



## Cellulose Depolymerization By Hydrothermal Process Using Ionic Liquid/Acid

Meiliefiana<sup>1</sup>, P.N. Trisanti<sup>2</sup>, and Sumarno<sup>3\*</sup>

<sup>1,2,3\*</sup>Departemen Teknik Kimia, FTI, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya

\*E-mail : [onramus@chem-eng.its.ac.id](mailto:onramus@chem-eng.its.ac.id)

### Abstract

*Cellulose is natural polysaccharide formed from D-glucose units, which are linked through  $\beta(1\rightarrow4)$ -glycosidic bonds. For wider industrial applications, cellulose is depolymerized to produce reducing sugar such as glucose, fructose and others. The common method to depolymerize cellulose is acid hydrolysis, ionic liquid, and hydrothermal process. The aim of this research is to study the effect of reaction time in hydrothermal process using sodium chloride (NaCl) as ionic liquid analog and oxalic acid as catalyst in cellulose depolymerization to produce reducing sugar. In this study, hydrothermal process has been done in subcritical condition at 70 bar and 185°C in various reaction time (30-180 minutes) using nitrogen gas as pressurizing agent. After hydrothermal process, the sample was separated as liquid and solid product. The solid product was analyzed using XRD. And liquid product was analyzed by di-nitrosalicylic acid (DNS) method to determine the reducing sugar concentration. The results show that reducing sugar was increase in 60-120 minutes and decrease in 150 and 180 minutes. The highest reducing sugar was achieved at 60 minutes (0,324 mg/mL).*

**Keywords:** depolymerization, cellulose, hydrothermal, reducing sugar, nitrogen

### Pendahuluan

Indonesia memiliki banyak sumber biomassa dan sumberdaya alam yang bermanfaat. Biomassa tersebut dapat dikonversi menjadi energi, bahan kimia, makanan, dan bahan baku lainnya. Akan tetapi, pemanfaatan biomassa tersebut selama ini masih terbatas untuk pakan ternak atau dibakar. Oleh karena itu, diperlukan pengetahuan untuk pengolahan biomassa menjadi sumber bahan-bahan lain yang bernilai guna tinggi. Pada umumnya, biomassa yang berasal dari limbah pertanian dan perkebunan (lignocelulose biomass) mengandung 40-50% selulosa, 20-30% hemiselulosa, dan 20-25% lignin. Selulosa merupakan komponen penting penyusun tanaman yang ketersediannya melimpah di alam. Selulosa banyak dimanfaatkan di industry kertas, farmasi, makanan, plastic, dan kosmetik.

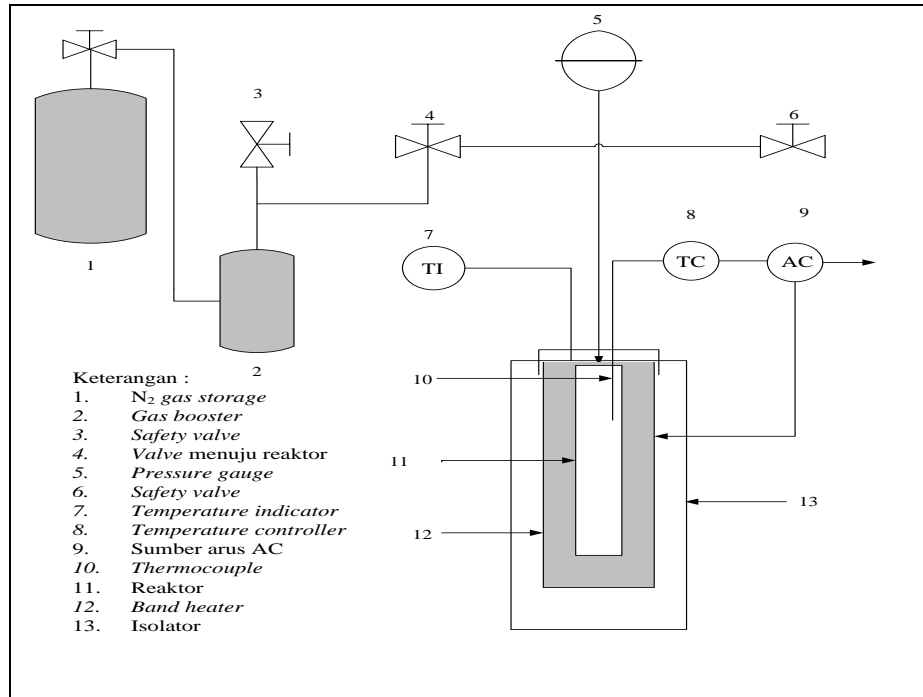
Di alam, selulosa mempunyai derajat polimerisasi yang tinggi sekitar 6000-15000 yang menjadikan selulosa mempunyai kristalinitas yang tinggi (Schacht C, Zetzl C, Brunner G, 2008). Selulosa merupakan komponen biomassa dengan ikatan rantai yang kuat di intra dan intermolekulnya dan sulit larut dalam sebagian besar pelarut sehingga perlu proses pengolahan lebih lanjut untuk pemanfaatan selulosa yang lebih luas. Oleh karena itu, selulosa perlu didegradasi menjadi oligomer dan glukosa agar memiliki nilai guna yang tinggi. Berbagai metode telah dikembangkan untuk proses degradasi selulosa menjadi gula pereduksi, seperti degradasi dengan menggunakan asam, degradasi dengan proses fermentasi, dan degradasi dengan proses hidrotermal. Metode yang sering digunakan dalam degradasi selulosa yaitu hidrolisis dengan berbasis enzimatik dan fermentasi. Namun metode ini cenderung membutuhkan waktu yang lama dan tingkat sterilisasi peralatan yang tinggi. Sementara metode hidrolisis asam cenderung bersifat korosif dan meninggalkan racun pada produk. Sementara metode hidrolisis asam cenderung bersifat korosif dan meninggalkan racun pada produk (Shaw,1991). Salah satu alternatif yang dapat digunakan yaitu degradasi selulosa dengan proses hidrotermal.

