



Optimasi *microwave*-assisted pretreatment dalam delignifikasi asam oksalat pada kulit kakao menggunakan *response surface methodology* (RSM)

Ahmad Fadhlul Kamal^{1*}, Efri Mardawati^{1,4}, Eko Heri Purwanto², S. Rosalinda^{3,4}

¹Teknologi Industri Pertanian, Universitas Padjadjaran, Sumedang, Indonesia

²Pusat Riset Teknologi dan Proses Pangan BRIN, Gunungkidul, Indonesia

³Teknik Pertanian dan Biosistem, Universitas Padjadjaran, Sumedang, Indonesia

⁴Research Collaboration Center for Biomass and Biorefinery between BRIN and Universitas Padjadjaran, Sumedang, Indonesia

Article history

Diterima:

12 Juli 2022

Diperbaiki:

27 Oktober 2022

Disetujui:

21 November 2022

Keyword

cellulose;

cocoa pod husk;

hemicellulose;

lignin;

microwave;

pre-treatment

ABSTRACT

Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk is a solid waste originating from the cocoa beans processing industry in very abundant quantities. The components that make up the cocoa pod husk include cellulose, hemicellulose, and lignin. Cocoa pod husk has a large cellulose content, so it has the potential to be used as cellulose-based bioproducts such as bioethanol. This study aimed to determine the optimum power, irradiation time, and concentration of oxalic acid in the cocoa pod husk microwave-pre-treatment delignification process. The cacao pod husk used in this study is a forastero variety from Pakuwon, Sukabumi, West Java, Indonesia. Cocoa pod husk raw material contains lignin, cellulose, and hemicellulose, respectively 15.73%, 40.14%, and 19.33%. The optimal conditions obtained using the Response Surface Methodology (RSM) model with factors that affect the process are power, irradiation time, and concentration of oxalic acid with response levels of cellulose, hemicellulose, and lignin after microwave pre-treatment. The results of the optimum conditions of power, irradiation time, and concentration of oxalic acid in the microwave assisted-pre-treatment process were 450 Watt, 10 minutes, dan 1%, respectively. The optimum conditions in the delignification process resulted in the levels of lignin, cellulose, and hemicellulose, respectively, which were 8.10%, 39.37%, dan 21.40%. Based on the lignocellulosic test at optimum conditions, the lignin decreased by 48.506%, cellulose decreased by 1.918%, and hemicellulose content increased by 10.709%. The results indicated optimum conditions could be applied in bioethanol and xylitol production.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.

* Penulis korespondensi

Email : ahmad18010@mail.unpad.ac.id

DOI 10.21107/agrointek.v17i4.15471

PENDAHULUAN

Indonesia memiliki kekayaan sumber daya alam yang sangat melimpah baik hayati maupun nabati. Salah satu sumber daya alam yang menjadi komoditas unggul yang berpotensi untuk dikembangkan adalah kakao. Berdasarkan data dari Kementerian Perindustrian (2017), Indonesia adalah produsen buah kakao terbesar ketiga di dunia setelah Pantai Gading dan Ghana. Produksi biji kakao Indonesia pada tahun 2020 mencapai 713.378 ton dan diestimasikan akan meningkat menjadi 728.046 ton pada tahun 2021 (Direktorat Jenderal Perkebunan 2021). Angka produksi tersebut hanya sekitar 12-24% dari buah kakao segar (Daud *et al.* 2013), sedangkan limbah padat berupa kulit kakao jumlahnya mencapai 70-75% dari buah segar (Cruz *et al.* 2012). Berdasarkan data tersebut menunjukkan bahwa jumlah kulit kakao dapat mencapai tiga kali lebih banyak dibandingkan dengan biji kakao yang dihasilkan.

Kulit kakao sebagaimana biomassa lainnya merupakan salah satu sumber bahan baku yang penting untuk bahan kimia maupun material lainnya (Muharja *et al.* 2021). Kulit kakao memiliki kandungan hemiselulosa 35,26%, lignin 22,82%, dan selulosa 41,92% (Cruz *et al.* 2012). Tingginya kandungan selulosa berpotensi untuk diproses lebih lanjut seperti menjadi produk berbasis gula, pulp, atau bioplastik. Kandungan lignin yang cukup tinggi tersebut menyebabkan diperlukannya proses delignifikasi pada kulit kakao.

Proses delignifikasi bertujuan untuk mengurangi kadar lignin dan mengisolasi selulosa yang nantinya dipecah menjadi gula yang lebih sederhana pada proses hidrolisis (Nazir *et al.* 2016a). Delignifikasi memiliki berbagai macam metode seperti delignifikasi kimia, fisik, dan biologis. Hasil dari proses delignifikasi memiliki peran penting dalam pengolahan bahan selulosa. Hal tersebut disebabkan karena lignin bersifat mengikat kandungan selulosa sehingga menjadi senyawa pengganggu dalam konversi bahan selulosa.

Berdasarkan penelitian (Agustini and Efiyanti 2015) delignifikasi kimia memiliki hasil degradasi lignin tertinggi dan mempertahankan selulosa terbaik dibandingkan dengan delignifikasi fisik dan biologis. Delignifikasi kimiawi menggunakan pelarut asam memiliki pengaruh yang lebih besar pada degradasi lignin

dan *recovery* selulosa dibandingkan pelarut basa. Pelarut basa juga memiliki kerugian pada proses delignifikasi dimana beberapa alkali berubah menjadi garam yang tidak dapat dipulihkan dan menjadi pengotor selama pretreatment (Bajpai 2016). Sehingga delignifikasi asam masih menjadi pilihan terbaik untuk memisahkan selulosa dan mendegradasi lignin terbanyak (Lu *et al.* 2011).

Berdasarkan penelitian dari Harahap *et al.* (2020) pelarut asam oksalat memiliki hasil terbaik dalam mendegradasi lignin terbaik dibandingkan pelarut NaOH dan air pada delignifikasi tandan kosong kelapa sawit (TKKS) namun belum diuji pada kulit buah kakao. Asam oksalat lebih mudah terurai secara hayati jika dibandingkan dengan pelarut asam lain (Hidayat 2013).

Instrumen pemanasan pada proses delignifikasi secara konvensional menggunakan autoklaf yang memerlukan sumber energi yang sangat besar dan membutuhkan waktu yang lebih lama (Hamdy *et al.* 2021). Sedangkan delignifikasi menggunakan instrumen *microwave* memiliki efisiensi pemanasan yang tinggi, kebutuhan energi yang rendah, waktu proses yang cepat, dan pengoperasiannya lebih sederhana (Puligundla *et al.* 2016).

