PEMANFAATAN *SLUDGE* INSTALASI PENGOLAHAN AIR LIMBAH INDUSTRI PULP DAN KERTAS SEBAGAI BAHAN BAKU BIOETANOL

Rina S. Soetopo *, Sri Purwati, Yusup Setiawan, Susi Sugesty
Balai Besar Pulp dan Kertas, Jl. Raya Dayeuhkolot No. 132 Bandung
* rnsusilowati@yahoo.com

Diterima : 27 September 2012, Revisi akhir : 24 Desember 2012

UTILIZATION OF SLUDGE FROM WASTEWATER TREATMENT PLANT OF PULP AND PAPER INDUSTRY AS BIOETHANOL RAW MATERIAL

ABSTRACT

*Investigation on utilization of sludge waste from Wastewater Treatment Plant (WWTP) of pulp and paper mill for bioethanol feedstock in a batch system at laboratory scale has been carried out. Experiments were conducted in three phases, namely the hydrolysis process; the fermentation process by *Saccharomyces cerevisiae* and the simultaneous saccharification-fermentation experiments. Ethanol concentration produced was tested by the HPLC method. Results show that t primary sludge from paper mills made from virgin pulp (sludge A) and primary sludge from pulp and paper made from raw wood (sludge B) at a 2% total solids having potential as raw material for bioethanol. The optimum conditions of the hydrolysis process of sludge A and sludge B is obtained from the sludge solids content of 6%, with the addition of cellulase of 9 FPU/g cellulose and beta-glucosidase of 6.7 IU/FPU for the incubation time of 48 hours producing the reducing sugar content of 31.3% and 36.2% with the hydrolysis efficiency of 64% and 71% respectively. On the SSF process conditions at pH of 4.5, temperature of 28°C for 96 hours, the sludge substrate A can produce ethanol with the concentration of 3.45% and the process efficiency of 72.5% and the sludge substrate B can produce ethanol with the concentration of 2.89% and the process efficiency of 60.8%.*

*Keywords: bioethanol, cellulase, hydrolysis, fermentation, *Saccharomyces cerevisiae*, sludge*

ABSTRAK

Penelitian pemanfaatan *sludge* Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) industri pulp dan kertas untuk bahan baku bioetanol dengan sistem *batch* pada skala laboratorium telah dilakukan. Percobaan dilakukan dalam tiga tahapan yaitu –proses hidrolisis dengan enzim; proses fermentasi dengan *Saccharomyces cerevisiae* dan proses sakarifikasi-fermentasi serentak (SFS) pada satu reaktor. Kadar etanol yang dihasilkan diuji dengan metode HPLC. Hasil percobaan menunjukkan bahwa dari 4 jenis *sludge* yang diteliti, *sludge* primer dari pabrik kertas berbahan baku *virgin pulp* (*sludge* A) dan dari pabrik pulp dan kertas berbahan baku kayu (*sludge* B) berpotensi sebagai bahan baku bioetanol. Kondisi optimum percobaan proses hidrolisis *sludge* A dan *sludge* B diperoleh dari perlakuan dengan kadar padatan 6%, dosis selulase 9 FPU/g selulosa; dosis beta glukosidase 6,7 IU/FPU dengan lama inkubasi 48 jam, masing-masing menghasilkan kadar gula pereduksi sebesar 31,3% dan 36,2% dengan efisiensi hidrolisis 64% dan 71%. Pada percobaan SFS dengan kondisi proses pH 4,5 pada suhu 28°C selama 96 jam, substrat *sludge* A dapat menghasilkan etanol sebesar 3,45% dengan efisiensi proses 72,5% dan substrat *sludge* B dapat menghasilkan etanol sebesar 2,89% dengan efisiensi proses 60,8%.

Kata kunci: bioetanol, selulase, hidrolisis, fermentasi, *Saccharomyces cerevisiae*, *sludge*

PENDAHULUAN

Industri pulp dan kertas dikelompokkan menjadi industri pulp dan kertas terpadu dan *non* terpadu sebagai industri pulp atau industri kertas saja. Industri pulp dan kertas terpadu menggunakan bahan baku kayu, sedangkan—industri kertas menggunakan bahan baku *virgin* pulp atau bahan baku kertas bekas. Dari proses produksinya dihasilkan limbah lumpur (*sludge*) yang cukup besar, terutama dari Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL). Jumlah produksi *sludge* IPAL tersebut sangat besar berkisar antara 2-10% (kadar air 70%) dari kapasitas produksinya (Purwati dkk., 2006). *Sludge* IPAL dari industri pulp dan kertas, umumnya terdiri dari *sludge* primer yang berasal dari IPAL sistem fisika-kimia berupa serat halus dan *sludge* sekunder yang berasal dari IPAL sistem biologi berupa biomassa mikroba.

