

## DEKOMPOSISI TONGKOL JAGUNG SECARA TERMOKIMIA DALAM ETANOL PANAS BERTEKANAN

Bregas S. T. Sembodo\*, Diah Kartika Puspita Sari, Gemma Cintya Binajit

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret  
Jl. Ir. Sutami No. 36 A, Surakarta 57126 Telp/fax: 0271-632112

\*Email: bregas\_uns@yahoo.com

**Abstract:** Corn cobs can be converted into oil by thermochemical liquefaction in the hot compressed ethanol. The aim of this research was to find the optimal temperature which produces maximum yield of oil and the contained substances in the oil. A 100 ml cylindrical autoclave used in the experiment was loaded with 5 g of dry powdered corncob, 0.25 g of sodium carbonate and 65 ml of ethanol 96%. After nitrogen was blown into autoclave, it was heated in the tube furnace until the desired temperature and kept at this temperature for 75 minutes. The reaction temperature range in this research was 260 – 400 °C. The product was filtered and the filtrate was distilled to obtain oil, meanwhile the solid product was dried for 24 hours. The produced oil was extracted with *n*-hexane to remove glucose and then the compositions of oil was analyzed by GC-MS method. The results showed that the maximum yield was 16.78% at reaction temperature of 280 °C. The oil mostly contained esters from C-20 to lower. The main compound was ethyl oleate by 47.9% by weight.

**Keywords:** biomass, corn cobs, thermochemical liquefaction, ethanol

### PENDAHULUAN

Secara umum, biomassa dapat didefinisikan sebagai material hidrokarbon yang sebagian besar terdiri dari karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, dan sedikit sulfur yang berasal dari makhluk hidup. Sumber biomassa dapat berupa seras kayu, ampas tebu, residu pertanian dan industri, sampah kertas, buangan padat limbah rumah tangga, serbuk gergaji, rumput-rumputan, sampah dari proses produksi makanan, hewan, tumbuhan air, alga, dan sebagainya (Serdar, 2003). Biomassa dapat secara langsung atau tidak langsung dikonversi menjadi *biofuel* dalam bentuk padat, cair, dan gas (Boyle dkk., 2003).

Selama dua puluh tahun terakhir ini penggunaan biomassa yang mengandung lingselulosa sebagai sumber terbarukan dalam produksi *biofuel* telah menjadi perhatian yang serius disebabkan oleh kelangkaan bahan bakar fosil dan adanya isu pemanasan global (Ragaukas dkk., 2006). Teknologi berbasis biomassa banyak menarik perhatian karena dapat mengurangi emisi CO<sub>2</sub>. Selain itu, biomassa yang diproses melalui konversi termal dapat menghasilkan bahan bakar dengan nilai kalor yang lebih tinggi (Strezov dkk., 2003).

Biomassa dapat dikonversi menjadi berbagai jenis bahan bakar dengan proses konversi termokimia. Proses tersebut terdiri dari gasifikasi, pirolisis, dan pencairan secara termokimia. Untuk mengolah limbah biomassa yang biasanya memiliki kadar air relatif tinggi,

metode pirolisis dan gasifikasi membutuhkan energi tambahan untuk menguapkan air yang terkandung, sehingga total efisiensi energinya menjadi rendah. Pada proses gasifikasi dan pirolisis sebagian besar produk cair yang berupa minyak juga ikut terdegradasi, padahal minyak ini cukup potensial untuk dijadikan bahan bakar atau diolah lebih lanjut menjadi berbagai produk sesuai komposisinya (Sembodo dan Jumari, 2008).

Metode konversi biomassa yang dipilih dalam penelitian ini adalah pencairan secara termokimia dalam etanol panas bertekanan (*hot compressed ethanol*). Pemilihan etanol sebagai pelarut disebabkan, dari semua pelarut organik, etanol merupakan salah satu pelarut yang bukan hanya efektif, namun juga merupakan sumber energi terbarukan yang dapat dihasilkan dari biomassa (Cemek dan Kucuk, 2001).

Melalui metode ini etanol dapat mencapai keadaan superkritik. Keadaan superkritik dapat meningkatkan oligomer lignin dan mereduksi arang dan gas-gas atau kokas (Tang dkk., 2009), sehingga dimungkinkan terjadi degradasi lingselulosa yang cukup baik dibandingkan apabila menggunakan pelarut lain dan dilakukan pada tekanan atmosferik. Selain itu, etanol subkritik dan superkritik juga digunakan sebagai media reaksi pada proses hidrolisis biomassa yang berupa kayu (Xu and Etcheverry, 2008).

Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan suhu konversi tongkol jagung secara termokimia dalam etanol panas bertekanan yang menghasilkan jumlah minyak maksimum. Selain itu juga akan dicari komposisi senyawa kimia yang terkandung dalam minyak yang dihasilkan. Dengan mengetahui komposisi senyawa kimia yang terkandung dalam produk minyak tersebut, akan dapat diketahui pemanfaatan dan metode pemisahan zat-zat tertentu yang terkandung di dalamnya.

Sumber terbaharukan yang juga dikenal sebagai biomassa merupakan material organik yang berasal dari sumber biologis (Brown, 2003). Komponen dari biomassa sendiri sebagian besar terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Persentase dari ketiga unsur tersebut adalah selulosa 40-45% (untuk tumbuhan kasar dan halus), lignin 25-35% (untuk tumbuhan halus) dan 17-25% (untuk tumbuhan kasar), hemiselulosa 20% (untuk tumbuhan halus) dan 17-25% (untuk tumbuhan kasar) (Hornell, 2001).

Minami dan Saka (2004) melakukan percobaan menggunakan *Japanese beech* (*Fagus crenata* Blume) sebagai biomassa dengan metode konversi kimia dalam metanol superkritik pada berbagai konsentrasi. Dari percobaan tersebut didapatkan bahwa pada kadar air dalam metanol sebesar 10% akan menghasilkan *yield* minyak yang optimum. Sedangkan ketika kadar air dalam metanol sangat tinggi, *yield* minyak yang dihasilkan akan semakin rendah.

Yamazaki dkk. (2006) melakukan pencairan secara termokimia dengan biomassa yang sama menggunakan beberapa macam alkohol ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ) pada kondisi superkritik. Dari percobaan tersebut didapatkan bahwa pada suhu  $350^{\circ}C$ , lebih dari 90% biomassa terdekomposisi pada semua alkohol tersebut. Ketika pelarut yang digunakan adalah metanol dan etanol dibutuhkan waktu selama 30 menit untuk mendekomposisi biomassa sebesar 90%.

Menurut Minowa dkk. (1997), penggunaan katalis sodium karbonat sebanyak 5% berat selulosa pada pencairan biomassa dalam air panas bertekanan dapat mengoptimalkan jumlah produk minyak yang terbentuk serta menurunkan produk-produk berupa gas. Penggunaan katalis berupa garam alkali (seperti  $Na_2CO_3$ ) telah banyak diteliti dan mampu menghasilkan produk dekomposisi berupa minyak yang lebih banyak (Ogi dkk., 1990; Miller dkk., 1999).

Dari semua pelarut organik, etanol adalah yang paling menjanjikan pada proses pencairan biomassa. Selain efektif, etanol juga merupakan

sumber energi terbarukan yang dapat diperoleh dari biomassa (Cemek dan Kucuk, 2001; Paulo dkk., 1986).

Jenis limbah biomassa di Indonesia tentu berbeda dengan bahan-bahan yang telah diteliti oleh para peneliti tersebut. Apalagi kebanyakan peneliti masih memfokuskan pada degradasi selulosa murni. Untuk itu penelitian yang akan direncanakan ini difokuskan pada pencairan limbah biomassa berselulosa yang banyak terdapat di Indonesia yaitu tongkol jagung, untuk menghasilkan produk yang berupa minyak.

Tongkol jagung merupakan limbah pertanian yang memiliki kandungan selulosa yang cukup besar seperti yang terlihat pada tabel 1 berikut.

Tabel 1. Persentase Komponen Kimia Berbagai Biomassa

Jenis Limbah	Selulosa (%)	Hemi-selulosa (%)	Lignin (%)
Batang kayu daun lebar	40 – 55	24 – 40	18 – 25
Batang kayu daun jarum	45 – 50	25 – 35	25 – 35
Tongkol jagung	45	35	15
Kulit kacang	25 – 30	25 – 30	30 – 40
Jerami gandum	30	50	15
Daun	15 – 20	80 – 85	0

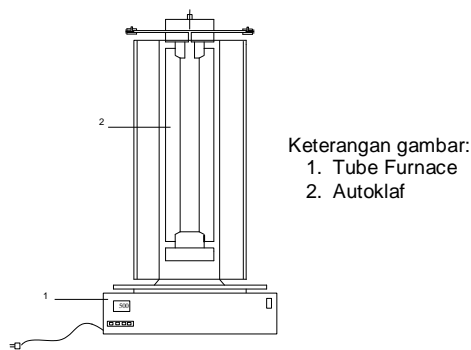
Sumber: (Reshamwala dkk., 1995; Cheung and Anderson, 1997; Boopathy, 1998; Dewes and Hunsche, 1998 dalam Hermiati dkk., 2010)

Dengan kandungan selulosa yang cukup besar, tongkol jagung ini dapat didegradasi menjadi minyak dan produk-produk lain seperti yang telah dilakukan peneliti-peneliti terhadap biomassa lainnya.