Berdasarkan Li *et al.* (2013) proses *microwave* pretreatment memiliki tantangan dalam penerapannya pada skala industri dan kondisi proses optimumnya, sehingga proses *microwave* pretreatment masih memerlukan pemahaman lebih komprehensif tentang hubungan antara kondisi proses *microwave*, biomassa, dan pelarutnya. Pada optimasi kondisi proses bertujuan untuk mengetahui degradasi lignin terbaik pada daya dan waktu yang lebih efisien. Berdasarkan penelitian Ahmad *et al.* (2021) menyatakan bahwa daya dan waktu iradiasi berpengaruh signifikan dapat meningkatkan degradasi lignin menggunakan *microwave*. Sehingga pengaruh daya dan waktu iradiasi perlu diketahui titik optimumnya untuk mendapatkan proses pretreatment yang lebih efisien.

Beberapa penelitian menguji besar rasio padatan dengan pelarut untuk melihat kemampuan panas yang dihasilkan oleh radiasi *microwave* untuk mendegradasi lignin. Penelitian yang dilakukan oleh Muharja *et al.* (2021) dan Pangestu *et al.* (2020), keduanya menyatakan bahwa rasio padatan tidak berpengaruh secara signifikan pada *microwave* pretreatment namun perbedaan jenis dan konsentrasi pelarut memberikan dampak yang

signifikan. Konsentrasi pelarut berpengaruh dengan hasil rendemen gula pereduksi, hal itu disebabkan karena kemampuan pelarut untuk mengikat kandungan lignin dan mempertahankan kandungan selulosa (Kundu and Lee 2015). Sehingga, konsentrasi pelarut perlu diketahui kondisi optimumnya agar pelarut bekerja secara efektif dalam mendegradasi lignin dan menghemat kebutuhan pelarut.

Pre-treatment kulit kakao pada penelitian ini menggunakan *microwave* sederhana yang dapat dipakai di rumah untuk menekankan bahwa penelitian ini dapat dilakukan pada berbagai skala. Pelarut asam oksalat digunakan karena dapat terurai secara hayati sehingga dianggap lebih ramah lingkungan. Penelitian mengenai kondisi optimum pretreatment pada kulit kakao perlu memperhatikan variabel daya, waktu iradiasi, dan konsentrasi untuk mengefisienkan waktu dan daya pada proses pretreatment, mengefektifkan jumlah pelarut, dan menjaga konsistensinya baik dalam skala laboratorium hingga dikembangkan pada skala industri. Penelitian ini ditujukan untuk mengetahui kondisi optimum konsentrasi pelarut asam oksalat, daya dan waktu iradiasi *pre-treatment microwave* untuk mendapatkan degradasi lignin tertinggi.

METODE

Preparasi Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kulit buah kakao dari jenis *forastero* atau lindak yang diambil dari Taman Sains Pertanian (TSP), Pakuwon, Sukabumi, Jawa Barat, Indonesia. Sampel dicuci, dicacah hingga berukuran ± 5 cm, dan dikeringkan menggunakan tray pengering dibawah sinar matahari selama 7 hari lalu dibubukkan. Bubuk diseragamkan dengan saringan berukuran 60 mesh. Pelarut asam oksalat *grade proanalisis* yang digunakan berasal dari Merck, Jerman.

Karakterisasi Kulit Kakao

Kadar lignoselulosa diuji dengan metode Van Soest *et al.* (1991). Metode ini dilakukan untuk mendapatkan persentase kandungan *neutral detergent fiber* (NDF), *acid detergent fiber* (ADF), selulosa, hemiselulosa, dan lignin pada kulit kakao.

Microwave Pre-treatment

Sebanyak 10-gram bubuk kakao direndam pada 250 ml pelarut asam oksalat 1-5% (rasio 1:25, b/v). Sampel bubuk kakao dan pelarut asam

oksalat dihomogenkan dengan mengaduk menggunakan batang pengaduk hingga seluruh bubuk kakao bercampur dengan pelarut asam oksalat. Selanjutnya sampel dimasukkan kedalam *microwave* untuk memulai proses *pre-treatment*. *Pre-treatment* dilakukan dalam jangka waktu 10-30 menit dengan variasi daya *microwave* 270-450 Watt. Setelah proses *pre-treatment* selesai dilakukan pemisahan antara padatan dan *spent liquor* dengan menggunakan saringan spirulina 120 mesh. Residu padatan dianalisis kembali kadar lignoselulosanya untuk melihat perubahan akibat proses *pre-treatment*. Analisis lignoselulosa menggunakan metode Van Soest (1991).

Analisis Kondisi Optimum

Response surface methodology (RSM) digunakan karena dapat menyajikan data secara statistik maupun grafik berdasarkan hasil eksperimen dan dapat memprediksi kondisi proses yang optimal berdasarkan tujuan dari penelitian (Montgomery 2013).

Pada penelitian ini, rancangan *Box-Behnken Design* (BBD) pada *software Design Expert 13.05.0* digunakan sebagai metode analisis karena terdapat 3 variabel faktor yang diteliti untuk mendapat hasil optimum. Parameter yang digunakan adalah konsentrasi asam oksalat (1-5%), waktu iradiasi (10-30 menit), dan daya *microwave* (270-450 Watt). Rentang perlakuan konsentrasi mengacu pada penelitian Harahap *et al.* (2020b), sedangkan rentang perlakuan waktu iradiasi dan daya *microwave* mengacu pada penelitian Muharja *et al.* (2021) dan penelitian Ahmad *et al.* (2021).

Respon yang dilihat adalah kadar lignin (%), kadar selulosa (%), dan kadar hemiselulosa (%). Jumlah total variasi perlakuan adalah 15 perlakuan termasuk 3 pengulangan pada titik tengah (*central point*). *Range* dan *level* masing masing variabel serta variasi kondisi dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1 Nilai Interval Desain *Box-Behnken*

| Variabel | Satuan | -1 | 0 | +1 |
|-----------------------|--------|-----|-----|-----|
| Konsentrasi | % | 1 | 3 | 5 |
| Asam Oksalat | | | | |
| Waktu Iradiasi | Menit | 10 | 20 | 30 |
| Daya <i>Microwave</i> | Watt | 270 | 360 | 450 |

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kandungan senyawa kimia pada kulit kakao ditunjukkan pada Tabel 2. Menunjukkan berbagai asal kakao memiliki kandungan lignin, hemiselulosa, dan selulosa yang berbeda beda dengan kadar lignin adalah 11,64-37,86%, kadar hemiselulosa 10,94-38,08%, dan kadar selulosa 23,04-44,69%.

Penelitian ini menggunakan kulit kakao lindak yang diambil dari Taman Sains Pertanian (TSP) Balittri, Pakuwon, Sukabumi, Jawa barat. Sampel kulit kakao pada penelitian ini memiliki kandungan lignin sebesar 15,73%, hemiselulosa 19,33%, dan selulosa 40,14%. Apabila dibandingkan dengan sampel kulit buah kakao yang telah diteliti sebelumnya, kandungan lignin

pada sampel kulit cenderung rendah dan kandungan selulosa yang tinggi. Kandungan selulosa yang tinggi inilah yang membuat kulit kakao berpotensi untuk diolah lebih lanjut menjadi gula pereduksi, bioetanol, atau bioplastik. Kandungan hemiselulosa pada kulit kakao yang diteliti cenderung tinggi dimana berpotensi juga untuk diolah lebih lanjut menjadi xilosa atau xilitol. Kadar lignin pada penelitian ini cenderung rendah, namun pada hilirisasi produk berbasis selulosa dan hemiselulosa perlu dilakukan delignifikasi untuk menurunkan kadar lignin dan melepas selulosa dan hemiselulosa dari ikatan lignin. Sehingga optimasi delignifikasi pada kulit kakao perlu dianalisis menggunakan metode RSM.