Berdasarkan komponennya, *sludge* primer banyak mengandung bahan organik terutama selulosa. Achira dkk. (2009) menjelaskan bahwa komposisi *sludge* primer IPAL dari industri pulp dan kertas terdiri dari selulosa 21,1%, hemiselulosa 4,1%, lignin 13% dan abu 46,5%. Sedangkan menurut Harmsen dkk. (2010), dan Petrova dan Ivanova (2010), komposisi *sludge* IPAL dari industri pulp dan kertas mengandung selulosa sekitar 8-15%. Zhiliang dan Lynd (2007) juga menjelaskan bahwa sebagian besar *sludge* IPAL industri pulp dan kertas mengandung glukosa 54-55%, xilan 9,0% dan manan 2%.

Pemanfaatan biomassa selulosa sebagai sumber alternatif bahan baku bioetanol generasi kedua sudah mulai banyak dilakukan. Biomassa selulosa dari *sludge* IPAL industri pulp dan kertas dapat dimanfaatkan untuk memproduksi bioetanol dengan proses sakarifikasi-fermentasi (Hu dkk., 2008), dan dengan proses hidrolisis-fermentasi (Knutson dkk., 2007). Selulosa bagas dapat dimanfaatkan untuk produksi etanol melalui proses Sakarifikasi Fermentasi Serentak (SFS) dengan enzim xilanase dan ragi *Saccharomyces cerevisiae* (Samsuri, 2007). Pada 11 industri pulp dan kertas di Amerika dengan kapasitas produksi 325-2740 ton/hari yang menghasilkan *sludge* IPAL sekitar 9-170 ton/hari dapat menghasilkan etanol sebesar 0,1-3,2 juta galon per tahun atau 80% dari perhitungan secara teoritis (Kerstetter dkk., 1997).

Pada umumnya, bioetanol diproduksi dengan cara fermentasi gula menggunakan bantuan aktivitas mikroorganisme. Bagi bahan baku organik kompleks seperti selulosa, hemiselulosa,

dan organik kompleks lainnya perlu dihidrolisis lebih dahulu secara kimia ataupun enzimatik. Teknologi proses hidrolisis secara kimia pada dasarnya kurang ramah lingkungan, sehingga proses hidrolisis banyak dikembangkan dengan menggunakan enzim xilanase dan selulase masing-masing merupakan enzim hidrolisis hemiselulosa dan selulosa menjadi xilosa dan glukosa yang merupakan bahan baku etanol (Samsuri dkk., 2007).

Atas dasar komponen selulosa dalam *sludge* IPAL yang masih cukup tinggi, maka *sludge* IPAL industri pulp dan kertas memiliki potensi untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku bioetanol yang memiliki nilai ekonomi tinggi, juga merupakan salah satu alternatif dalam mengatasi masalah lingkungan. Hambatan pemanfaatan *sludge* IPAL industri pulp dan kertas sebagai bioetanol adalah kompleksnya komponen organik yang terkandung dalam *sludge*, sehingga perlu dilakukan proses hidrolisis secara efektif. Selain itu, ketersediaan *sludge* IPAL di industri umumnya terdiri dari gabungan *sludge* primer dan sekunder, sehingga perlu dikaji pula pengaruh *sludge* gabungan tersebut terhadap proses konversi *sludge* menjadi bioetanol.

Sehubungan dengan uraian di atas, penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui potensi limbah *sludge* industri pulp dan kertas sebagai bahan baku bioetanol dan artikel ini berisi hasil penelitian pemanfaatan *sludge* IPAL industri pulp dan kertas sebagai bahan baku bioetanol.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah empat jenis *sludge* IPAL yang diperoleh dari 4 industri pulp dan kertas yang berbeda bahan baku yang digunakan, yaitu (1) *sludge* A berupa *sludge* primer dari industri kertas dengan bahan baku *virgin* pulp; (2) *sludge* B berupa *sludge* primer dari industri pulp dan kertas terpadu dengan bahan baku kayu; (3) *sludge* C berupa *sludge* primer dari industri kertas dengan bahan baku kertas bekas; (4) *sludge* D berupa *sludge* campuran primer dan sekunder dari industri pulp dan kertas terpadu dengan bahan baku kayu. -

Sludge primer diambil dari *outlet clarifier* primer dan *sludge* campuran primer dan sekunder diambil dari keluaran mesin *press sludge* pada

sistem Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) dari setiap industri. Penyimpanan sampel dilakukan dalam *cold storage* 4°C. Enzim yang digunakan pada penelitian ini adalah selulase yang memiliki aktivitas 6 FPU/mL dan beta glukosidase yang memiliki aktivitas 10 unit/mL. Sebagai pengkondisi pH pada proses hidrolisis digunakan larutan penyangga fosfat, sedangkan ragi untuk fermentasi alkohol menggunakan *S. cerevisiae*.

