Sudyani et al. (2013) TKKS mengandung 14,62% hemiselulosa, 37,26% selulosa, 31,68% lignin, 6,69% abu, dan 1,34% zat ekstraktif. Kandungan selulosa pada TKKS dalam beberapa penelitian digunakan sebagai bahan dasar untuk membuat produk bernilai, seperti mikro/nanokristal selulosa (Pranolo, et al., 2023) dan bioplastik (Dewanti, 2018). Namun sebelum diolah menjadi produk, selulosa pada TKKS harus diisolasi terlebih dahulu menggunakan beberapa *treatment* guna memisahkan selulosa tersebut dari senyawa lainnya.

Berbagai metode *treatment* isolasi selulosa dari biomassa telah dikembangkan, seperti perlakuan mekanik menggunakan *high pressure homogenizer*, proses biologis dengan bantuan enzim, dan secara kimia dengan menggunakan pelarut (Fatriasari, Masruchin, & Hermiati, 2019). Namun, metode-metode tersebut memiliki kelemahan antara lain melibatkan kondisi operasi dengan suhu dan tekanan tinggi, waktu proses lama, dan limbah yang tidak ramah lingkungan. Dalam beberapa dekade terakhir, dikembangkan cairan ionik (IL) sebagai alternatif untuk ekstraksi selulosa dengan menghilangkan lignin dan hemiselulosa. IL banyak digunakan karena memiliki titik didih tinggi dan tekanan uap yang rendah. Namun, penggunaan IL dalam skala industri terbatas karena memiliki kelemahan yaitu toksisitas, proses produksi rumit, dan biaya yang mahal (Hou, et al., 2008). Untuk mengatasi hal tersebut, dikembangkan *deep eutectic solvent* (DES) sebagai pelarut baru yang memiliki kemampuan mengekstraksi selulosa tetapi lebih ramah lingkungan.

Deep eutectic solvent (DES) merupakan jenis pelarut yang dihasilkan melalui pencampuran komponen penerima ikatan hidrogen (*Hydrogen Bond Acceptor*, HBA) dan pemberi ikatan hidrogen (*Hydrogen Bond Donor*, HBD) dalam rasio tertentu. Proses ini menghasilkan larutan dengan titik lebur yang lebih rendah dibandingkan titik lebur dari komponen dasarnya (Maibam & Goyal, 2022). Salah satu variasi HBA dan HBD yang dapat digunakan untuk ekstraksi berbahan baku TKKS adalah kolin klorida dan asam laktat. Kolin klorida (CHCl) banyak digunakan sebagai HBA karena memiliki kation yang dapat menerima ikatan hidrogen dan membentuk senyawa stabil, sedangkan asam laktat mampu menghilangkan lignin lebih banyak daripada jenis HBD lain (Quek, et al., 2019; Lee, et al., 2022). Dalam proses ekstraksi menggunakan DES, rasio molar dan suhu merupakan parameter utama yang memengaruhi hasil ekstraksi. Ekstraksi DES pada TKKS bertujuan untuk melarutkan lignin dan hemiselulosa, sehingga persentase selulosa menjadi lebih tinggi. Penelitian ini dilakukan untuk menentukan kondisi optimal dengan menggunakan DES berupa kolin klorida-asam laktat dalam berbagai variasi rasio molar dan suhu untuk menghasilkan persentase selulosa tertinggi dan lignin terendah.

2. METODE

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini meliputi tandan kosong kelapa sawit (TKKS) yang diperoleh dari daerah Rangkasbitung-Banten, kolin klorida 99% (CHCl, Himedia), asam laktat 89% (C₃H₆O₃, Smart Lab), asam sulfat (H₂SO₄) dan akuades.

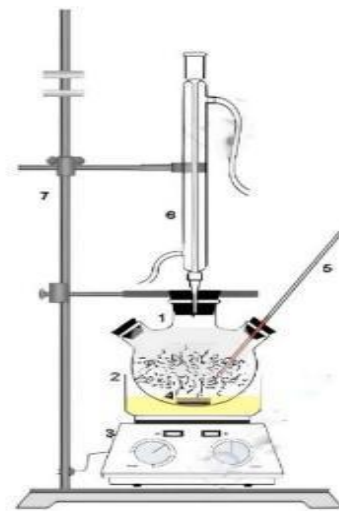
2.2 Metode Penelitian

2.2.1 Preparasi Sampel Bahan Baku

TKKS dikeringkan dengan sinar matahari. Selanjutnya TKKS dibersihkan, dipotong dan diperkecil ukurannya menggunakan ball mill serta diayak menggunakan saringan 80-140 mesh. Serbuk TKKS di-oven hingga kadar air <10% lalu disimpan dalam wadah tertutup untuk mencegah kelembaban dan tumbuhnya jamur. Kandungan senyawa pada sampel serbuk TKKS dianalisis menggunakan metode Chesson.