Tabel 2 lignoselulosa pada kulit kakao

| Asal Kakao | Lignin (%) | Hemiselulosa (%) | Selulosa (%) | Sumber: |
|------------------------|------------|------------------|--------------|------------------------------|
| Kulon progo, DIY | 30,46 | 23,36 | 24,51 | (Rambat <i>et al.</i> 2015) |
| Jember, Jawa Timur | 11,64 | 10,94 | 29,93 | (Muharja <i>et al.</i> 2021) |
| Karnataka, India | 24,16 | 16,75 | 28,25 | (Sandesh <i>et al.</i> 2020) |
| Blitar, Jawa Timur | 37,86 | 21,05 | 41,05 | (Nurika <i>et al.</i> 2021) |
| Ashanti, Ghana | 18,19 | 38,08 | 23,04 | (Asiedu <i>et al.</i> 2019) |
| Padang, Sumatera Barat | 34,82 | 11,15 | 44,69 | (Nazir <i>et al.</i> 2016) |
| Sukabumi, Jawa Barat | 15,73 | 19,33 | 40,14 | Penelitian ini |

Tabel 3 Hasil kadar lignoselulosa berdasarkan variasi *microwave*-pre-treatment

| Run | Variabel Perlakuan | | | Respon | | |
|-----|--------------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------|--------------------|------------------------|
| | Konsentrasi Pelarut Asam Oksalat (%) | Waktu Iradiasi (Menit) | Daya <i>Microwave</i> (Watt) | Kadar lignin (%) | Kadar Selulosa (%) | Kadar Hemiselulosa (%) |
| 1 | 3 | 30 | 270 | 11,31 | 34,45 | 17,70 |
| 2 | 3 | 10 | 270 | 9,90 | 37,52 | 23,45 |
| 3 | 1 | 20 | 270 | 10,87 | 39,00 | 20,65 |
| 4 | 5 | 20 | 270 | 12,62 | 35,55 | 15,58 |
| 5 | 5 | 10 | 360 | 12,19 | 35,99 | 20,37 |
| 6 | 1 | 30 | 360 | 8,19 | 38,67 | 18,70 |
| 7 | 1 | 10 | 360 | 7,94 | 38,38 | 20,46 |
| 8 | 3 | 20 | 360 | 6,37 | 33,82 | 25,48 |
| 9 | 3 | 20 | 360 | 8,11 | 35,81 | 22,37 |
| 10 | 5 | 30 | 360 | 11,29 | 37,68 | 14,89 |
| 11 | 3 | 20 | 360 | 10,96 | 37,59 | 22,44 |
| 12 | 3 | 30 | 450 | 9,12 | 38,76 | 23,70 |
| 13 | 3 | 10 | 450 | 12,59 | 36,13 | 19,95 |
| 14 | 1 | 20 | 450 | 8,83 | 38,69 | 21,98 |
| 15 | 5 | 20 | 450 | 10,60 | 36,19 | 19,05 |

Tabel 4 Analisis ANOVA Pada Kadar Lignin

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value |
|---------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| Model | 17,27 | 3 | 5,76 | 1,93 | 0,1839 |
| A-Konsentrasi | 14,77 | 1 | 14,77 | 4,94 | 0,0481 |
| B-Waktu | 0,9180 | 1 | 0,9180 | 0,3071 | 0,5906 |
| C-Daya | 1,58 | 1 | 1,58 | 0,5299 | 0,4818 |
| Residual | 32,88 | 11 | 2,99 | | |
| Lack of Fit | 22,15 | 9 | 2,46 | 0,4582 | 0,8312 |
| Pure Error | 10,74 | 2 | 5,37 | | |
| Cor Total | 50,16 | 14 | | | |

Tabel 5 Analisis ANOVA Pada Kadar Selulosa

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value |
|----------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| Model | 28,74 | 9 | 3,19 | 1,68 | 0,2949 |
| A-Konsentrasi | 10,88 | 1 | 10,88 | 5,72 | 0,0622 |
| B-Waktu | 0,2964 | 1 | 0,2964 | 0,1559 | 0,7093 |
| C-Daya | 1,32 | 1 | 1,32 | 0,6942 | 0,4427 |
| AB | 0,4900 | 1 | 0,4900 | 0,2576 | 0,6333 |
| AC | 0,2256 | 1 | 0,2256 | 0,1186 | 0,7445 |
| BC | 8,12 | 1 | 8,12 | 4,27 | 0,0937 |
| A ² | 6,16 | 1 | 6,16 | 3,24 | 0,1319 |
| B ² | 1,55 | 1 | 1,55 | 0,8170 | 0,4075 |
| C ² | 0,3930 | 1 | 0,3930 | 0,2066 | 0,6685 |
| Residual | 9,51 | 5 | 1,90 | | |
| Lack of Fit | 2,40 | 3 | 0,7987 | 0,2246 | 0,8735 |
| Pure Error | 7,11 | 2 | 3,56 | | |
| Cor Total | 38,25 | 14 | | | |

Optimasi Delignifikasi Kakao

Delignifikasi bertujuan untuk mengurangi kadar lignin di dalam bahan berlignoselulosa. Delignifikasi akan membuka struktur lignoselulosa agar selulosa menjadi lebih mudah diakses pada proses hidrolisis. Metode delignifikasi yang dilakukan pada penelitian ini adalah *microwave-assisted pretraetment* dan menggunakan pelarut asam oksalat. Optimasi dilakukan pada proses delignifikasi dengan faktor konsentrasi pelarut asam oksalat, waktu iradiasi, dan daya *microwave*. Hasil optimasi yang didapatkan adalah kondisi optimum dari kadar selulosa tertinggi dan kadar lignin terendah.

Hasil percobaan dianalisis menggunakan perangkat lunak *Design Expert 13.0.5.0* untuk mendapatkan kondisi optimum dari kadar lignoselulosanya. Karena terdapat 3 faktor yang divariasikan pada penelitian ini maka model *Box Behnken Design* digunakan sebagai rancangan percobaan dalam mengoptimasi kondisi proses delignifikasi *microwave*. Model *Box Behnken* yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 3. Yang

menunjukkan respon kandungan lignoselulosa terhadap kondisi proses dengan faktor variasi pelarut asam oksalat, waktu iradiasi, dan daya *microwave* yang telah dilakukan.

Analisis Statistik

Berdasarkan rekomendasi dari program *Design Expert*, respons kadar lignin disajikan dalam bentuk model linear, sedangkan untuk respons kadar selulosa dan hemiselulosa disajikan dalam bentuk model kuadratik.