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian dengan percobaan sistem *batch* ini adalah peralatan gelas untuk percobaan hidrolisis enzimatis dan fermentasi, inkubator goyang, *autoclave*, pH meter, *magnetic stirrer*, oven dan rangkaian alat distilasi, *laminar air flow*, *cold storage*, dan termometer. Peralatan yang digunakan untuk pengujian antara lain spektrofotometer dengan panjang gelombang 620 nm untuk uji gula pereduksi; AAS flame untuk uji beberapa logam berat dalam *sludge* yang terdiri dari timbal (Pb) 283,3 nm, kadmium (Cd) 228,8 nm, tembaga (Cu) 324,7 nm, nikel (Ni) 232,0 nm, seng (Zn) 213,9 nm; kromium (Cr) 357,9 nm; dan kobalt (Co) 240,7 nm; HPLC untuk analisis bioetanol dengan kondisi sebagai berikut: fase gerak H_2SO_4 0,008N; kolom aminex® HPX-87H, 300mm x 7,8 mm; *refractive index detector*; *flow rate* 1 mL/menit; volume injeksi 20 µL; suhu kolom 35°C; dan *back pressure* 1553 psi.

METODOLOGI PENELITIAN

Karakterisasi *Sludge* IPAL

Terhadap *sludge* dari masing-masing industri dilakukan karakterisasi yang meliputi beberapa parameter yang berhubungan dengan potensi sebagai bahan baku bioetanol antara lain: kadar abu, lignin, holoselulosa, dan ekstraktif serta beberapa parameter logam berat yang meliputi timbal (Pb), kadmium (Cd), tembaga (Cu), nikel (Ni), seng (Zn), kromium (Cr), dan kobalt (Co), yang pengujiannya menggunakan metode SNI tahun 2009.

Tahapan Percobaan

Secara garis besar, percobaan dilakukan dalam 3 tahap, yaitu (1) uji potensi *sludge* sebagai bahan baku etanol; (2) penentuan kondisi optimum proses hidrolisis *sludge* dan proses fermentasi gula sakarifikasi; (3) proses sakarifikasi-fermentasi serentak pada kondisi optimum.

Uji potensi dilakukan dengan cara melakukan hidrolisis enzimatis terhadap 4 jenis *sludge* pada kadar padatan 2% dalam Erlenmeyer 250 mL. Enzim yang digunakan adalah selulase dengan dosis 11 FPU/g selulosa, pH diatur pada kisaran 5,5 dengan penyangga fosfat. Uji ini dilakukan secara aseptik dalam inkubator goyang pada suhu 50°C selama 96 jam. Masing-masing uji dilakukan 3 replikasi dengan parameter pengamatan adalah gula pereduksi yang dianalisis dengan metode Somogyi Nelson menggunakan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 620 nm (Lucy dan Nora, 2011). *Sludge* yang memberikan konsentrasi gula pereduksi tertinggi dengan efisiensi proses lebih besar dari 70% dianggap memiliki potensi untuk digunakan sebagai bahan baku etanol. Penentuan kondisi optimum hidrolisis selulosa dalam *sludge* dilakukan hanya terhadap satu *sludge* yang memiliki efisiensi sakarifikasi lebih besar dari 70% pada uji potensi di atas. Proses hidrolisis dilakukan dengan rancangan percobaan Rancangan Acak Lengkap (RAL) dengan 2 faktor perlakuan, yaitu :

1. Kadar padatan *sludge*, per dasar kering: 2%, 4%, 6%, 8%, dan 10% (kisaran *dewatering sludge*)
2. Dosis selulase (FPU per g selulosa): 5, 7, 9, 18, dan 27

Beta glukosidase ditambahkan sebanyak 6,7 IU/FPU terhadap semua perlakuan. Kondisi percobaan ditentukan berdasarkan kondisi optimum aktivitas selulase yaitu suhu 50°C; pH 5,5; dan kecepatan pengadukan 110 rpm. Parameter pengamatan adalah konsentrasi gula pereduksi. Efisiensi hidrolisis dihitung dengan menggunakan persamaan 1 (Vertès dkk., 2010).

Percobaan penentuan kondisi optimum proses fermentasi hanya dilakukan terhadap cairan hasil proses hidrolisis *sludge* yang memiliki kadar gula

$$\text{Efisiensi Hidrolisis (\%)} = \frac{\text{Glukosa yang Dihasilkan (g)}}{1,11 \times \text{Selulosa (g)}} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

pereduksi tertinggi dengan menggunakan labu Erlenmeyer 250 mL. Cairan tersebut ditambah 12,5% (v/v) medium nutrisi yang komposisinya terdiri dari 0,5 g/L $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$; 0,025g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; dan 1 g/L ekstrak ragi. Semua medium disterilisasi pada suhu 121°C selama 30 menit pada *autoclave*. Fermentasi dilakukan dengan menambahkan ragi *S. cerevisiae* yang telah diaklimatisasi terhadap gula hasil hidrolisis selulosa dalam *sludge* pada suhu 28°C. Percobaan dilakukan dengan 2 faktor perlakuan, yaitu pH (4,5; 5,0; 5,5; 6,0) dan lama inkubasi (24; 48; 72; 96; 120 jam) dengan penambahan inokulum ragi *S. cerevisiae* sebanyak 10% (v/v) dengan jumlah sel $10^6/\text{mL}$. Parameter pengamatan dilakukan terhadap kadar etanol yang dianalisis dengan HPLC. Setelah diperoleh kondisi optimum proses hidrolisis dan proses fermentasi, kemudian dilakukan fermentasi serentak pada satu reaktor.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik *Sludge* IPAL