Hidrotermal adalah proses yang menggunakan air pada kondisi sub-/super- kritis, dimana air pada kondisi tersebut dapat melarutkan hampir semua senyawa organik bahkan zat dengan fase gas. Keuntungan lain dari penggunaan air pada proses ini yaitu murah, tidak beracun, dan ramah lingkungan (Shaw,1991). Melalui proses hidrotermal selulosa akan lebih mudah didegradasi menjadi gula pereduksi melalui produksi ion yang dihasilkan dari proses hidrotermal (Tolonen,2011). Namun jika degradasi selulosa hanya menggunakan air pada proses hidrotermal, akan membutuhkan waktu yang lebih lama. Untuk itu perlu dikembangkan teknologi untuk proses degradasi selulosa menjadi gula pereduksi yang lebih efektif dan efisien. Sehingga tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh dari penambahan analog cairan ionic dan katalis asam dalam proses degradasi selulosa menggunakan metode hidrotermal pada kondisi subkritis.



## Metode Penelitian

Penelitian ini diawali dengan mencampurkan larutan asam oksalat sebagai katalis dan NaCl sebagai analog cairan ionik. Kemudian selulosa didistribusikan ke dalam campuran larutan asam oksalat dan NaCl. Selanjutnya dilanjutkan dengan proses hidrotermal pada tekanan 70 bar dan suhu 185°C menggunakan gas penekan N<sub>2</sub>. Proses hidrotermal dilakukan sesuai dengan variable waktu yang ditentukan. Setelah waktu hidrotermal tercapai, produk yang didapat kemudian dipisahkan antara liquid dan padatan melalui proses sentrifugasi. Untuk liquid dianalisa dengan metode DNS sedangkan untuk padatan dianalisa dengan *X-Ray Diffraction* (XRD).



