
PENCAIRAN TONGKOL JAGUNG SECARA TERMOKIMIA DALAM ETANOL SUPERKRITIK

Bregas S. T. Sembodo*, Ester Dwi Agustina Santoso, Firna Niwang Jati

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret

Jl. Ir. Sutami no. 36 A, Surakarta 27126 Telp/fax:0271-632112

*Email: bregas_uns@yahoo.com

Abstract: *The use of corn cobs as the biomass feedstock offers promising possibilities for renewable energy production. Corn cobs can be converted into oil by thermochemical liquefaction in the supercritical ethanol. The aims of this research were to find the optimal temperature which produce the maximum yield of oil and the contained substances in the oil. In this research, 5 gram dry corn cob powder was put into 81 ml autoclave in addition of 0.25 gr sodium carbonate and 75 ml ethanol as solvent. After nitrogen was blown into autoclave, it was heated in the tube furnace until it reaches 75 minutes and maintained with the various temperature. The liquid product was distilled to separate oil and volatile matter, meanwhile the solid product was dried for 24 hours. The solid product was extracted with n-hexane to remove glucose. The compositions of oil was analyzed by using GC-MS. The experimental result showed that the maximum yield was 47.10 % when heating time 75 minute. The oil mostly contained esters from C-20 to lower. The main compound was hexadecanoic acid ethyl ester by 37.10 % weight and other consist of alkyl esters, phenols, alkanes, etc.*

Keywords: *biomass, corn cobs, thermochemical liquefaction*

PENDAHULUAN

Dewasa ini minyak bumi masih berperan sebagai sumber energi utama di Indonesia sehingga pemakaiannya terus meningkat sementara cadangan energi terbatas. Oleh karena itu, diperlukan upaya untuk mensubstitusi minyak bumi melalui pemanfaatan energi terbarukan, yaitu tenaga surya, angin, biomassa, dan sebagainya. Salah satu energi alternatif yang dapat dikembangkan di Indonesia adalah biomassa. Biomassa mengacu pada bahan organik non-fosil yang berasal dari tumbuhan, hewan dan mikroorganisme. Biomassa meliputi produk, produk samping, limbah dari pertanian, kehutanan dan industri (Demirbas, 2010).

Salah satu biomassa yang berasal dari limbah pertanian adalah tongkol jagung. Tongkol jagung mengandung kadar lignoselulosa yang cukup tinggi yaitu 38,99%. Selain itu tongkol jagung juga merupakan bagian terbesar dari limbah jagung. Berdasarkan basis berat jagung bertongkol diperkirakan 40 %-50 % adalah tongkol jagung (Richana et.al., 2004). Bila produksi Jagung di Indonesia tahun 2012 adalah 18,96 juta ton pipilan kering (BPS, 2012) maka akan dihasilkan limbah tongkol jagung sekitar 15,425 juta ton. Berdasarkan pertimbangan banyaknya limbah tongkol jagung yang dibuang maka perlu adanya perhatian dan penanganan untuk pemanfaatannya sehingga dapat di-

konversi menjadi produk yang lebih bernilai guna (Richana et. al., 2004).

Terdapat beberapa metode konversi biomassa menjadi sumber energi khususnya pembakaran secara langsung yang menghasilkan panas, gasifikasi menghasilkan gas-gas seperti metana, karbon monoksida dan hidrogen dan pencairan yang menghasilkan bahan bakar cair (Demirbas, 2010). Untuk mengolah limbah biomassa yang memiliki kadar air yang tinggi seperti tongkol jagung (kadar air 17 %-20 %) (BPTPI, 2010), metode pembakaran secara langsung dan gasifikasi membutuhkan energi tambahan untuk menguapkan air yang terkandung di dalam biomassa sehingga total efisiensi energinya menjadi rendah. Sedangkan metode pencairan secara termokimia tidak membutuhkan energi tambahan untuk menguapkan air, karena produk akhirnya sebagian besar pada fase cair baik yang berupa larutan yang larut dalam air maupun berupa minyak yang tidak larut dalam air. Minyak cair yang dihasilkan melalui metode ini cukup banyak dibandingkan pirolisis dan gasifikasi. Minyak cair ini tentu lebih mudah dibakar dengan sistem pembakaran sembur (*spray combustion*) (Sembodo dan Jumari, 2008).