Sludge industri pulp dan kertas yang digunakan untuk penelitian ini diutamakan dari *sludge* primer yang sebagian besar kandungan dari *sludge* tersebut merupakan senyawa organik selulosa. Kadar senyawa organik dalam *sludge* sangat bervariasi. Hal ini dapat dilihat dari hasil analisis kadar abu yang berkisar antara 3,10-39,63%. *Sludge* yang digunakan tersebut adalah limbah serat yang dihasilkan dari pemisahan serat selulosa yang lolos dari pencucian pulp, mesin kertas, *reject* proses penyediaan stok, unit pemulihan serat, dan hasil akhir pengolahan IPAL. Komponen *sludge* tersebut selain bahan serat, juga berupa bahan pengisi dan pengotor lainnya. *Sludge* tersebut baik jumlah maupun karakteristiknya sangat bervariasi tergantung dari bahan baku, proses pembuatan, dan produk yang dihasilkan.

Hasil analisis menunjukkan bahwa komponen *sludge* yang berasal dari IPAL industri pulp dan kertas terpadu terdiri dari lignin dengan kadar berkisar antara 3,24-4,27% dan holoselulosa sekitar 48,99-93,26%. Kandungan holoselulosa merupakan polisakarida yang terdiri dari selulosa dan hemiselulosa. Kandungan hemiselulosa yang berupa pentosan sekitar 4,25-16,32%. Pada umumnya industri pulp di Indonesia menggunakan bahan baku kayudaun. Pulp dari kayudaun mengandung hemiselulosa yang kandungan pentosannya lebih banyak daripada heksosannya sehingga penentuan hemiselulosa berupa pentosan. Komponen-komponen *sludge* tersebut merupakan senyawa lignoselulosa yang berasal dari kayu sebagai bahan baku industri pulp dan kertas.

Berdasarkan data karakteristik *sludge* pada Tabel 1, menunjukkan bahwa *sludge* IPAL ini masih memiliki selulosa yang cukup tinggi terlihat dari kandungan holoselulosanya. Kandungan selulosa yang tinggi merupakan sumber utama pembentuk glukosa sebagai bahan yang akan dikonversi menjadi etanol melalui proses hidrolisis-fermentasi. Sedangkan rendahnya kandungan lignin dalam *sludge* merupakan faktor penunjang dalam pembentukan glukosa. Lignin merupakan komponen *sludge* yang berpotensi sebagai inhibitor pada proses hidrolisis selulosa secara enzimatis. Keberadaan lignin dalam *sludge* dapat menghambat dalam proses degradasi selulosa dan hemiselulosa menjadi glukosa. Oleh karena itu, bahan baku untuk pembuatan bioetanol sebaiknya tidak mengandung lignin (Anindyawati, 2009).

Potensi *Sludge* Sebagai Bahan Baku Etanol

Hasil perhitungan efisiensi hidrolisis pada uji potensi *sludge* dapat dilihat pada Gambar 1. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa *sludge*

Tabel 1. Komposisi *Sludge* IPAL Industri Pulp dan Kertas

<i>Sludge</i>	Hasil Analisis				
	Abu, %	Lignin, %	Holoselulosa, %	Pentosan sbg Hemiselulosa, %	Ekstraktif Alkohol /Benzen, %
A	21,96	-	77,70	4,25	3,07
B	3,10	3,24	93,26	16,32	2,08
C	39,63	-	61,01	5,72	4,81
D	31,65	4,27	48,99	4,45	7,18

Gambar 1. Hasil Uji Potensi *Sludge* IPAL Industri Pulp dan Kertas

A dan *sludge* B memiliki efisiensi hidrolisis lebih besar dari 70%. *Sludge* A adalah *sludge* primer yang berasal dari pabrik kertas berbahan baku virgin pulp, sedangkan *sludge* B adalah *sludge* primer yang berasal dari pabrik pulp dan kertas berbahan baku kayu. Sejalan dengan karakteristik masing-masing *sludge*, menunjukkan bahwa *sludge* A dan *sludge* B memiliki potensi lebih baik dibandingkan *sludge* C dan *sludge* D. Kadar glukosa dari hasil hidrolisa pada *sludge* A dan B berkisar antara 10-20%, sedangkan *sludge* C dan D hanya sekitar 2-5% saja. Hal ini dikarenakan kadar selulosa yang terkandung dalam *sludge* A dan *sludge* B yang jauh lebih tinggi. Demikian pula dengan perhitungan efisiensi hidrolisis pada *sludge* A dan *sludge* B mencapai lebih besar dari 70%, yang jauh lebih tinggi dari *sludge* C dan *sludge* D yang lebih kecil dari 40%. Berdasarkan hasil uji potensi ini, maka untuk percobaan selanjutnya hanya menggunakan *sludge* A dan *sludge* B.