2.2.2 Preparasi DES

DES dibuat dengan mencampurkan kolin klorida 99% (HBA) dan asam laktat 89% (HBD) sesuai ketentuan perbandingan rasio 1:1, 1:5, dan 1:10. Kemudian DES dipanaskan selama 2 jam pada suhu 80°C disertai pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* 300 rpm. Kondisi pemanasan DES dilakukan pada labu leher tiga yang dihubungkan dengan kondensor dan termometer, adapun pengaturan alat terlampir pada Gambar 1.



Keterangan gambar:

- | | |
|----------------------------|--------------------|
| 1. Labu leher tiga | 5. Termometer |
| 2. <i>Oil bath</i> | 6. Kondensor |
| 3. <i>Hotplate stirrer</i> | 7. Statif dan klem |
| 4. <i>Magnetic stirrer</i> | |

Gambar 1. Rangkaian Alat Utama Penelitian

2.2.3 Isolasi Selulosa dari TKKS dengan Ekstraksi DES

Serbuk TKKS berukuran 80-140 mesh dicampurkan dengan DES pada perbandingan rasio sampel terhadap pelarut 1:20 (b/b). Campuran TKKS dan DES kemudian dipanaskan sesuai parameter kondisi operasi pada Tabel 1 dengan disertai pengadukan 300 rpm. Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan di suhu ruang lalu dipisahkan menggunakan *centrifuge* untuk memperoleh filtrat dan padatan. Filtrat dimasukkan ke dalam botol dan disimpan, sedangkan padatan dinetralkan menggunakan *vacuum filter* dengan pembilasan menggunakan akuades. Padatan yang telah netral dikeringkan menggunakan oven selama 24 jam kemudian sampel dianalisis menggunakan metode Chesson.

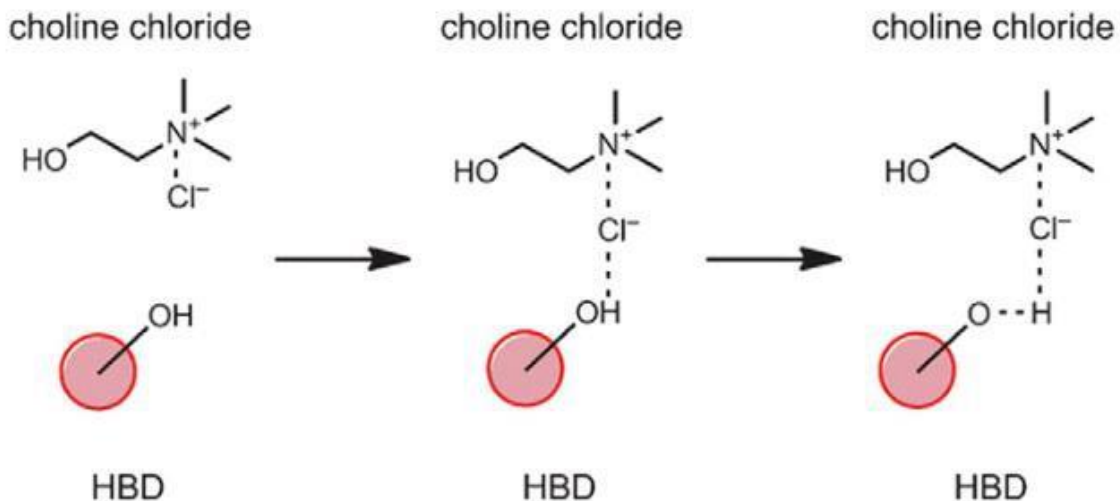
Tabel 1. Kondisi Proses Isolasi Selulosa dengan DES

Sampel	Rasio Molar		Suhu (°C)	Waktu (Jam)
	HBA	HBD		
DES 1	1	10	110	3
DES 2	1	10	90	3
DES 3	1	10	70	3
DES 4	1	5	110	3
DES 5	1	5	90	3
DES 6	1	5	70	3
DES 7	1	1	110	3
DES 8	1	1	90	3
DES 9	1	1	70	3