Pada penelitian ini digunakan metode pencairan menggunakan fluida superkritik karena dalam kondisi superkritik sifat fluida berada antara kondisi cair dan gas. Pada kondisi

ini densitas fluida mirip dengan cairan tetapi viskositasnya mirip dengan gas. Dengan demikian keadaan superkritik dapat didefinisikan sebagai suatu keadaan saat cairan bersifat kompresibel (mirip dengan gas) meskipun memiliki densitas mirip dengan cairan. Terdapat beberapa contoh fluida superkritik yaitu karbondioksida, etanol, hidrogen dan air. Etanol superkritik lebih banyak digunakan karena pada kondisi superkritik etanol mengalami pemutusan ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen yang rusak kemudian menjadi radikal bebas yang menyerang gugus karbonil dari biomassa berlignoselulosa sehingga laju reaksi bertambah (Saka et.al., 2006).

Metode pencairan tongkol jagung memiliki banyak keunggulan karena dapat mengkonversi limbah yang tidak memiliki nilai guna menjadi *bio-oil* yang dapat dikembangkan sebagai bahan bakar minyak.

LANDASAN TEORI

Tongkol jagung merupakan bagian terbesar dari limbah jagung. Dari berat jagung bertongkol, diperkirakan 40 %-50 % adalah tongkol jagung yang besarnya dipengaruhi oleh varietas jagungnya. Tongkol jagung merupakan biomassa berlignoselulosa dengan kadar serat 38,99% (Richana et.al., 2004).

Tongkol jagung mengandung beberapa unsur-unsur kimia penting yang dapat dianalisis dengan menggunakan analisis ultimate. Berikut hasil analisis ultimate dari tongkol jagung dapat dilihat pada tabel 1:

Tabel 1. Hasil Analisis Ultimate Tongkol Jagung

Komponen	% massa
C	43,42
H	6,32
O	46,69
N	0,67
S	0,07
Abu	2,30

Sumber: (Lachke, 2002)

Di alam kita mengenal tiga bentuk bahan yaitu dalam bentuk padat, cair dan gas. Ketiga bentuk tersebut sangat dipengaruhi oleh suhu dan tekanan yang diberikan. Titik dimana fasa cair, gas, dan padatan berada pada kesetimbangan pada suhu dan tekanan tertentu disebut titik tripel. Apabila pada titik tripel tersebut dinaikkan suhu dan tekanannya maka zat tersebut akan mempertahankan keberadaannya sebagai gas dan cair sampai titik tertentu menjadi gas cair dan titik tersebut dinamakan titik superkritik fluida (Zubaidi, 2009).

Fluida superkritik merupakan kandidat untuk mengkonversi biomassa secara termokimia karena bersifat unik seperti densitas dan viskositas yang rendah serta difusivitas yang tinggi. Alkohol memiliki suhu dan tekanan kritis yang lebih rendah dibandingkan air sehingga memungkinkan untuk lebih cepat bereaksi, selain itu, alkohol diharapkan mudah larut dalam selulosa, hemiselulosa, dan lignin karena konstanta dielektrik alkohol yang lebih rendah bila dibandingkan dengan air (Saka et.al., 2006).

Fluida superkritik biasanya digunakan untuk melarutkan material yang sulit larut dalam pelarut berfase cair maupun gas sehingga mendorong perkembangan proses likuifaksi. Fluida superkritik sekarang banyak digunakan untuk meningkatkan *yield* dan kualitas *bio-oil* yang dihasilkan serta memiliki potensi untuk memproduksi *bio-oil* dengan nilai kalori tinggi dan viskositas rendah (Xu et.al., 2008).

Brand et. al. (2012) melakukan pencairan secara termokimia dengan biomassa serbuk gergaji dari kayu pinus merah. Suhu reaksi dan waktu tinggal tampaknya memiliki dampak yang lebih tinggi pada distribusi produk bila dibandingkan dengan tekanan reaksi dan rasio pelarut dengan biomassa. Konversi dan *yield bio-oil* meningkat sebanding dengan waktu tinggal dan suhu reaksi.