Ditinjau dari kadar gula pereduksi yang dihasilkan dari masing-masing perlakuan inkubasi, menunjukkan bahwa pada proses hidrolisis *sludge* A, lama inkubasi 48 jam, 72 jam, dan 96 jam cenderung tidak berbeda nyata yaitu pada kisaran 12,51-12,67 g/L, demikian pula halnya pada proses hidrolisis *sludge* B, perlakuan inkubasi sampai 96 jam menunjukkan kecenderungan yang tidak berbeda nyata, yaitu pada kisaran 17,05-19,04 g/L. Atas dasar hal tersebut, maka untuk percobaan proses hidrolisis *sludge* A dan *sludge* B selanjutnya dilakukan pada lama inkubasi 48 jam.

Hidrolisis Selulosa secara Enzimatis

Penentuan Kondisi Hidrolisis

Berdasarkan hasil uji potensi *sludge*, *sludge* A dan *sludge* B memiliki potensi sebagai bahan baku bioetanol. Selanjutnya, terhadap salah satu dari *sludge* tersebut dilakukan penentuan kondisi hidrolisis *sludge* yang diwakili oleh *sludge* A. Perlakuan percobaan telah dilakukan dengan variasi kadar padatan *sludge* A, yaitu antara 2% sampai 10% dengan penambahan selulase dan beta glukosidase. Hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 2.

Berdasarkan uji statistik univarian dengan program SPSS, menunjukkan bahwa variasi kadar padatan (TS) *sludge* A berpengaruh nyata terhadap kadar gula pereduksi sebagai produk hasil proses hidrolisis. Semakin tinggi kadar padatan *sludge* A dari 2% sampai 6% menghasilkan kadar gula pereduksi yang makin tinggi dengan kisaran rata-rata 9,3 g/L sampai 25,1 g/L (Gambar 2). Kondisi ini sejalan dengan jumlah selulosa yang dihidrolisis dalam *sludge* A yang makin besar sehingga gula pereduksi yang terbentuk makin besar pula. Namun, kadar gula pereduksi dari hasil hidrolisis *sludge* dengan kadar padatan 8% hingga 10% menunjukkan penurunan. Hal tersebut disebabkan oleh karena proses hidrolisis *sludge* dengan TS di atas 8%, tidak sesuai diperlakukan dengan metode *shaker* sebagai pengocokannya karena pencampuran antara *sludge* dengan enzim tidak dapat terjadi secara sempurna sehingga reaksi hidrolisis

Gambar 2. Hasil Percobaan Hidrolisis Enzimatis Sludge A

menjadi kurang efektif. Hal tersebut sejalan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Marquez dkk. (2008) yang menyatakan bahwa konsentrasi TS diatas 7,5% (w/v), tidak efektif digunakan sebagai bahan baku untuk proses hidrolisis enzimatis.

Berdasarkan perhitungan efisiensi hidrolisis, menunjukkan kecenderungan yang berbeda dari yang ditunjukkan oleh kadar gula pereduksi (Gambar 2). Perbedaan kadar padatan *sludge* A memberikan pengaruh berbeda nyata terhadap efisiensi hidrolisis, namun pada kadar TS *sludge* terendah (2%) memberikan efisiensi hidrolisis tertinggi dan cenderung menurun terhadap kadar TS lainnya yang lebih tinggi (4-8%). Keadaan ini menunjukkan kontradiksi antara perhitungan efisiensi dengan data analisis kadar gula pereduksi. Menurut Peng dan Chen (2011), hal ini dapat disebabkan oleh adanya penghambat dalam lumpur, adanya inaktivasi enzim dan terjadinya penurunan reaktivitas terhadap penambahan selulosa. Berdasarkan uji Duncan dari dua parameter pengamatan, yaitu kadar gula pereduksi dan efisiensi hidrolisis, maka kondisi *sludge* yang optimum diperoleh pada kondisi TS 8%. Sedangkan berdasarkan pertimbangan kondisi di lapangan, umumnya proses *dewatering sludge* primer di industri pulp dan kertas, kadar TS *sludge* 6% dapat dicapai tanpa penambahan bahan kimia.

Pada variasi dosis penambahan selulase pada proses hidrolisis menunjukkan kecenderungan bahwa dosis 5-9 FPU/(g selulosa) memberikan nilai peningkatan kadar gula pereduksi tertinggi

(Gambar 2), namun perhitungan secara statistik peningkatan tersebut tidak berbeda nyata. Berdasarkan hal tersebut, dosis selulase 7-9 FPU/(g selulosa) ditentukan sebagai kondisi optimum proses hidrolisis yang diaplikasikan pada percobaan selanjutnya, yaitu sakarifikasi fermentasi serentak.