Tabel 4 menggambarkan ANOVA model linear pada respon kadar lignin, dimana A sebagai variabel konsentrasi pelarut asam oksalat, B sebagai waktu iradiasi, dan C sebagai daya *microwave*. Model ANOVA kadar lignin menunjukkan pengaruh yang tidak signifikan karena memiliki nilai p-value > 0,05. Namun nilai p-value pada konsentrasi asam oksalat bernilai 0,0481 yang berarti konsentrasi asam oksalat memiliki pengaruh signifikan terhadap kadar lignin. Semakin tinggi konsentrasi asam oksalat, maka semakin sedikit lignin yang terdegradasi.

Hal itu disebabkan karena asam oksalat selektif menghidrolisis hemiselulosa menjadi gula sederhana sehingga kandungan lignin dan selulosa meningkat dari dinding sel (Cheng *et al.* 2018). Berdasarkan analisis ANOVA dari hubungan antara faktor konsentrasi oksalat, waktu iradiasi dan daya *microwave* dengan respon kadar lignin dihasilkan persamaan linear yang tersaji pada Tabel 7 (1).

Tabel 5 menggambarkan ANOVA model kuadratik pada respon kadar selulosa, dimana A sebagai variabel konsentrasi pelarut asam oksalat, B sebagai waktu iradiasi, dan C sebagai daya *microwave*. Model ANOVA kadar selulosa menunjukkan pengaruh tidak signifikan karena memiliki nilai *p-value* > 0,05 begitu pula dengan variabel lain, tidak ada satu pun yang menyatakan pengaruh signifikan. Berdasarkan analisis ANOVA dari hubungan antara faktor konsentrasi oksalat, waktu iradiasi dan daya *microwave* dengan respon kadar selulosa dihasilkan persamaan kuadrat yang tersaji pada Tabel 7 (2)

Tabel 6 menggambarkan ANOVA model kuadratik pada respon kadar hemiselulosa, dimana

A sebagai variabel konsentrasi pelarut asam oksalat, B sebagai waktu iradiasi, dan C sebagai daya *microwave*. Model ANOVA kadar selulosa menunjukkan pengaruh signifikan karena memiliki nilai *p-value* < 0,05 sehingga model kuadratik ini dapat menunjukkan interaksi antar faktor yang mempengaruhi kadar hemiselulosa. Faktor yang mempengaruhi diantaranya adalah interaksi antara waktu dan daya dapat meningkatkan kadar hemiselulosa secara signifikan. Sedangkan faktor konsentrasi asam oksalat dapat meningkatkan kadar hemiselulosa pada titik tertentu, namun konsentrasi asam oksalat yang terlalu tinggi dapat mengakibatkan penurunan kadar hemiselulosa itu lah sebabnya konsentrasi asam oksalat kuadrat juga menunjukkan hasil yang signifikan.

Berdasarkan analisis ANOVA dari hubungan antara faktor konsentrasi oksalat, waktu iradiasi dan daya *microwave* dengan respon kadar hemiselulosa dihasilkan persamaan kuadrat yang tersaji pada Tabel 7 (3).

Tabel 6 Analisis ANOVA Pada Kadar Hemiselulosa

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value |
|----------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| Model | 109,86 | 9 | 12,21 | 4,88 | 0,0478 |
| A-Konsentrasi | 17,70 | 1 | 17,70 | 7,08 | 0,0448 |
| B-Waktu | 10,67 | 1 | 10,67 | 4,27 | 0,0937 |
| C-Daya | 6,66 | 1 | 6,66 | 2,66 | 0,1636 |
| AB | 3,46 | 1 | 3,46 | 1,38 | 0,2924 |
| AC | 1,14 | 1 | 1,14 | 0,4579 | 0,5286 |
| BC | 22,56 | 1 | 22,56 | 9,02 | 0,0300 |
| A ² | 41,56 | 1 | 41,56 | 16,62 | 0,0096 |
| B ² | 7,98 | 1 | 7,98 | 3,19 | 0,1341 |
| C ² | 2,13 | 1 | 2,13 | 0,8530 | 0,3981 |
| Residual | 12,50 | 5 | 2,50 | | |
| Lack of Fit | 6,19 | 3 | 2,06 | 0,6549 | 0,6512 |
| Pure Error | 6,31 | 2 | 3,15 | | |
| Cor Total | 122,36 | 14 | | | |

Tabel 7 Model persamaan hubungan konsentrasi oksalat, waktu radiasi dan daya microwave

$$\text{kadar lignin} = 10,47871 + 0,06794K - 0,03388t - 0,00494P \quad (1)$$

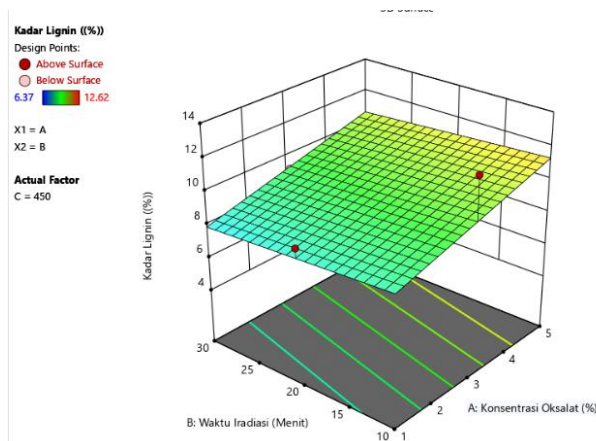
$$\text{kadar selulosa} \quad (2)$$

$$= 60,07469 - 3,345K - 0,86275t - 0,06011P + 0,0175Kt \\ + 0,001319KP + 0,322813K^2 + 0,006488t^2 + 0,00004P^2$$

$$\text{kadarhemiselulosa} \quad (3)$$

$$= 18,1525 + 4,149K - 0,338t + 0,016P - 0,0465Kt + 0,002972KP \\ + 0,002639tP - 0,83875K^2 - 0,0147t^2 - 0,000094P^2$$

K = konsentrasi; t= waktu; P= daya



Gambar 1 Model 3D interaksi konsentrasi asam dan waktu iradiasi terhadap kadar lignin

Model Grafik

Setelah menganalisis model persamaan linear pada kadar lignin berdasarkan statistik menyimpulkan bahwa hanya konsentrasi asam oksalat yang berpengaruh signifikan terhadap kadar lignin pada delignifikasi kulit buah kakao. Sehingga dilakukan analisis menggunakan model grafik untuk melihat pengaruh faktor terhadap lignin yang dapat dilihat pada Gambar 1.

Berdasarkan Gambar 1 dapat dilihat ilustrasi dari model 3D interaksi antara 3 faktor terhadap kadar lignin pada proses delignifikasi kulit kakao. Model ini menampilkan hubungan antara 2 variabel bebas dengan 1 variabel tetap yang ditentukan variasi besarnya. Variabel yang ditentukan besarnya adalah daya *microwave* yang diatur pada kondisi 450 Watt.