Pei et. al. (2011) melakukan penelitian pencairan *microalgae* (spirulina) dan polimer sintetik (HDPE, *Height Density Polyethylene*) dalam etanol superkritik. Likuifaksi dilakukan pada autoklaf *stainless steel* bervolume 1000 ml pada suhu 593-653 K dan menghasilkan *yield bio-oil* sampai 44,81 %. *Bio-oil* yang dihasilkan sebagian besar mengandung senyawa hidrokarbon.

Cheng et. al. (2010) melakukan pencairan biomassa serbuk gergaji dari kayu pinus putih dengan menggunakan larutan etanol 50 % pada suhu 300 °C selama 15 menit. Likuifaksi menghasilkan *yield bio-oil* mencapai 65 % dan konversi biomassa sampai 95 %. Pencairan dengan etanol menghasilkan *bio-oil* dengan kandungan pentanon (> 30 %), metil benzena (8,2 %) dan 2-metoksi-4-(2-propenil)-fenol (7,0 %), fenol (5,6%), 2-metoksi-fenol (4,0 %), dan 1,2-dimetoksi-bezene (3,6 %).

Liu et al. (2011) telah menggunakan batang jagung dalam penelitiannya, yaitu likuifikasi dengan pelarut etanol subkritis dengan katalis (K₂CO₃, Na₂CO₃, dan ZnCl) maupun tanpa katalis. Likuifikasi dilakukan pada reaktor *stainless steel* bervolume 1 L pada temperatur 200-300 °C. Produk dari likuifikasi tersebut terdiri dari 5 macam (gas, organik terlarut, minyak berat, senyawa organik yang mudah menguap

dan residu). Penambahan katalis dapat mengurangi gas yang dihasilkan dan katalis yang menghasilkan *yield* minyak tertinggi adalah Na_2CO_3 .

Yu et. al. (2007) melakukan pencairan serbuk tongkol jagung dalam *reactor high pressure* pada suhu 300-400 °C dengan menggunakan air superkritik. Proses likuifaksi menghasilkan produk dalam 3 fase yaitu, padat, cair, dan gas. Saat suhu operasi dinaikkan maka *yield* produk berupa gas (33,4 %-49,15 %) dan cair (22,6 %-43 %) akan naik sedangkan *yield* produk berupa padatan (23,6 %-28,25 %) akan turun selama rentang waktu 5-20 menit. Secara umum *yield* produk berupa cairan akan naik setelah penambahan NaOH.

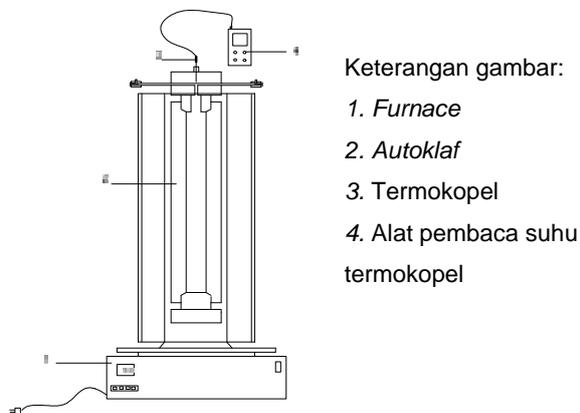
Banyaknya produk yang diperoleh dinyatakan dalam *yield*. Dimana *yield* merupakan perbandingan berat produk terhadap berat bahan mula-mula, sehingga dirumuskan sebagai berikut :

$$\text{yield} = \frac{\text{berat produk}}{\text{berat bahan mula-mula}} \times 100\% \quad (1)$$

Suhu yang menghasilkan *yield* minyak yang maksimum merupakan suhu optimal

METODE PENELITIAN

Rangkaian alat percobaan dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Gambar Rangkaian Alat Percobaan

Tongkol jagung yang sebelumnya telah dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 24 jam dihancurkan dengan mesin giling, kemudian diayak menggunakan ayakan berukuran 50 *mesh*. Sebanyak 5 gram tongkol jagung yang telah dihancurkan dimasukkan dalam autoklaf, diikuti penambahan sodium karbonat sebanyak 0,25 gram (5 % dari berat biomassa) dan etanol 75 ml. Gas nitrogen

dihembuskan dalam autoklaf selama beberapa saat, kemudian autoklaf ditutup.