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Preparasi DES

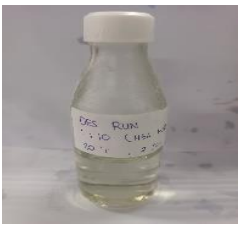
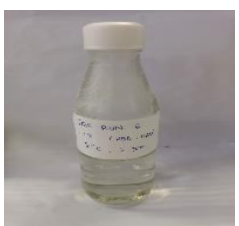
Pembuatan *deep eutectic solvent* (DES) dilakukan dengan mereaksikan CHCl sebagai akseptor ikatan hidrogen dengan asam laktat yang berfungsi sebagai donor ikatan hidrogen, diikuti oleh proses pemanasan dan pengadukan sesuai parameter yang telah ditetapkan. Pencampuran tersebut menyebabkan interaksi molekular antara ion H⁺ dari HBD dengan ion Cl⁻ dari HBA yang disebabkan oleh nilai keelektronegatifan yang berbeda antara ion hidrogen dan ion klorida. Ikatan hidrogen yang terbentuk menyebabkan gugus nitrogen (N) pada CHCl berubah menjadi kation (N⁺), yang kemudian berikatan dengan anion dari senyawa yang akan diekstraksi (Shekaari, et al., 2018), hal ini ditunjukkan pada Gambar 2.

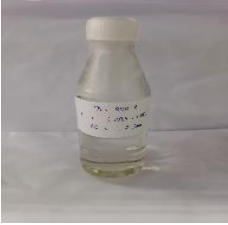


Gambar 2. Mekanisme Pembentukan DES (Shekaari, et al., 2018)

Sifat dari DES yang terbentuk dipengaruhi oleh jenis HBA:HBD dan rasio molar yang digunakan. Secara fisik DES yang dihasilkan dalam penelitian ini memiliki karakteristik fisik serupa seperti dijelaskan lebih lanjut pada Tabel 2.

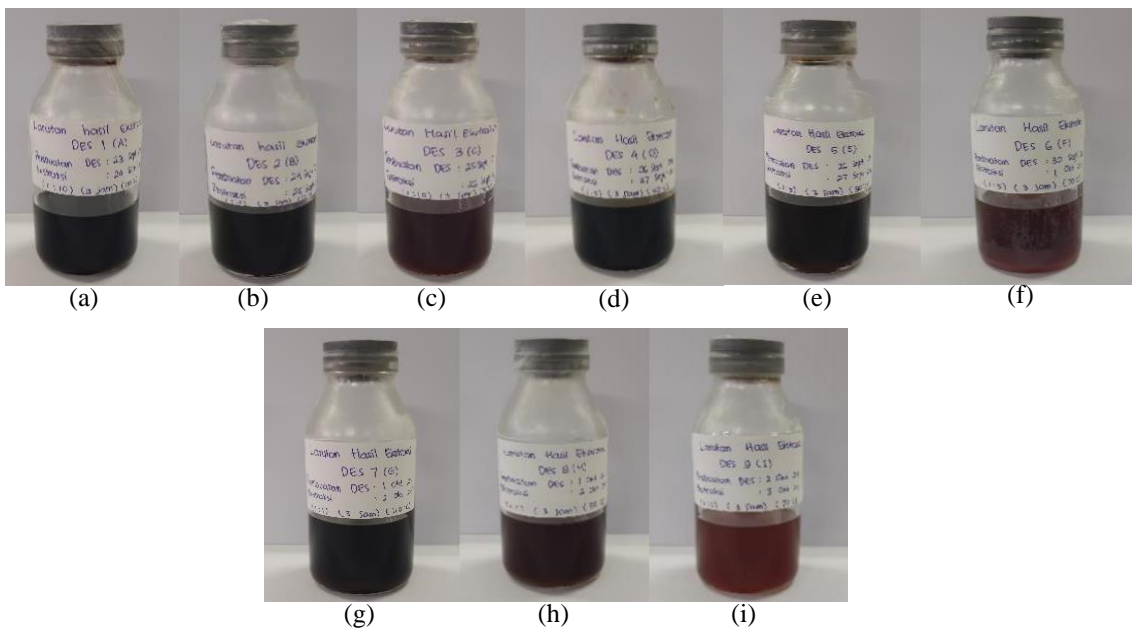
Tabel 2. Karakteristik Fisik DES pada Berbagai Rasio Molar

Sampel	Rasio Molar		Tampilan Fisik
	HBA	HBD	
DES 1-3	1	10	Larutan bening, tidak berwarna 
DES 4-6	1	5	Larutan bening, tidak berwarna 