Aplikasi Kondisi Optimum Hidrolisis

Kondisi optimum hidrolisis yang diperoleh diaplikasikan terhadap *sludge* yang berpotensi tinggi sebagai bahan baku bioetanol, yaitu *sludge* primer dari industri kertas berbahan baku pulp *virgin* (*sludge* A) dan *sludge* primer dari industri pulp dan kertas terpadu berbahan baku kayu (*sludge* B). Proses hidrolisis enzimatis terhadap kedua *sludge* tersebut dilakukan pada kondisi optimumnya, yaitu kadar padatan (TS) *sludge* 6%, dosis selulase 9 FPU/g selulosa dan beta glukosidase 6,7 IU/FPU dengan waktu inkubasi 48 jam. Tabel 3 menunjukkan bahwa kedua *sludge* A dan B cukup potensial untuk digunakan sebagai bahan baku bioetanol yaitu mencapai efisiensi lebih dari 60%. Dari masing-masing *sludge* dapat dihasilkan kadar gula pereduksi 31,3 g/L dan efisiensi hidrolisis 64% untuk *sludge* A, sedangkan *sludge* B menghasilkan kadar gula pereduksi 36,2 g/L dan efisiensi 71%. Efisiensi hidrolisis yang dicapai dalam penelitian ini menunjukkan kecenderungan yang relatif sama dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Peng (2011) dan Marquez dkk. (2008).

Tabel 3. Aplikasi Kondisi Optimum Proses Hidrolisis pada TS 6%

Jenis <i>Sludge</i>	Gula Pereduksi Rata-rata (g/L)	Efisiensi Hidrolisis (%)
<i>Sludge A</i>	31,3	64%
<i>Sludge B</i>	36,2	71%

Hasil penelitian Peng (2011) dengan menggunakan bahan baku *paper sludge* dengan konsentrasi 40,8 g/L ($\pm 4,1\%$) dengan waktu inkubasi 82,7 jam dan dosis selulase 18 FPU/g selulosa dapat mencapai tingkat hidrolisis 82,1%. Selain itu, hasil penelitian Marquez dkk. (2008) menjelaskan bahwa *recycle paper sludge* dengan total padatan 3% (lama hidrolisis: 72 jam dan 144 jam) dan 7,5% (lama hidrolisis: 120 jam) dengan suhu 35°C masing-masing dapat mencapai 100% dan 92%. Sebagai pembanding, pembuatan etanol dari bahan baku jagung telah dilakukan oleh Llyod dan Wyman (2005), dengan kadar total padatan 1%, dosis selulase 60 FPU/g. selulosa dan waktu 72 jam telah diperoleh efisiensi berkisar 78,9-93%. Dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari penelitian sebelumnya, efisiensi hidrolisis penelitian ini masih lebih rendah, namun demikian dapat berlangsung dengan waktu inkubasi lebih singkat dan dengan dosis selulase lebih rendah serta berlangsung pada kadar padatan *sludge* yang lebih tinggi.

Berdasarkan karakteristik bahan, *sludge* IPAL sebagai limbah industri pulp dan kertas yang merupakan senyawa lignoselulosa generasi kedua dari hasil penelitian ini cukup prospektif

dimanfaatkan sebagai bahan baku bioetanol. Peningkatan efisiensi masih bisa dilakukan dalam suatu kondisi proses untuk mengoptimasi beban enzim melalui perlakuan terhadap substrat dan penghomogenan campuran dalam suatu reaktor kontinyu.

Kondisi Optimum Proses Fermentasi

Proses fermentasi dapat dilakukan dengan menggunakan ragi dari berbagai spesies yang salah satunya adalah *S. cerevisiae*. Ragi ini banyak digunakan untuk fermentasi alkohol dari berbagai jenis biomassa dalam berbagai kondisi fermentasi. Penggunaan spesies ragi yang berbeda dalam produksi bioetanol sangat berpengaruh terhadap konsentrasi bioetanol yang dihasilkan. Selain itu, konsentrasi bioetanol yang dihasilkan sangat dipengaruhi oleh suhu, pH, sumber karbon, sumber nitrogen, dan waktu inkubasi dari masing masing ragi selama fermentasi (Anindyawati, 2009).

Dalam penentuan kondisi optimum proses fermentasi, digunakan substrat gula hasil hidrolisis dari *sludge A*. Gambar 3 menunjukkan bahwa kadar etanol yang dihasilkan dari proses fermentasi terhadap produk hidrolisis *sludge A* pada pH 4,0 dan pH 4,5 cenderung tidak berbeda, yaitu masing-masing berturut-turut berada pada kisaran 0,62-2,47% dan 0,84-3,38%. Sedangkan pada pH 5,0; 5,5; dan 6,0 masing-masing menunjukkan kadar etanol yang lebih rendah, yaitu berturut-turut 0,25%-1%; 0,07%-0,3% dan 0,035-0,13%. Berdasarkan hasil percobaan

Gambar 3. Data Fermentasi Glukosa dari *Sludge A*

Gambar 4. Hasil Proses SSF (A. kadar etanol, B. efisiensi proses, dan C. perubahan pH)

tersebut, dapat disimpulkan bahwa pH optimum untuk proses fermentasi alkohol dengan *S. cerevisiae* adalah pH 4,5, baik yang berlangsung dengan lama inkubasi 24 jam (hari ke-1) sampai 96 jam (hari ke-4). Ditinjau dari lama waktu inkubasi menunjukkan kecenderungan makin lama inkubasi hingga 96 jam memberikan hasil terbaik yang ditetapkan sebagai kondisi optimum.