Warna pada kurva tersebut menunjukkan besar kecilnya kadar lignin pada kondisi proses tertentu. Semakin biru warna pada kurva menyatakan bahwa kadar ligninnya semakin kecil. Sedangkan apabila semakin merah pada kurva menyatakan kadar ligninnya semakin besar. Sehingga dapat disimpulkan bahwa konsentrasi pelarut asam oksalat terkecil, waktu iradiasi terlama, dan daya *microwave* terbesar merupakan kondisi optimum pada degradasi lignin. Sesuai dengan penelitian Kalogiannis *et al.* (2018), dimana delignifikasi menggunakan asam oksalat 1% mampu meningkatkan efisiensi penurunan lignin dan mempertahankan selulosa dengan baik. Penelitian lain yang dilakukan oleh Ramaiah *et al.* (2020) pretreatment menggunakan asam oksalat 1,2% juga mampu mempertahankan selulosa dengan baik dan menghasilkan gula pereduksi tertinggi.

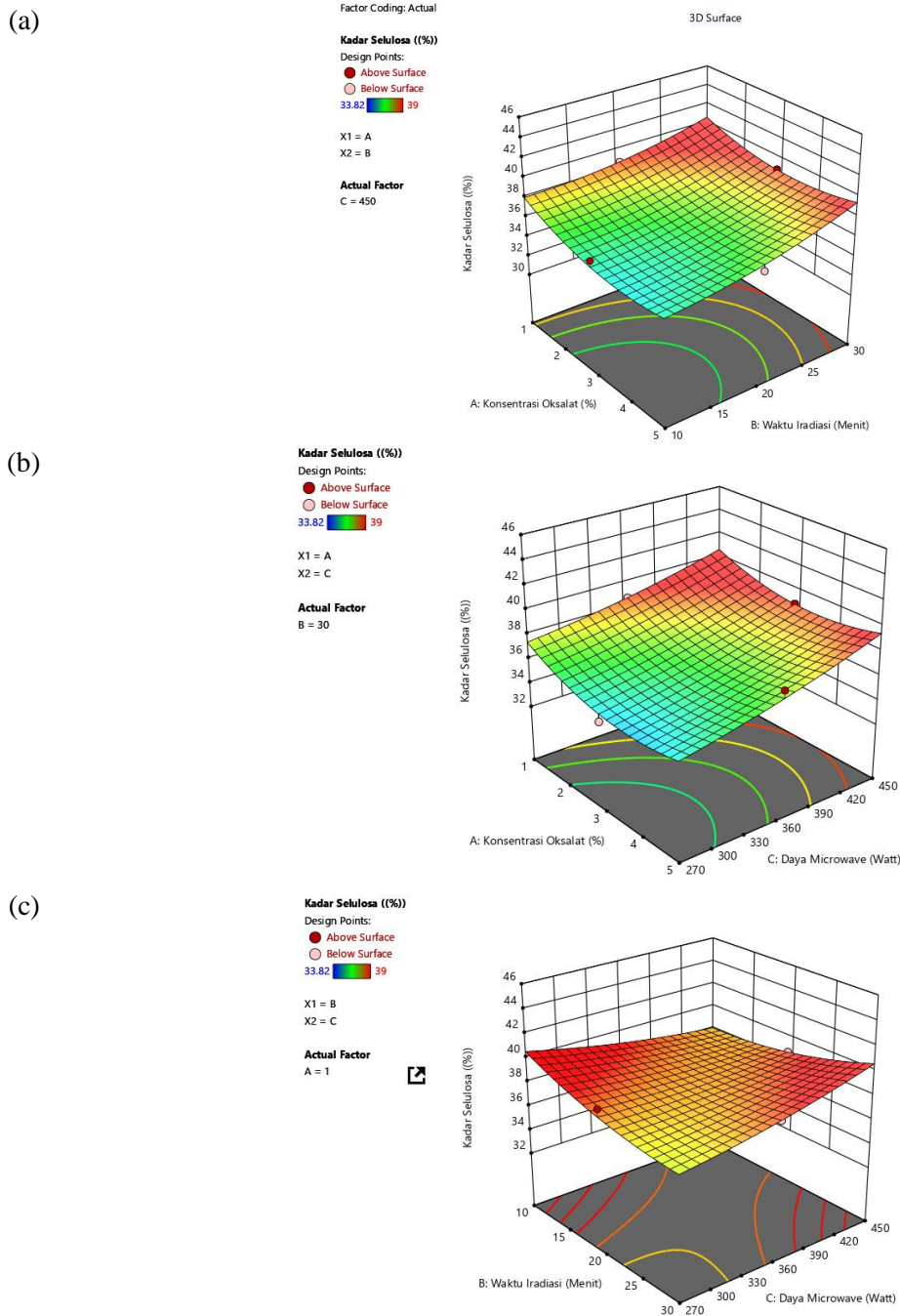
Berdasarkan Gambar 2, dapat dilihat ilustrasi dari model interaksi antara 3 faktor terhadap kadar selulosa pada proses delignifikasi kulit kakao. Model ini menampilkan hubungan antara 2 variabel bebas dengan 1 variabel tetap yang ditentukan variasi besarnya. Warna pada kurva tersebut menunjukkan besar kecilnya kadar selulosa pada kondisi proses tertentu. Semakin biru warna pada kurva menyatakan bahwa kadar selulosanya semakin kecil. Sedangkan apabila semakin merah pada kurva menyatakan kadar selulosanya semakin besar.

Pada Gambar 2a variabel yang ditentukan besarnya adalah daya *microwave* yang diatur pada kondisi 450 Watt. Berdasarkan kurva tersebut dapat disimpulkan bahwa kadar selulosa tertinggi didapat pada sekitar kondisi pelarut asam terkecil dan waktu terlama dengan ditandai kurva yang berwarna merah pekat. Pada Gambar 2b variabel yang ditentukan besarnya adalah lama waktu iradiasi dimana kondisi diatur pada waktu 30 menit. Berdasarkan kurva tersebut dapat dilihat pada area asam oksalat terendah dan kondisi daya *microwave* tertinggi menunjukkan indikator warna merah pekat dimana menandakan kadar selulosa tertinggi. Sedangkan pada Gambar 2c menunjukkan kurva dengan variabel konsentrasi asam oksalat yang telah ditentukan pada kondisi 1%. Berdasarkan kurva tersebut dapat dilihat banyak area berwarna merah, hal ini menunjukkan pengaruh konsentrasi asam oksalat yang cenderung signifikan dalam mempertahankan kandungan selulosa. Kondisi daya *microwave* tertinggi dan waktu yang lebih singkat menunjukkan kadar selulosa yang tinggi. Hal itu dikarenakan efek pemanasan gelombang mikro memecahkan struktur biomassa, secara bersamaan merangsang penetrasi pelarut kedalam struktur