Sampel	Rasio Molar		Tampilan Fisik
	HBA	HBD	
DES 7-9	1	1	Larutan bening, tidak berwarna 

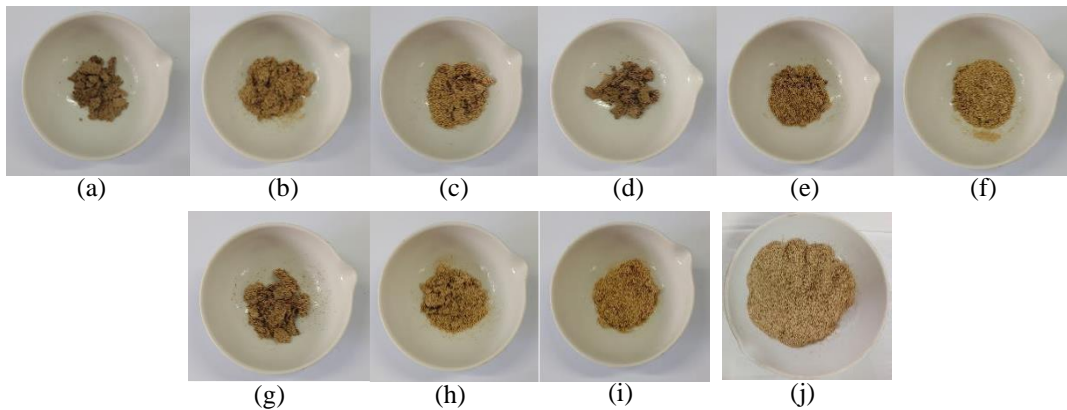
3.2 Isolasi Selulosa dengan *deep eutectic solvent* (DES)

Deep eutectic solvent (DES) digunakan dalam ekstraksi biomassa karena memiliki kemampuan yang baik dalam menghilangkan lignin sehingga dihasilkan selulosa dengan kandungan yang tinggi. Dalam proses ekstraksi menggunakan DES, terdapat dua parameter utama yang sangat memengaruhi hasil ekstraksi, yaitu rasio molar dan suhu ekstraksi (Maibam & Goyal, 2022). Dalam penelitian ini dilakukan perbandingan pada kedua parameter tersebut dalam satu jenis HBA dan HBD. Pada proses isolasi selulosa dari TKKS menggunakan DES, terjadi pemutusan ikatan lignin yang terdapat pada lapisan luar biomassa, melalui ion H⁺, sebagaimana dijelaskan dalam penelitian Yu, et al. (2022). Akibat pemutusan ikatan tersebut, sebagian lignin akan terlarut dalam DES (*acid soluble lignin*, ASL) dan sebagian yang tersisa tetap dalam padatan (*acid insoluble lignin*, AIL). Pelarutan lignin tersebut menyebabkan filtrat menjadi berwarna gelap, dimana mengindikasikan banyaknya lignin terlarut di dalamnya. Filtrat hasil ekstraksi ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Filtrat dengan (a) DES 1, (b) DES 2, (c) DES 3, (d) DES 4, (e) DES 5, (f) DES 6, (g) DES 7, (h) DES 8, (i) DES 9

Padatan hasil ekstraksi dengan DES dengan variasi rasio molar dan suhu serta bahan baku serbuk TKKS ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Produk Padat Hasil Ekstraksi dengan (a) DES 1, (b) DES 2, (c) DES 3, (d) DES 4, (e) DES 5, (f) DES 6, (g) DES 7, (h) DES 8, (i) DES 9 dan (j) serbuk TKKS

Pada penelitian ini, tidak dilakukan proses *bleaching* sehingga warna produk yang dihasilkan tidak putih, sehingga dimungkinkan masih terdapat sejumlah lignin di dalam padatan. Untuk mengetahui kandungan lignoselulosa di dalam produk dilakukan analisis dengan metode Chesson. Hasil analisis kandungan pada padatan hasil ekstraksi dengan berbagai variasi ditunjukkan dalam Tabel 3.