Sakarifikasi-Fermentasi Serentak (SSF)

Saat ini, pembuatan bioetanol banyak dikembangkan dengan menggunakan metode proses *Simultaneous Saccharification and Fermentation* (SSF) atau Sakarifikasi dan Fermentasi Serentak (SFS) karena dilakukan dalam satu reaktor sehingga lebih efisien. Reaktor

proses hidrolisis diatur pada kondisi optimum, polisakarida secara enzimatik didegradasi menjadi monosakarida yang kemudian dapat langsung difermentasi oleh *S. cerevisiae*. Selulase digunakan untuk memecah selulosa menjadi glukosa yang kemudian difermentasi oleh *S. cerevisiae* menjadi alkohol dan karbondioksida.

Saccharomyces cerevisiae yang digunakan telah mengalami aklimatisasi terhadap media gula pereduksi secara bertahap selama 2 minggu. Jumlah *S. cerevisiae* yang digunakan untuk proses SSF adalah 5.10^6 /mL. Hasil percobaan proses SFS dapat dilihat pada Gambar 4.

Pada proses ini terjadi perubahan pH, yang menunjukkan adanya reaksi aktivitas *S. cerevisiae*. Perubahan pH pada percobaan yang menggunakan substrat *sludge* A menunjukkan

ada sedikit penurunan yaitu dari pH 4,7 ke 4,6. Perubahan tersebut terjadi setelah inkubasi 48 jam. Lain halnya dengan perubahan pH pada percobaan yang menggunakan substrat *sludge* B menunjukkan adanya penurunan yang signifikan yaitu dari pH 4,7 ke 3,8. Adanya penurunan pH tersebut disebabkan oleh terbentuknya asam karbonat dan asam-asam organik lainnya selama proses sakarifikasi-fermentasi (Li, 2011). Adanya perbedaan penurunan pH pada percobaan yang menggunakan substrat *sludge* A dengan *sludge* B disebabkan *sludge* A berasal dari pabrik kertas yang memiliki kadar abu lebih tinggi, yaitu 21,96%, yang berarti mengandung kadar anorganik yang kemungkinan dapat menetralkan pembentukan asam yang terbentuk saat proses sakarifikasi-fermentasi (Li, 2011), sedangkan *sludge* B berasal dari pabrik pulp dan kertas yang memiliki kadar abu rendah, yaitu 3,1%, sehingga kandungan anorganiknya tidak cukup sebagai penetralisir asam-asam yang terbentuk saat proses sakarifikasi-fermentasi.

Kadar etanol yang dihasilkan dari proses SFS dengan substrat *sludge* A berkisar pada 2,68% - 3,45%, yang menunjukkan lebih tinggi dibanding dengan menggunakan *sludge* B berkisar 0,67% - 2,89% (Gambar 4). Kecenderungan *sludge* A lebih potensial dari *sludge* B tersebut sejalan dengan efisiensi proses SFS untuk masing-masing substrat, yaitu 58,6%-72,5% dengan substrat *sludge* A dan 14,1%-60,8% dengan substrat *sludge* B. Hal tersebut disebabkan oleh adanya penurunan pH selama proses yang mengakibatkan pH tidak optimum untuk proses fermentasi *sludge* B. Selain itu, pada *sludge* B terdapat adanya unsur-unsur penghambat yang berasal dari limbah industri pulp dan kertas yang kemungkinan berasal dari derivat lignin (Petro dkk., 2010).