Setelah itu autoklaf dipanaskan dalam *tube furnace* sampai mencapai waktu 75 menit dan dipertahankan dengan variasi suhu 240, 260 dan 280 °C . Tekanan autoklaf tidak ditetapkan, karena akan mengikuti besarnya variabel suhu.

Untuk variabel konsentrasi etanol, dengan massa tongkol jagung yang telah dihancurkan dimasukkan dalam autoklaf sebesar 5 gram diikuti penambahan sodium karbonat sebanyak 5 % dari berat biomassa dan volume etanol 75 ml. Persentase air dalam etanol (v/v) [air/(air+etanol)] sebesar 5 %, 10 %, dan 15 %.

Setelah pemanasan selama waktu yang diinginkan, autoklaf dibiarkan dingin sampai suhu kamar selama 24 jam. Bahan yang telah diproses dikeluarkan dari autoklaf, dicuci dengan etanol, dan difiltrasi dengan kertas saring yang sebelumnya telah ditimbang dan dicatat beratnya untuk memisahkan padatan yang tidak terlarut dan fase cairnya. Padatan yang telah dipisahkan dari fase cairnya kemudian dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105 °C selama 24 jam. Setelah padatan kering, kemudian ditimbang dan dicatat beratnya. Berat yang dicatat dianggap konstan dan semua etanol yang terkandung dalam padatan telah menguap.

Fase cairnya didistilasi untuk memisahkan minyak yang terbentuk dengan etanol. *Bio-oil* dan etanol yang didapatkan ditimbang, kemudian *bio-oil* yang dihasilkan diekstraksi dengan menggunakan pelarut n-heksana untuk menghilangkan kandungan glukosa. Setelah diekstraksi, minyak tersebut dianalisis komposisinya menggunakan metode GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrophotometry*).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Percobaan dilakukan pada autoklaf 81 ml dengan waktu pemanasan 75 menit. Pada percobaan ini, natrium karbonat digunakan sebagai katalis untuk meningkatkan produk minyak dan mengurangi pembentukan karbon dan gas. Gas nitrogen dialirkan ke dalam autoklaf untuk mengusir gas oksigen yang ada dan untuk menambah tekanan awal autoklaf. Oksigen diusir untuk mencegah terjadinya reaksi pembakaran. Data hasil percobaan dekomposisi tongkol jagung ditunjukkan pada Tabel 2 dan Tabel 3.

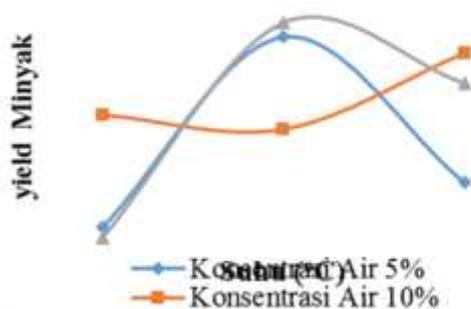
Tabel 2. Data Hasil Percobaan untuk Yield Minyak dan Residu Padat pada Variasi Waktu Pemanasan

Suhu (°C)	Konsentrasi solven (%)	Yield (%)	
		Minyak	Residu padat
240	5	40,17	2,05
	10	43,98	0,80
	15	39,83	1,44
260	5	46,61	0,76
	10	43,50	1,01
	15	47,10	0,59
280	5	41,69	0,78
	10	46,08	0,66
	15	45,05	1,01

Tabel 3. Data Hasil Percobaan untuk Berat Minyak dan Residu Padat pada Variasi Waktu Pemanasan

Suhu (°C)	Konsentrasi solven (%)	Yield (%)	
		Gas	Distilat
240	5	23,68	68,17
	10	24,40	75,21
	15	21,41	76,72
260	5	10,15	57,94
	10	28,42	73,54
	15	25,10	63,77
280	5	25,79	81,63
	10	20,05	78,96
	15	40,38	44,77