Tabel 3. Komposisi Padatan TKKS Hasil Ekstraksi

Sampel	Rasio Molar		Suhu (°C)	Waktu (Jam)	% Hemiselulosa	% Selulosa	% Lignin	% Air	% Abu
	HBA	HBD							
DES 1	1	10	110	3	19,29	59,45	6,64	2,61	4,51
DES 2	1	10	90	3	20,55	58,22	7,32	3,51	5,15
DES 3	1	10	70	3	21,39	57,11	7,76	2,92	5,69
DES 4	1	5	110	3	21,10	56,51	10,20	2,57	7,23
DES 5	1	5	90	3	21,47	55,56	11,71	2,72	7,82
DES 6	1	5	70	3	21,77	54,20	12,21	2,80	8,79
DES 7	1	1	110	3	23,79	48,19	13,28	2,57	11,16
DES 8	1	1	90	3	24,25	46,76	13,71	2,39	11,55
DES 9	1	1	70	3	24,68	45,19	14,88	2,74	12,18
Bahan baku	-	-	-	-	35,34	27,51	17,84	4,12	13,47

PERBANDINGAN SELULOSA & LIGNIN DALAM PADATAN



Gambar 5. Grafik Perbandingan Selulosa dan Lignin dalam Padatan

Berdasarkan hasil penelitian, rasio molar memiliki pengaruh signifikan terhadap pemecahan ikatan antara hemiselulosa dan lignin dalam proses ekstraksi. Hal tersebut dibuktikan dengan hasil analisis pada seluruh sampel yang di ekstraksi dengan variasi rasio molar HBA:HBD 1:10 lebih baik dibandingkan dengan rasio 1:1 dan 1:5. Pada variasi suhu, diperoleh variasi terbaik untuk proses ekstraksi adalah 110°C, hal tersebut dapat terlihat ketika pada variasi rasio molar yang sama hasil ekstraksi pada suhu 110°C selalu lebih baik dibandingkan dengan variasi suhu 70 dan 90°C. Semakin tinggi suhu ekstraksi akan mengurangi viskositas sehingga akan efektif dalam mengurai *active components* pada bahan baku (Yue, et al., 2022).

Hasil pengujian terbaik dengan kadar selulosa tertinggi dan lignin terendah diperoleh dari reaksi menggunakan DES 1, terdiri dari 19,29% hemiselulosa, 59,45% selulosa, dan 6,64% lignin. Sebagai pembanding, dilakukan analisis awal terhadap komposisi bahan baku serbuk TKKS dimana memiliki kandungan 35,34% hemiselulosa, 27,51% selulosa, 17,84% lignin. Sementara itu, hasil terendah diperoleh dari perlakuan DES 9 dengan rasio molar 1:1, suhu 70°C, tetapi jika dilihat dari hasil yang diperoleh tetap terjadi kenaikan persentase selulosa dan penurunan lignin dibandingkan bahan baku. Hasil tersebut menunjukkan bahwa kadar hemiselulosa dan lignin mengalami penurunan dibandingkan dengan sebelum perlakuan seperti ditunjukkan pada Gambar 5, sehingga kandungan selulosa semakin meningkat. Hal ini membuktikan bahwa perlakuan dengan DES mampu memutus ikatan lignin dalam biomassa TKKS. Hasil penelitian yang diperoleh selaras dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. Zhang, Xia, & Ma (2016) melakukan ekstraksi pada serbuk tongkol jagung dengan memvariasikan rasio molar DES dan diperoleh kesimpulan bahwa semakin tinggi rasio HBD akan mengekstraksi lebih banyak lignin. Hasil tersebut juga diperkuat oleh Tan, Chua, & Ngoh (2020) yang melakukan ekstraksi DES pada TKKS dan Li, et al. (2018) pada jerami padi.

4. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa proses isolasi selulosa dengan menggunakan DES (CHCl: asam laktat) berpotensi menjadi alternatif pelarut yang lebih ramah lingkungan. Ikatan hidrogen yang terbentuk dalam DES dapat memutuskan ikatan lignin dalam biomassa sehingga diperoleh kenaikan persentase selulosa. Kondisi terbaik diperoleh pada rasio molar 1:10, suhu 110°C, selama 3 jam yang menghasilkan persentase selulosa sebesar 59,45% dan penurunan lignin signifikan sebesar 6,64%. Dari hasil penelitian ini dapat dilakukan eksplorasi lebih lanjut terkait dengan rasio molar, karena berdasarkan *trend* yang diperoleh menunjukkan adanya potensi peningkatan persentase selulosa ketika terjadi kenaikan rasio molar HBD.