KESIMPULAN

1. Karakteristik dari 4 (empat) jenis *sludge* primer IPAL industri pulp dan kertas yang berbeda produk dan bahan bakunya memiliki kandungan komponen organik dengan komposisi terdiri dari lignin berkisar 0,5-21,96%; holoselulosa sekitar 70,70-77,70%; α -selulosa berkisar 28,79-80,15%; hemiselulosa yang berupa pentosan sekitar 4,25-13,81%.
2. Hasil uji potensi *sludge* menunjukkan bahwa *sludge* primer yang berasal dari pabrik kertas
3. *Sludge* dengan kadar padatan 6% merupakan kondisi terbaik untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku bioetanol. Penambahan enzim terbaik pada proses hidrolisis adalah dosis selulase sebesar 9 FPU/g selulosa dan beta glukosidase 6,7 IU/FPU dengan lama inkubasi 48 jam pada pH 5,0 dan suhu 50°C. Hasil yang diperoleh untuk *sludge* A dari industri kertas adalah kadar gula pereduksi 31,3% dengan efisiensi 64%, sedangkan untuk *sludge* B dari industri kertas pulp dan kertas memberikan kadar gula pereduksi 36,2% dengan efisiensi 71%.
4. Proses SFS pada kondisi pH 4,5 dan suhu 28°C selama 4 hari dengan penggunaan enzim selulase 9 FPU/g dan beta glukosidase 6,7 IU/FPU serta ragi *S. cerevisiae* 5.10^6 /mL dapat menghasilkan kadar etanol tertinggi sebesar 3,45% dengan efisiensi 72% untuk *sludge* A, sedangkan untuk *sludge* B menghasilkan kadar etanol tertinggi 2,89% dengan efisiensi 60%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Kementerian Riset dan Teknologi yang telah mendanai penelitian ini melalui Program Insentif Peningkatan Kemampuan Peneliti dan Perekayasa (PIPKPP) Tahun 2011.

DAFTAR PUSTAKA

- Achira, M., 2009. "Bioconversion of paper mill lignocellulosic materials to Lactic Acid Using Cellulose Enzyme Complex and Microbial Cultures". *Master of Science Thesis*. Kansas State University. Manhattan. Kansas.
- Anindyawati, T., 2009. Prospek Enzim dan Limbah Lignoselulosa untuk Produksi Bioetanol. *Berita Selulosa*. Volume 44. No.1. Juni. 49-56.
- Harmsen, P. F. H., Huijgen, W. J. J., Bermúdez López, L.M., Bakker, R. R. C., 2010. Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. Food and Biobased Research. Wageningen. Nederland.
- Hu. G., John A. H., Orlando, J. R., 2008. Feedstock Pretreatment Strategies for Producing Ethanol from Wood, Bark and Forest Residues. *BioResources*. 3(1). 270-294.

- Kerstetter J.D., Lynd, L., Lyford, K., South, C., 1997. Assessment of Potential for Conversion of Pulp and Paper Sludge to Ethanol Fuel in the Pacific Northwest. Cooperative Extension Energy Program. Washington.
- Knutson, K., Ragauskas, A., Frederick Jr., W. J., Iisa, K., 2007. Production of Ethanol from Forest Residues. Georgia Institute of Technology, Atlanta, <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche-2008/data/papers/P138996.HTM>. diakses tanggal 28 Oktober 2012.
- Li, K., 2011. "Bioconversion of Pulp and Paper Mills Sludge and Prehydrolysate Stream into Ethanol and Cellulase Enzyme". *dissertation*. Auburn University. Alabama.
- Lucy, A., Nora, I., 2011. Penentuan Lignin dan Kadar Glukosa dalam Hidrolisis Organosolv dan Hidrolisis Asam. *Sains dan Terapan Kimia*, Vol.5, No. 2, 140-150.
- Marquez, S., Alves, L., Roseiro, J. C., Gírio, F.M., 2008. Conversion of recycled paper sludge to ethanol by SHF and SSF using *Pichia stipitis*. *Biomass and Bioenergy* 32, 400 – 406
- Peng, L., Chen, Y., 2011. Conversion of Paper Sludge to Ethanol by Seperate Hydrolysis and Fermentation (SHF) Using *Saccharomyces cerevisiae*. *Biomass and Bioenergy* 35, 1600-1606
- Petro, S., 2010. *Fermentation In the Yeast Saccharomyces cerevisiae*. http://phobos.ramapo.edu/~spetro/lab_pdf/Fermlab.pdf, diakses 28 Oktober 2012
- Petrova, P., Ivanova, V., 2010, Perspectives For The Production Of Bioethanol From Lignocellulosic Materials. *Biotechnol. & Biotechnol. Eq.* 24/2010/Special Edition. 529–546.
- Purwati, S., Soetopo, R. S., Setiaji, Setiawan, Y., 2006. The Potency and Alternative of Solid Waste Utilization from Pulp and Paper Industry. *Journal of Cellulose*. Vol. 41. No. 2., 67- 79.
- Samsuri, M., Gozan, M., Mardias, R., Baiquni, M., Hermansyah, H., Wijanarko, A., Prasetya, B., Nasikin., M., 2007. Pemanfaatan Selulosa Bagas Untuk Produksi Ethanol Melalui Sakarifikasi dan Fermentasi Serentak Dengan Enzim Xylanase. *Makara, Teknologi*, Vol. 11, No. 1, 17-24
- Vertès, A. A., Qureshi, N., Blaschek, H. P., Yukawa, H., 2010. *Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries*. John Wiley & Sons, Ltd. Publication.
- Zhiliang, F., Lynd, L.R., 2007. Conversion of Paper Sludge to Ethanol. I: Impact of Feeding Frequency and Mixing Energy Characterization . *Bioprocess Biosyst Eng.* 30: 27 – 34.