Berdasarkan data hasil percobaan dengan variabel suhu pemanasan pada Tabel 2, dapat diperoleh grafik hubungan antara suhu pemanasan dengan *yield* minyak yang terbentuk. Grafik hubungan antara *yield* minyak terhadap suhu pemanasan disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik Hubungan antara Yield Minyak dengan Suhu Pemanasan

Berdasarkan gambar 2, *yield* minyak maksimum diperoleh pada suhu pemanasan 260 °C dan konsentrasi solven 15%. Dengan demikian suhu dan konsentrasi solven optimum pembentukan minyak adalah 260 °C dan 15%.

Dengan analisa GC-MS diperoleh berbagai senyawa yang terdapat dalam minyak dengan % berat yang berbeda-beda.

Tabel 4 menunjukkan 16 senyawa dalam minyak yang merupakan kelompok senyawa alkil ester, fenol, alkana, dan lain- lain.

Tabel 4. Hasil analisis minyak dengan GC-MS

Nama Senyawa	% Luas Area
Hexadecanoic acid ethyl ester	37,10
Oleic acid ethyl ester	22,59
11,14-eicosachenic methyl ester	16,85
Arachidic acid metyl ester	5,08
9-octodecenoic acid metyl ester	4,54
Didisooctyl ester	3,73
4-ethyl-2methoxyphenol	2,20
1,4 dicarboxylic acid dimethyl ester	1,58
Silicate anion tetramer	1,29
Ricinoleic acid methyl ester	1,08
4-deceonic acid ethyl ester	1,05
Isogeraniol	1,04
Hexadecane	0,83
Heneicosane	0,24
Tricosane	0,22
Nonadecane	0,19
Pentadecane	0,13

Komponen terbesar yang terkandung dalam minyak adalah *Hexadecanoic acid ethyl ester* (C₁₇H₃₄O₂). Senyawa ini merupakan salah satu metil ester yang dapat ditemukan di berbagai jenis hewan dan tumbuhan (Beare, 2001). Struktur molekul *Hexadecanoic acid ethyl ester* adalah CH₃-(CH₂)₁₄-CO-OCH₃ yang mana *Hexadecanoic acid ethyl ester* merupakan salah satu senyawa metil ester pokok penyusun biodiesel selain *methyl stearate* dan *methyl oleate* (Setiawan et al., 2007). Total % luas area senyawa alkil ester hasil analisis GC-MS adalah sebesar 93,86 %. Berdasarkan % luas area tersebut maka minyak yang dihasilkan melalui penelitian kami mengandung senyawa-senyawa yang menjanjikan sebagai komponen penyusun biodiesel.

Minyak tersebut harus memenuhi beberapa persyaratan untuk dijadikan biodiesel. Biodiesel memiliki beberapa parameter yang dijadikan standar mutu. Uji yang cukup mudah dan dapat dilakukan di laboratorium adalah penentuan densitas dan viskositas minyak.

Densitas rata-rata minyak adalah 861,85 kg/m³ sedangkan viskositasnya adalah 2,84 cSt. Densitas dan viskositas minyak tersebut telah sesuai dengan Standar Nasional Indonesia (SNI, 2006). Menurut SNI, densitas biodiesel adalah 850-890 kg/m³ sedangkan viskositas minyak

adalah 2,3-6,0 cSt. Meskipun demikian, perlu dilakukan pengolahan lebih lanjut dan uji yang lebih lengkap, agar minyak yang dihasilkan memenuhi syarat sebagai biodiesel.

KESIMPULAN

Dekomposisi tongkol jagung dalam etanol panas bertekanan pada suhu superkritik dengan katalis natrium karbonat dapat menghasilkan produk berupa minyak, arang, dan gas.

Minyak yang diperoleh berupa senyawa alkil ester, asam karboksilat dan turunannya, eter, asam amino, dan lain-lain. Jumlah senyawa alkil ester yang diperoleh adalah sebesar 93,86%, sehingga cukup berpotensi untuk menjadi biodiesel.