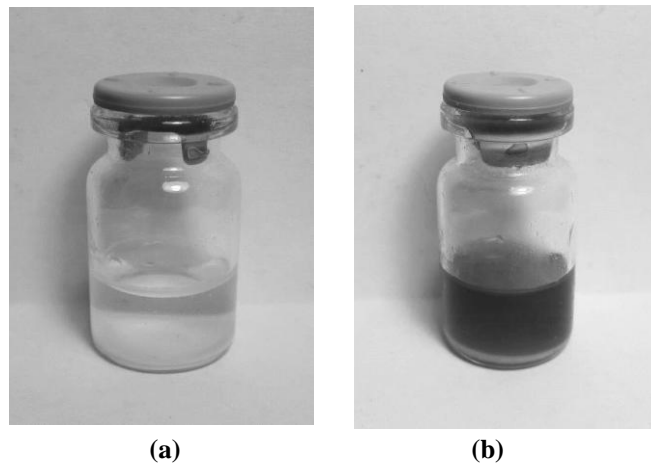
Gambar 1. Skema peralatan hidrotermal

## Hasil dan Pembahasan

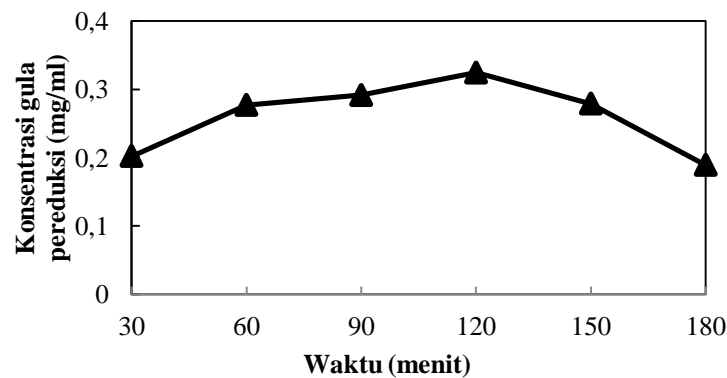
Proses hidrotermal dilakukan dengan penambahan NaCl sebagai analog cairan ionik dan asam oksalat sebagai katalis (Stein,2010). NaCl mampu berinteraksi dan mengganggu ikatan hidrogen inter dan intramolekuler pada selulosa sehingga memudahkan katalis asam memotong ikatan glikosidik dari selulosa (Feng and Chen, 2008). Kemudian air subkritis akan memproduksi ion H<sup>+</sup> dan OH<sup>-</sup> yang akan membantu proses degradasi rantai selulosa menjadi oligmer dan monomer (Tolonen,2016). Pada proses ini gas penekan yang digunakan berupa N<sub>2</sub> yang bersifat inert sehingga proses hidrolisis selulosa dilakukan oleh asam oksalat. Asam oksalat berperan mengkatalisasi pembentukan gula pereduksi dengan lebih maksimal tanpa terbentuknya produk degradasi lanjut dengan meniru cara kerja enzim atau *enzyme mimetic* dengan energy aktivasi yang lebih rendah (Mosier, 2001). Sehingga proses degradasi selulosa menjadi gula pereduksi akan lebih efektif dan efisien.

Degradasi selulosa dilakukan pada tekanan 70 bar dan suhu 185°C dengan variasi waktu reaksi 30-180 menit. Hasil dari proses degradasi selulosa melalui proses hidrotermal tersebut kemudian dipisahkan antara cairan dan padatannya. Pada Gambar 2 terlihat perbedaan produk yang telah melalui proses hidrotermal. Produk yang telah melalui proses hidrotermal warna cairannya terlihat lebih keruh dibandingkan campuran selulosa dengan analog cairan ionik dan katalis yang belum melalui proses hidrotermal. Hal tersebut dikatrenakan pada produk, telah terjadi proses degradasi hidrotermal dari selulosa menjadi gula pereduksi yang telah diubah menjadi fase cair.

Produk cair tersebut kemudian dianalisa dengan metode di-nitrdcosalicylic acid (DNS). Dari analisa DNS didapatkan grafik hubungan waktu dan konsentrasi gula pereduksi pada berbagai suhu. Pada Gambar 2 terlihat bahwa semakin lama waktu degradasi pada proses hidrotermal maka konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan semakin tinggi. Tapi di menit ke-150 terjadi penurunan nilai konsentrasi gula pereduksi sampai menit ke-180. Konsentrasi gula pereduksi yang menurun tersebut disebabkan karena terbentuknya produk degradasi lanjut dari gula pereduksi menjadi 5-(*hydroxymethyl*)-2-*furaldehyde* (5-HMF) dan produk degradasi lanjut lainnya.