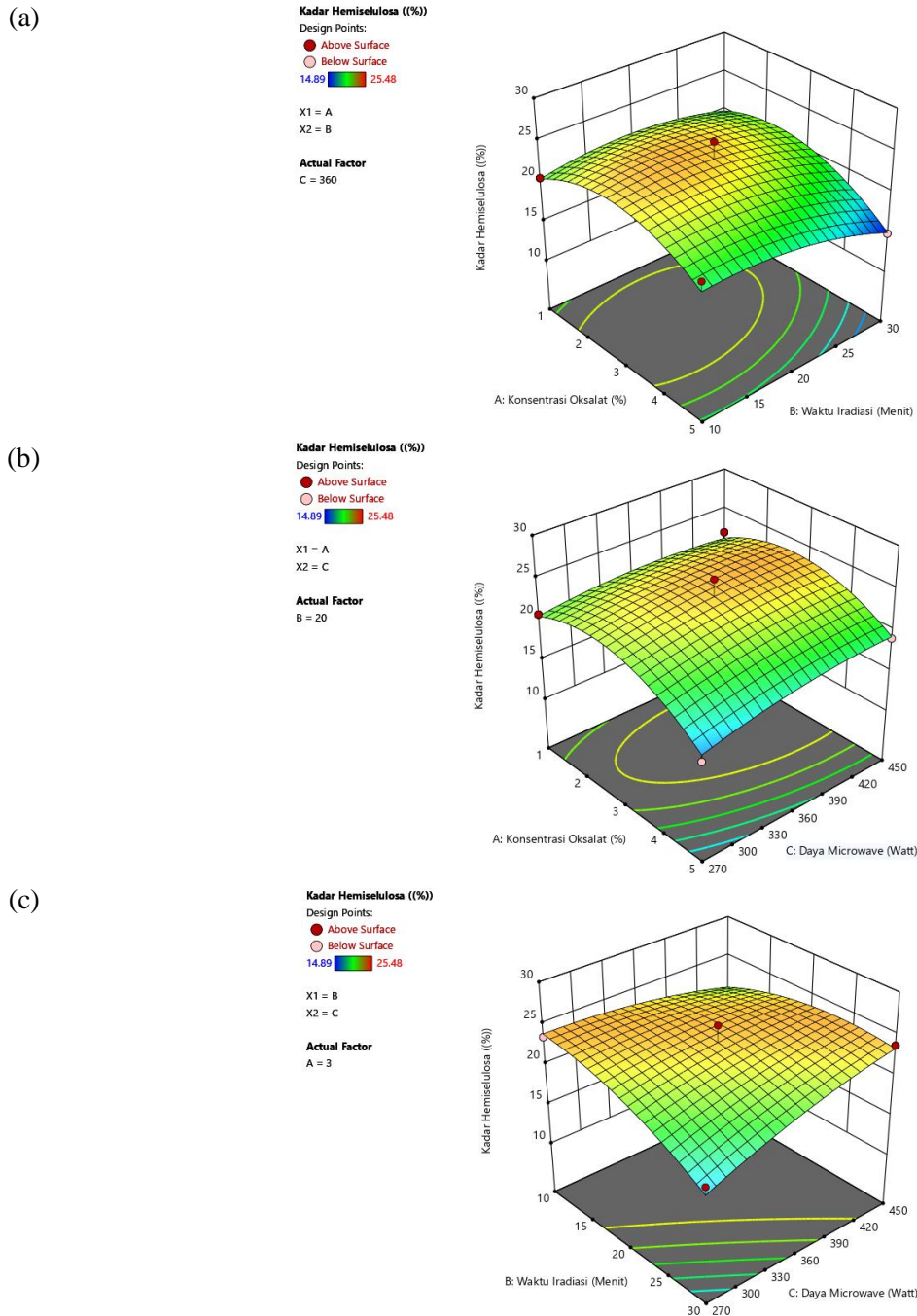
biomassa yang mengakibatkan peningkatan kadar selulosa (Muharja *et al.* 2021). Namun apabila proses perlakuan terlalu lama dapat mengakibatkan rusaknya struktur selulosa akibat terhidrolisis asam.

irradiasi terlama, dan daya *microwave* terbesar diduga merupakan kondisi optimum untuk mempertahankan kadar selulosa. Hal ini sesuai dengan penelitian Sar *et al.* (2022), dimana delignifikasi menggunakan asam oksalat terbukti berpengaruh signifikan dalam pemulihan kadar selulosa.

Sehingga dapat disimpulkan bahwa konsentrasi pelarut asam oksalat 1%, waktu



Gambar 2 Model 3D interaksi a) konsentrasi dan waktu; b) konsentrasi dan daya; c) waktu dan daya terhadap kadar selulosa



Gambar 3 Model 3D interaksi a) konsentrasi dan waktu; b) konsentrasi dan daya; c) waktu dan daya terhadap kadar hemiselulosa

Berdasarkan Gambar 3 dapat dilihat ilustrasi dari model interaksi antara 3 faktor terhadap kadar hemiselulosa pada proses delignifikasi kulit kakao. Model ini menampilkan hubungan antara 2 variabel bebas dengan 1 variabel tetap yang ditentukan variasi besarnya. Warna pada kurva tersebut menunjukkan besar kecilnya kadar hemiselulosa pada kondisi proses tertentu. Semakin biru warna pada kurva menyatakan bahwa kadar hemiselulosanya semakin kecil. Sedangkan apabila semakin merah pada kurva

menyatakan kadar hemiselulosanya semakin besar.

Pada Gambar 3a variabel yang ditentukan besarnya adalah daya *microwave* yang diatur pada kondisi 360 Watt. Berdasarkan kurva tersebut dapat disimpulkan bahwa kadar hemiselulosa tertinggi diperkirakan sekitar variabel tengah dari variasi konsentrasi asam oksalat dan waktu iradiasi, sedangkan hasil kadar hemiselulosa yang rendah ditunjukkan pada kondisi pelarut oksalat terendah dan waktu yang lebih lama.

Pada Gambar 3b variabel yang ditentukan besarnya adalah lama waktu iradiasi dimana kondisi diatur pada waktu 20 menit. Berdasarkan kurva tersebut dapat dilihat pada sekitar kondisi variabel konsentrasi asam oksalat dan kondisi daya *microwave* menengah menunjukkan indikator warna merah yang menandakan kadar hemiselulosa tertinggi. Sedangkan kondisi konsentrasi asam oksalat yang lebih tinggi dan daya *microwave* yang rendah menunjukkan warna biru yang menunjukkan kadar hemiselulosa yang rendah.

Pada Gambar 3c menunjukkan kurva dengan variabel konsentrasi asam oksalat yang telah ditentukan pada kondisi 3%. Berdasarkan kurva tersebut dapat dilihat terdapat merah pada puncak kurva, hal ini menunjukkan pengaruh interaksi antara waktu iradiasi dan daya *microwave* berbanding lurus dalam meningkatkan kadar hemiselulosa.