Suhu pemanasan dan konsentrasi solven yang menghasilkan jumlah minyak terbanyak diperoleh pada 260 °C dan 15%.

DAFTAR PUSTAKA

- Badan Pusat Statistik (BPS), 2012, "Berita Resmi Statistik", [www. dds. bps. go. id/ download file / IP Mei 2012.pdf](http://www.dds.bps.go.id/download/file/IP%20Mei%202012.pdf), Diakses tanggal 10 Desember 2012.
- Bank Pengetahuan Tanaman Pangan Indonesia (BPTPI), 2010, "Informasi Ringkas Bank Pengetahuan Tanaman Pangan Indonesia 2010", [www.pustaka.litbang. deptan.go.id/ bppi/lengkap/bpp10021.pdf](http://www.pustaka.litbang.deptan.go.id/bppi/lengkap/bpp10021.pdf), Diakses tanggal 10 Desember 2012.
- Beare, R. J., Dieffenbacher, A., and Holm, J.V., 2001, "Lexicon of lipid nutrition (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry* 73 (4), 685–744
- Brand, S., dan Kim, J., 2012, "Wood liquefaction in supercritical alcohol", *J. Chem. Eng.Korea*.
- Cheng, S., D'cruz I., Wang M., Leitch M., dan Xu C., 2010, "Highly Efficient Liquefaction of Woody Biomass in Hot-Compressed Alcohol-Water Co-solvents", *J. Chem. Eng.Canada*, 24, 4659-4667, DOI:10.1021/ef901218w.
- Demirbas, A., 2010, "Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemical. Energy Conver. Manage., 42, 1357 – 1378.
- Hermiati, E., Mangunwidjaja, D., Sunarti, T. C., Suparno, O., dan Prasetya B., 2010, "Pemanfaatan Biomassa Lignoselulosa Ampas Tebu Untuk Produksi Bioetanol", *Jurnal Litbang Pertanian*, 29(4).
- Lachke, A., 2002, "Biofuel from D-xylose the Second Most Abundant Sugar", *Resonance* 2002, 50-58
- Liu, H., Xie, X., Feng, B., and Sun, R., 2011, "Effect of Catalysts on 5-lump Distribution of Cornstalk Liquefaction in Sub-Critical Ethanol", *Bioresources* 6(3), 2592-2604
- Pei, X., Yuan, X., Zeng, G., Huang, H., Wang, J., Li, H., dan Zhu, H., 2011, "Co-liquefaction of microalgae and synthetic polymer mixture in sub- and supercritical ethanol", *J. Fuel Processing Technology* 93 (2012) 35–44.
- Richana, N., Lestina, P., Irawadi, T.T., 2004, "Karakterisasi Lignoselulosa: Xylan dari Limbah Tanaman Pangan dan Pemanfaatannya untuk Pertumbuhan Bakteri RXA III-5 penghasil xilanase", *Jurnal Penelitian Pertanian*, 23, 171-176.
- Saka, S., Kusdiana, D., Minami, E., 2006, "Non-catalytic Biodiesel Production with Supercritical Methanol Technologies" *Journal Socio-Enviromental Energy Science*.
- Setiawan, D., Sahirman, dan Sudrajat, R., 2007, "Pembuatan Biodiesel dari Biji Nyamplung", *Jurnal Hasil Hutan*, 23 (4), 255-261
- Sembodo, B. S. T., dan Jumari, A., 2008, "Dekomposisi Jerami Secara Termokimia dalam Air Panas Bertekanan", *Ekuilibrum*, 7(1), 1-5
- Xu, C., and Etcheverry, T., 2008, "Hydro-liquefaction of woody biomass in Sub- and Supercritical ethanol with iron-based catalysts", Vol.87, 335-345.
- Yu, F., Ruan R., Chen P., Deng, S., Liu, Y., dan Lin, X., 2007, "Liquefaction of Corn Cobs with Supercritical Water Treatment", 175-180.
- Zubaidi, 2009, "Pencelupan Superkritik CO₂ Teknologi Baru Pencelupan Tanpa Air, Tanpa Zat Kimia dan Bebas Pencemaran", Balai Besar Tekstil, Bandung