## METODE PENELITIAN

Bahan baku utama berupa tongkol jagung, yang sebelumnya telah dikeringkan dalam oven pada suhu  $105^{\circ}C$  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 96% 65 ml. Persentase air dalam etanol (v/v) [air/(air+etanol)] sebesar 10%. Kemudian gas nitrogen dihembuskan ke dalam autoklaf untuk mengusir udara dalam autoklaf. Setelah itu autoklaf dipanaskan dengan *tube furnace*. Suhu autoklaf diatur pada berbagai variasi suhu antara  $260^{\circ}C$  -  $400^{\circ}C$  dengan rentang  $20^{\circ}C$ . Setelah mencapai suhu yang diinginkan, pemanasan

dipertahankan selama 75 menit. Tekanan autoklaf tidak ditetapkan, karena akan mengikuti besarnya variabel suhu. Rangkaian alat percobaan dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Gambar Rangkaian Alat Percobaan

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.

Fase cairnya didistilasi sampai suhu 80°C. Distilat dan residu masing-masing ditimbang. Residu yang diperoleh merupakan minyak (*bio-oil*) yang diinginkan. Minyak yang diperoleh diekstraksi dengan menggunakan pelarut n-heksana untuk menghilangkan kandungan glukosa di dalamnya. Setelah diekstraksi, minyak tersebut dianalisis komposisinya menggunakan metode GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrophotometry*).

### HASIL DAN PEMBAHASAN

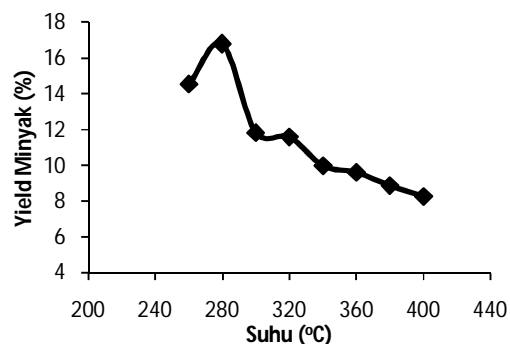
Data hasil percobaan dekomposisi tongkol jagung ditunjukkan pada Tabel 2. Berdasarkan data hasil percobaan dengan variabel waktu pemanasan dapat diperoleh grafik hubungan antara suhu dengan *yield* minyak, *yield* residu padat dan *yield* gas yang terbentuk seperti terlihat pada Gambar 2.

Berdasarkan gambar 2, *yield* minyak maksimum diperoleh pada suhu pemanasan 280°C. Sedangkan pada suhu di atas 280°C, *yield* minyak akan mengalami penurunan. karena minyak yang dihasilkan terdekomposisi

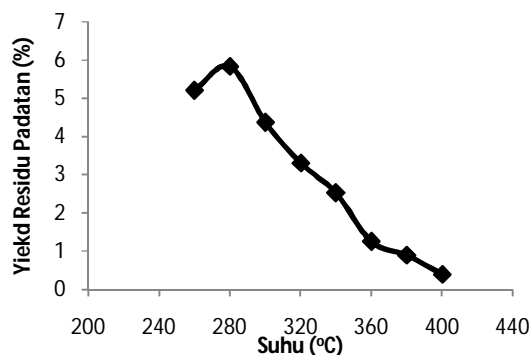
lebih lanjut membentuk gas dan arang. Jadi suhu optimum pembentukan minyak adalah 280°C.

Tabel 2. Data Hasil Percobaan untuk Berat Minyak dan Residu Padat pada Variasi Suhu

Suhu (°C)	Berat Minyak (gram)	Berat Residu Padat (gram)	Minyak (% Berat)	Residu Padat (% Berat)
260	8,364	2,993	14,55	5,21
280	9,648	3,354	16,78	5,83
300	6,804	2,511	11,84	4,37
320	6,657	1,899	11,58	3,30
340	5,737	1,454	9,98	2,53
360	5,525	0,725	9,61	1,26
380	5,104	0,512	8,88	0,89
400	4,752	0,227	8,27	0,39