REFERENSI

- Dewanti, D. P. (2018). Potensi Selulosa dari Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit untuk Bahan Baku Bioplastik Ramah Lingkungan. *Jurnal Teknologi Lingkungan*, 81-88.
- Fatriasari, W., Masruchin, N., & Hermiati, E. (2019). *SELULOSA Karakteristik dan Pemanfaatannya*. Jakarta: LIPI Press.
- Hatta, M., Jafri, & Permana, D. (2014). PEMANFAATAN TANDAN KOSONG SAWIT UNTUK PUPUK ORGANIK PADA INTERCROPPING KELAPA SAWIT DAN JAGUNG. *Jurnal Pengkajian dan Pengembangan Teknologi Pertanian*, 27-35.
- Hidayat, M. S., Hasibuan, A., Harahap, B., & Nasution, S. P. (2022). Pemanfaatan Tandan Kosong Kelapa Sawit Sebagai Bahan Pupuk di PT Karya Hevea Indonesia. *Jurnal Industri, Manajemen dan Rekayasa Sistem Industri*, 52-58.
- Hidayat, W., Rani, I. T., Yulianto, T., Febryano, I. G., Iryani, D. A., Hasanudin, U., . . . Haryanto, A. (2020). Peningkatan Kualitas Pelet Tandan Kosong Kelapa Sawit melalui Torefaksi Menggunakan Reaktor (COMB). *Jurnal Rekayasa Proses*, 169-181.
- Hou, Y., Gu, Y., Zhang, S., Yang, F., Ding, H., & Shan, Y. (2008). Novel binary eutectic mixtures based on imidazole. *Journal of Molecular Liquids*, 154-159.
- Lee, K. M., Quek, J. D., Tey, W. Y., Lim, S., Kang, H.-S., Quen, L. K., . . . Khoo, K. S. (2022). Biomass valorization by integrating ultrasonication and deep eutectic solvents: Delignification, cellulose digestibility and solvent reuse. *Biochemical Engineering Journal*, 1-8.
- Li, A.-L., Hou, X.-D., Lin, K.-P., Zhang, X., & Fu, M.-H. (2018). Rice straw pretreatment using deep eutectic solvents with different constituents molar ratios: Biomass fractionation, polysaccharides enzymatic digestion and solvent reuse. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 1-9.
- Maibam, P. D., & Goyal, A. (2022). Approach to an efficient pretreatment method for rice straw by deep eutectic solvent for high saccharification efficiency. *Bioresource Technology*, 1-8.
- Pranolo, S. H., Waluyo, J., Ikbar, R., Damayanthi, R. A., Lestary, S., & Qadarusman, M. L. (2023). Application of Nanocrystal Cellulose Based on Empty Palm Oil Fruit Bunch as Glucose Biosensing. *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, 360-369.
- Quek, J. D., Lee, K. M., Lim, S., Tey, W. Y., Kang, H.-S., & Quen, L. K. (2019). Delignification of oil palm empty fruit bunch via ultrasound-assisted deep eutectic solvent pretreatment. *International Conference on Sustainable Energy and Green Technology 2019* (pp. 1-6). IOP Publishing Ltd.
- Shekaari, H., Zafarani-Moattar, M. T., Shayanfar, A., & Mokhtarpour, M. (2018). Effect of choline chloride/ethylene glycol or glycerol as deep eutectic solvents on the solubility and thermodynamic properties of acetaminophen. *Journal of Molecular Liquids*, 1222-1235.
- Statistik, B. P. (2023). *Statistik Kelapa Sawit Indonesia*. Jakarta: Badan Pusat Statistik.
- Sudiyani, Y., Styarini, D., Triwahyuni, E., Sudiyarmanto, Sembiring, K. C., Aristiawan, Y., . . . Han, M. H. (2013). Utilization of biomass waste empty fruit bunch fiber of palm oil for bioethanol production using pilot – scale unit. *International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application* (pp. 31-38). Elsevier Ltd.
- Tan, Y. T., Chua, A. S., & Ngoh, G. C. (2020). Evaluation on the properties of deep eutectic solvent-extracted lignin for potential aromatic bio-products conversion. *Industrial Crops & Products*, 1-10.
- Yu, H., Xue, Z., Shi, R., Zhou, F., & Mu, T. (2022). Lignin dissolution and lignocellulose pretreatment by carboxylic acid based deep eutectic solvents. *Industrial Crops & Products*, 1-9.
- Yue, X., Cao, Y., Wang, Y., Bao, H., & Xu, Y. (2022). Optimization of Deep Eutectic Solvents Extraction of Effective Components from *Phellodendron chinense* Schneid by Response Surface Methodology. *International Journal of Chemical Engineering*, 1-12.
- Zhang, C.-W., Xia, S.-Q., & Ma, P.-S. (2016). Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. *Bioresource Technology*, 1-5.