Rekomendasi dan Validasi Optimasi

Berdasarkan (Nocedal and Wright 2000), optimasi merupakan alat penting dalam ilmu pengambilan keputusan dan analisis suatu sistem fisik. Dimana peneliti harus dapat mengidentifikasi beberapa tujuan dan ukuran kuantitatif kinerja sistem yang diteliti. Optimasi pada penelitian ini menggunakan *numerical optimization* dimana tujuan dari kondisi proses diwakili oleh angka. Sehingga pada model optimasi peneliti mengatur seluruh faktor pada data yang masih dalam jangkauan (*in range*) untuk meminimalisir kadar lignin (*minimize*), memaksimalkan kadar selulosa (*maximize*), dan menghasilkan kadar hemiselulosa yang masih dalam jangkauan (*in range*). Sehingga solusi yang diperoleh dari metode RSM mendapatkan rekomendasi kondisi yang optimal pada Tabel 8.

Tabel 8 Rekomendasi Kondisi Optimum

| Parameter | Prediksi |
|------------------------------|-----------------|
| Konsentrasi Asam Oksalat (%) | 1 |
| Waktu Iradiasi (Menit) | 30 |
| Daya <i>Microwave</i> (Watt) | 450 |
| Kadar Lignin (%) | 7,917 |
| Kadar Selulosa (%) | 40,609 |
| Kadar Hemiselulosa (%) | 21,860 |
| Desirebility | 0,867 |
| Keterangan | <i>Selected</i> |

Solusi optimal pada Tabel 7 menunjukkan kombinasi perlakuan dari konsentrasi pelarut asam oksalat 1%, waktu iradiasi 30 menit, dan daya *microwave* 450 Watt diprediksi akan menghasilkan kadar lignin sebesar 7,917%, kadar selulosa sebesar 40,609%, dan kadar hemiselulosa sebesar 21,860%. Nilai *desirability* (ketepatan) sebesar 0,862 yang berarti solusi optimum yang diinginkan cukup tinggi karena mendekati nilai 1. Berdasarkan Shet *et al.* (2018) profil optimasi yang memiliki nilai *desirability* tertinggi atau semakin mendekati 1 yang dipilih sebagai rekomendasi faktor optimum pada RSM.

Validasi kurkuminoid dilakukan untuk memastikan prediksi solusi optimal dari masing-masing faktor sesuai dengan hasil yang sesungguhnya. Konsentrasi pelarut asam oksalat 1%, lama waktu iradiasi 30 menit, dan daya *microwave* 450-Watt diujikan kembali kadar lignin, selulosa, dan hemiselulosa. Hasil validasi dibandingkan dengan hasil solusi optimal yang diperoleh dari perangkat lunak *Design Expert* 13.0.5.0 dan dilihat pada Tabel 9. Berdasarkan Pangestu *et al.* (2020), prediksi komputasi dapat diterima apabila data aktual dengan prediksi memenuhi syarat yaitu memiliki simpangan kurang dari 5%. Solusi optimal yang diprediksi oleh *Design Expert* memiliki simpangan kurang dari 5% pada seluruh parameter sehingga prediksi dikatakan baik dan memenuhi syarat prediksi komputasi.

Hasil perbandingan validasi menunjukkan kadar lignin sebesar 97,741%, kadar selulosa sebesar 96,949%, dan kadar hemiselulosa sebesar 97,896% kondisi ini menunjukkan reliabilitas sempurna karena berada pada rentang nilai validasi >0,90. Membuktikan bahwa hasil prediksi merupakan model yang tepat untuk mengetahui kadar lignin terendah, kadar selulosa tertinggi, dan kadar lignin yang terjangkau. Berikut kategori nilai validasi menurut Shet *et al.* (2018):

- Nilai validasi > 0,90, maka reliabilitas sempurna
- Nilai validasi antara 0,70-0,90, maka reliabilitas tinggi
- Nilai validasi antara 0,50 – 0,70, maka reliabilitas moderat
- Nilai validasi < 0,50, maka reliabilitas rendah

Tabel 9 Perbandingan Validasi dan Rekomendasi Design Expert

| Parameter | Prediksi* | Hasil Verifikasi** | Selisih | Simpangan (%) | Validasi (%) |
|--------------------|-----------|--------------------|---------|---------------|--------------|
| Kadar Lignin | 7,917 | 8,10 | 0,183 | 2,259 | 97,741 |
| Kadar Selulosa | 40,609 | 39,37 | 1,239 | 3,051 | 96,949 |
| Kadar Hemiselulosa | 21,860 | 21,40 | 0,460 | 2,104 | 97,896 |

Catatan: *Prediksi aplikasi *Design Expert 13.0.5.0*
 **Data hasil validasi

Tabel 10 Perbandingan Lignoselulosa Sebelum dan Sesudah Delignifikasi

| Kulit Buah Kakao | Lignin (%) | Selulosa (%) | Hemiselulosa (%) |
|------------------------|------------|--------------|------------------|
| Sebelum | 15,73 | 40,14 | 19,33 |
| Sesudah | 8,1 | 39,37 | 21,4 |
| Selisih | -7,63 | -0,77 | +2,07 |
| Penurunan/ Peningkatan | -48,506 | -1,918 | +10,709 |

Berdasarkan Tabel 10 apabila dibandingkan dengan kandungan lignoselulosa kulit buah kakao sebelum dan sesudah didelignifikasi pada kondisi optimum memberikan hasil yang cukup baik dan sesuai dengan tujuan dari penelitian ini. Dimana terjadi penurunan lignin sebesar 48,506%, hal ini menyatakan bahwa kondisi optimum ini terbukti efektif dalam mendegradasi lignin. Kandungan selulosa juga sangat baik dipertahankan, dimana tingkat penurunan selulosa hanya sebesar 1,918%. Kandungan hemiselulosa juga menunjukkan hasil yang sangat baik dimana hemiselulosa mengalami kenaikan sekitar 10,709%.

Kenaikan kandungan hemiselulosa pada penelitian ini hampir serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Aggarwal *et al.* (2021) yang menggunakan pelarut asam oksalat pada delignifikasi jerami padi. Hasil yang didapat pada penelitian tersebut adalah pelarut asam lemah 0,1 M dapat meningkatkan kadar hemiselulosa dari 23,9% menjadi 44,7%. Hal ini disebabkan karena konstanta disosiasi asam (pKa) pada asam oksalat yang rendah sehingga dengan mudah melepaskan proton dan dapat memfasilitasi disintegrasi komponen hemiselulosa sehingga kadar hemiselulosa meningkat. Kandungan hemiselulosa yang bertambah juga menunjukkan potensi yang menjanjikan apabila kondisi *microwave-assisted pretreatment* pada penelitian ini diterapkan pada produksi gula pereduksi dan hilirisasinya seperti xilosa dan xilitol (Mardawati *et al.* 2014).