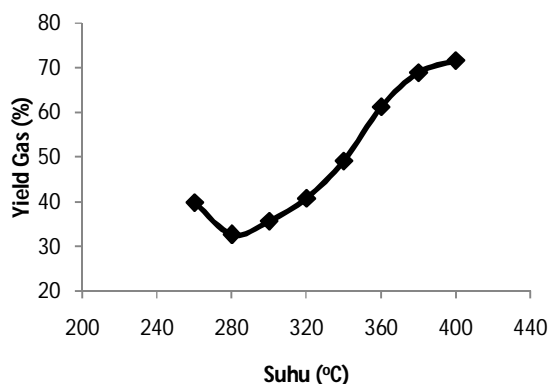
Gambar 2. Grafik Hubungan antara Suhu dengan Yield Minyak



Gambar 3. Grafik Hubungan antara Suhu dengan Yield Residu Padat

Berdasarkan gambar 3, Di atas 280°C *yield* residu padatan mengalami penurunan jika suhu pemanasan meningkat. Hal ini disebabkan seiring dengan meningkatnya suhu, biomassa akan terdekomposisi menjadi minyak, arang, dan gas. Pada pemanasan di atas suhu 280°C,

produk gas yang dihasilkan dari dekomposisi tersebut akan semakin banyak (gambar 4) sehingga *yield* residu padat semakin menurun.



Gambar 4. Grafik Hubungan antara Suhu dengan Yield Gas

Dengan analisa GC-MS diperoleh berbagai senyawa yang terdapat dalam minyak dengan % berat yang berbeda-beda. Dalam tabel 2 hanya ditampilkan senyawa yang cukup dominan.

Komponen terbesar yang terkandung dalam minyak adalah *ethyl oleate*. *Ethyl oleate* merupakan ester yang terbentuk dari reaksi kondensasi dari asam oleat dan etanol. Senyawa ini berwujud cairan dengan warna bening sampai kuning cerah (Dan dkk., 1997).

*Ethyl oleate* dapat digunakan sebagai *solvent* di bidang farmasi, persiapan pembuatan obat yang melibatkan senyawa *lipophilic* seperti steroid. Senyawa ini juga berguna sebagai pelumas dan *plasticizer* (Ory dkk., 1983).

Asam palmitat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$ ) merupakan salah satu asam lemak jenuh yang dapat ditemukan di berbagai jenis hewan dan tumbuhan. Asam palmitat banyak digunakan dalam industri deterjen dan kosmetik. Dalam industri deterjen, asam palmitat digunakan sebagai surfaktan untuk menghasilkan ester lemak. Sedangkan dalam industri kosmetik, asam palmitat ini digunakan dalam formulasi kosmetik. Selain itu, dalam industri yang mengembangkan energi terbarukan, asam palmitat dalam bentuk *methyl palmitate* digunakan dalam proses pemurnian dan pencampuran biodiesel (Beare-Rogers dkk., 2001).

Hasil analisis GC-MS (Tabel 2) menunjukkan bahwa komponen senyawa dalam minyak yang berupa etil ester, seperti *ethyl oleate*, *ethyl palmitate*, dan *ethyl stearate*, adalah senyawa-senyawa komponen biodiesel (Knothe, 2008). Dengan demikian, minyak hasil dekomposisi tongkol jagung dengan proses termokimia dalam

etanol panas bertekanan memungkinkan untuk dijadikan biodiesel.

Tabel 2. Hasil analisis minyak dengan GC-MS

Nama Senyawa	% berat komposisi
<i>Ethyl Oleate</i>	47,99
<i>Palmitic Acid</i>	12,18
<i>Ethyl Palmitate</i>	10,68
<i>Myristic acid</i>	4,74
<i>Ethyl Stearate</i>	3,19
<i>2-Pyridone</i>	2,60
<i>Vinyl Phenyl Ether</i>	2,27
<i>Ethyl 3-(4-Hydroxyphenyl)-Propenoate</i>	1,81
<i>Glutamic Acid</i>	1,61
<i>Acetovanillone</i>	1,57
<i>3,4,5-Trimethoxybenzaldehyde</i>	1,55
<i>Trans-isodellapiole</i>	1,42
<i>2,6-Dimethoxyphenol</i>	1,22
<i>Ethyl Heptadecanoate</i>	1,20
<i>Ethyl Myristate</i>	1,14
<i>Di-(9-Octadecenoyl)-Glycerol</i>	1,02
<i>Lain-Lain</i>	2,85

## KESIMPULAN

Dekomposisi tongkol jagung dalam etanol panas bertekanan dengan katalis natrium karbonat dapat menghasilkan produk berupa minyak, arang, dan gas. Minyak yang diperoleh berupa senyawa hidrokarbon golongan senyawa aromatik, alkana, dan asam karboksilat dengan rantai karbon C-20 kebawah. Komponen terbesar adalah *ethyl oleate* sebanyak 47,99%. Suhu pemanasan optimum diperoleh pada 280°C