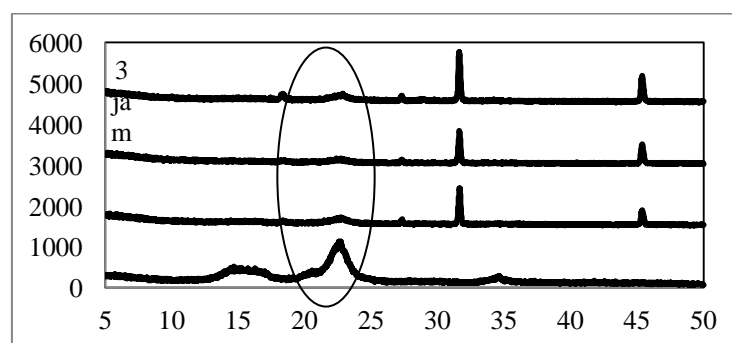


**Gambar 3.** (a) campuran selulosa dengan analog cairan ionic dan katalis sebelum melalui proses hidrotermal  
(b) campuran selulosa dengan analog cairan ionic dan katalis setelah melalui proses hidrotermal



**Gambar 3.** Hasil analisa DNS melalui proses hidrotermal pada tekanan 70 bar pada suhu 185°C dan berbagai waktu hidrotermal

Sementara dari hasil XRD (*X-Ray Diffraktometer*) pada sisa padatan yang belum terdegradasi didapatkan hasil seperti pada Gambar 4. Pada Gambar 4 selulosa murni memiliki posisi puncak kristalin setelah melalui proses hidrotermal peak tersebut kemudian hilang, yang menandakan bahwa daerah kristalin pada selulosa telah berubah menjadi daerah amorf akibat proses hidrolisis atau degradasi yang dilakukan oleh ion  $H^+$  dan  $OH^-$  dari air subkritis untuk menghasilkan gula pereduksi. Kemudian timbul peak baru pada sekitar posisi  $2\theta = 32^\circ$  dan  $46^\circ$  yang kemungkinan adalah hasil pergeseran dari peak  $2\theta = 23^\circ$  yang terjadi akibat terbentuknya polymorph selulosa lainnya yang disebabkan oleh proses hidrotermal.



**Gambar 4.** Hasil analisa XRD melalui proses hidrotermal pada tekanan 70 bar pada suhu 185°C dan berbagai waktu hidrotermal



## Kesimpulan

1. Proses hidrotermal pada tekanan 70 bar dan suhu 185°C menghasilkan konsentrasi gula pereduksi maksimum 0,3895 mg/ml pada selama 120 menit.
2. Analisa DNS menunjukkan semakin tinggi suhu proses hidrotermal terjadi kenaikan konsentrasi glukosa pada waktu yang semakin pendek.
3. Analisa XRD menunjukan semakin besar perubahan daerah kristal selulosa menjadi lebih amorf dan pergeseran peak pada waktu hidrotermal yang semakin lama.

## Daftar Notasi

$2\theta$  = sudut bias (°)

## Daftar Pustaka

- Mosier N. and Liu, *Kinetic Modeling Analysis of Maleic Acid Catalysied Hemicellulose Hydrolysis in Corn Stover*, (2008).
- Stein T., Grande P., Sibilla F., Commandeur U., Fischer R., Leitner W., Maria P. D, *Salt-assited Organic-acid-catalyzed Depolymerization of Cellulose*, **12**, 1844-1849, (2010).
- Sakaki T., M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, N. Hayashi.. "*Reaction Model of Cellulose Decomposition in Near-criticalal Water and Fermentation of Product*". **58**, 197-202. (1996).
- Sasaki M., B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda., T. Adschiri, K. Arai. "*Cellulose Hydrolysis in Subcritical*





## Lembar Tanya Jawab

**Moderator** : I Gusti S. Budiaman (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
**Notulen** : Refsky Fitriyono (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Cika Rianto (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
Pertanyaan : Kenapa memakai *subcritical water*? Kenapa tidak menggunakan air biasa?  
Jawaban : *Subcritical water* waktunya lama namun lebih maksimal, sedangkan air biasa waktu yang dibutuhkan lebih lama dan sifatnya berbeda.
2. Penanya : Realita Dini (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
Pertanyaan : Dimana bahan tersebut diperoleh?  
Jawaban : Membeli di Pabrik.
3. Penanya : Diyah Ayu Sari (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
Pertanyaan : Apakah penelitian ini bernilai ekonomis jika dilanjutkan dalam skala industry?  
Jawaban : Dilihat dari berbagai aspek terlebih dahulu apakah ramah lingkungan dan sebagainya.
4. Penanya : Hadiyudha P. (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
Pertanyaan : Kenapa memakai CO<sub>2</sub>?  
Jawaban : Karena Hidrotermal menghasilkan H<sup>+</sup> yang akan bereaksi dengan CO<sub>2</sub> sehingga terjadi produk degradasi lanjut dari glukosa ke 5-HMF dan sebagainya.