## DAFTAR PUSTAKA

- Beare-Rogers, J., Dieffenbacher, A., Holm, J.V., 2001, "Lexicon of lipid nutrition (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry* 73 (4): 685-744, doi: 10.1351/pac200173040685
- Boyle, G., 2003, "Renewable Energy", Oxford University Press, Oxford.
- Brown, R. C., 2003, "Biorenewable Resources : Engineering New Products From Agriculture", A Blackwell Company, Iowa State Press.
- Cemek, M. and Kucuk, M. M., 2001, "Liquid Products From Verbascum Stalk By Supercritical Fluid Extraction", *Energy Conver. Manage.*, 42: 125-130. DOI: 10.1016/S0196-8904(00)00049-2

- Chandel, A. K., Chan, E. S., Rudravaram, R., Narasu, M. L., Rao, L. V. and Ravindra, P., 2007, "Economics And Environmental Impact Of Bioethanol Production Technologies : An Appraisal", *Biotechnology and Molecular Biology Review* Vol. 2 (1), 14-32.
- Dan, L., Laposata, M., 1997, "Ethyl palmitate and ethyl oleate are the predominant fatty acid ethyl esters in the blood after ethanol ingestion and their synthesis is differentially influenced by the extracellular concentrations of their corresponding fatty acids", *Alcohol. Clin. Exp. Res.* 21 (2): 286-92.
- 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).
- Hornell, C., 2001, "Thermochemical and Catalytic Upgrading in a Fuel Context: Peat, Biomass, and Alkenes", *Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology*, Stockholm.
- Knothe, G., "Designer Biodiesel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties", *Energy Fuels* 2008, 22, 1358-1364.
- Miller, J.E., Evans, L., Littlewolf A. and Trudell D.E., 1999, "Batch Microreactor Studies of Lignin And Lignin Model Compound Depolymerization By Bases In Alcohol Solvents", *Fuel*, 78: 1363-1366. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00072-1
- Minami, E. and Saka, S., 2004, "Decomposition Behavior of Woody Biomass In Water-Added Supercritical Methanol", *J Wood Sci.*
- Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T., and Varhegyi, G., 1998, "Decomposition of Cellulose and Glucose in Hot-Compressed Water under Catalyst-Free Conditions", *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 131-134
- Ogi, T., S.Y. Yokoyama, T. Minowa and Y. Dote., 1990, "Role of Butanol Solvent Indirect Liquefaction of Wood", *Sekiyu Gakkaishi*, 33: 383-389.
- Ory, S.J., Hammond, C. B., Yancy, S. G., Hendren, R. W., Pitt, C. G., 1983, "The effect of a biodegradable contraceptive capsule (Capronor) containing levonorgestrel on gonadotropin, estrogen, and progesterone levels", *Am. J. Obstet. Gynecol.* 145 (5): 600-5.
- Paulo, E.A., E.D. Sergio, J.N. Heinz and B.O. Ricardo, 1986, "Catalytic Wood Liquefaction Using A Hydrogen Donor Solvent", *Can. J. Chem. Eng.*, 64: 775-780. DOI: 10.1002/cjce.5450640509
- Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., Frederick, W. J. Jr., Hallett, J. P., Leak, D. J., Liotta, C. L., Mielenz, J. R., Murphy, R., Templer, R. and Tschaplinski, T., 2006, "The Path Forward for Biofuels and Biomaterials", *Science* 311: 484-489.
- Sembodo, B. S., dan Jumari, A., 2008, "Dekomposisi Jerami Secara Termokimia dalam Air Panas Bertekanan", *EKUILIBRIUM*, 7 (1), 1-5.
- Serdar, Y., 2003, "Pyrolysis Of Biomass To Produce Fuels and Chemical Feedstocks".
- Strezov, V., Lucas, J. A., and Strezov, L., 2003, *J. Therm. Anal. Cal.*, 72, 909.
- Tang, Z., Q. Lu, Y. Zhang, X.F. Zhu and Q.X. Guo., 2009, "One Step Bio-Oil Upgrading Through Hydrotreatment, Esterification And Cracking", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48: 6923-6929. DOI: 10.1021/ie900108d
- Xu, C.B. and T. Etcheverry, 2008, "Hydro-Liquefaction Of Woody Biomass In Sub-And Super-Critical Ethanol With Iron-Based Catalysts", *Fuel*, 87: 335-545, DOI:10.1016/j.fuel.2007.05.013
- Yamazaki, J., Minami, E. and Saka, S., 2006, "Liquefaction Of Beech Wood In Various Supercritical Alcohols", *J Wood Sci* 52:527-532.