KESIMPULAN

Berdasarkan pembahasan penelitian diatas dapat disimpulkan bahwa, hasil analisis *Design*

Expert menunjukkan konsentrasi pelarut asam oksalat, waktu iradiasi dan daya *microwave* berpengaruh terhadap respon kadar lignin dengan model linear, kadar selulosa dan hemiselulosa dengan model kuadratik. Solusi optimal kondisi proses *microwave-assisted pre-treatment* diperoleh kombinasi perlakuan konsentrasi pelarut asam oksalat 1%, waktu iradiasi 30 menit, dan daya *microwave* 450-Watt dengan tujuan meminimalisasi kadar lignin (*minimalize*), memaksimalkan kadar selulosa (*maximize*), dan menghasilkan kadar hemiselulosa yang terjangkau (*in range*). Percobaan aktual untuk memvalidasi profil prediksi menghasilkan kadar lignin, selulosa, dan hemiselulosa berturut turut sebesar 8,10%, 39,37%, dan 21,40%. Kondisi optimum pada *microwave-assisted pre-treatment* pada penelitian ini terbukti dapat mendegradasi lignin dan mempertahankan selulosa dengan baik, dibuktikan dengan kadar lignin menurun sebesar 48,506%, kadar selulosa hanya menurun sebanyak 1,918%, dan meningkatkan hemiselulosa sebesar 10,709%. Hasil kondisi optimum pada penelitian ini dapat diterapkan pada produksi bioetanol dan xilitol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti berterima kasih kepada Balai Penelitian Tanaman Industri dan Penyegar (BALITTRI) yang telah mendukung pelaksanaan penelitian dengan membantu menyediakan bahan baku untuk dianalisis pada penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

Aggarwal, N., P. Pal, N. Sharma, and S. Saravanamurugan. 2021. Consecutive Organosolv and Alkaline Pretreatment: An

- Efficient Approach toward the Production of Cellulose from Rice Straw. *ACS Omega* 6(41):27247–27258.
- Agustini, L., and L. Efiyanti. 2015. The Effects of Delignification Treatments on Cellulose Hydrolysis and Ethanol Production from Lignocellulosic Wastes 33(1):69–80.
- Ahmad, F. H., N. Ibrahim, M. S. Mahmud, W. Ali, M. B. M. Piah, S. Salleh, and S. Nurdin. 2021. Microwave Irradiation Optimization For Efficient Lignin Removal From Cocoa Shell Waste Using Alkali. *IJUM Engineering Journal* 22(2):21–30.
- Asiedu, N. Y., F. A. Neba, and A. Addo. 2019. Modeling the attainable regions for catalytic oxidation of renewable biomass to specialty chemicals: Waste biomass to carboxylic acids. *South African Journal of Chemical Engineering* 30(July):1–14.
- Bajpai, P. 2016. *Pretreatment of lignocellulosic biomass*. Page *Biomass for Biofuels*.
- Cheng, B., X. Zhang, Q. Lin, F. Xin, R. Sun, X. Wang, and J. Ren. 2018. A new approach to recycle oxalic acid during lignocellulose pretreatment for xylose production. *Biotechnology for Biofuels* 11(1):1–9.
- Cruz, G., M. Huuhtanen, M. Pirila, and E. Alvarenga. 2012. Production of Activated Carbon from Cocoa (*Theobroma cacao*) Pod Husk. *Journal of Civil & Environmental Engineering* 02(02).
- Daud, Z., A. Sari, M. Kassim, A. M. Aripin, H. Awang, Z. M. Hatta, V. Education, U. Tun, H. Onn, and B. Pahat. 2013. Chemical Composition and Morphological of Cocoa Pod Husks and Cassava Peels for Pulp and Paper Production. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 7(9):406–411.
- Direktorat Jenderal Perkebunan. 2021. Produksi Kakao Menurut Provinsi di Indonesia , 2017 - 2021 2021:2021.
- Hamdy, A., S. A. Elhafez, H. Hamad, and R. Ali. 2021. The interplay of autoclaving with oxalate as pretreatment technique in the view of bioethanol production based on corn stover. *Polymers* 13(21).
- Harahap, B. M., A. I. Dewantoro, M. R. Maulid, E. Mardawati, and V. P. Yarlina. 2020a. Autoclave-assisted weak acid pretreatment of oil palm empty fruits bunches for fermentable sugar production. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 443(1):0–12.
- Harahap, B. M., R. Sudarman, F. Sajidah, D. M. I. Wahyuni, and D. T. Sitorus. 2020b. Effect of Microwave Pretreatment on Production of Reducing Sugar from Oil Palm Empty Fruit Bunches. *Jurnal Teknik Kimia dan Lingkungan* 4(2):141–152.
- Hidayat, M. R. 2013. Teknologi Pretreatment Bahan Lignoselulosa:33–48.
- Kalogiannis, K. G., L. Matsakas, J. Aspden, A. A. Lappas, U. Rova, and P. Christakopoulos. 2018. Acid assisted organosolv delignification of beechwood and pulp conversion towards high concentrated cellulosic ethanol via high gravity enzymatic hydrolysis and fermentation. *Molecules* 23(7):1–18.
- Kementerian Perindustrian. 2017. Gambaran Sekilas Industri Kakao. *Departemen Perindustrian*:5–8.
- Kundu, C., and J. W. Lee. 2015. Optimization conditions for oxalic acid pretreatment of deacetylated yellow poplar for ethanol production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 32:298–304.
- Li, S., D. Zhu, K. Li, Y. Yang, Z. Lei, and Z. Zhang. 2013. Soybean Curd Residue: Composition, Utilization, and Related Limiting Factors. *ISRN Industrial Engineering* 2013:1–8.
- Lu, X., B. Xi, Y. Zhang, and I. Angelidaki. 2011. Microwave pretreatment of rape straw for bioethanol production: Focus on energy efficiency. *Bioresource Technology* 102(17):7937–7940.
- Mardawati, E., A. Werner, T. Bley, K. Mtap, Setiadi, and Tjandra. 2014. The Enzymatic Hydrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches to Xylose. *Journal of the Japan Institute of Energy* 93(10):973–978.
- Montgomery, D. C. 2013. *Design and Analysis of Experiments Eighth Edition*. Arizona State University. Page Copyright. Eight Edit.
- Muharja, M., R. F. Darmayanti, B. Palupi, I. Rahmawati, B. A. Fachri, F. A. Setiawan, H. W. Amini, M. F. Rizkiana, A. Rahmawati, A. Susanti, and D. K. Y. Putri. 2021. Optimization of microwave-assisted alkali pretreatment for enhancement of delignification process of cocoa pod husk. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 16(1):31–43.

- Nazir, N., Novelina, E. Juita, C. Amelia, and R. Fatli. 2016a. Optimization of pre-treatment process of cocoa pod husk using various chemical solvents. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology* 6(3):403–409.
- Nazir, N., Novelina, E. Juita, C. Amelia, and R. Fatli. 2016b. Optimization of Pre-treatment Process of Cocoa Pod Husk Using Various Chemical Solvents. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology* 6(3):403–409.
- Nocedal, J., and S. J. Wright. 2000. *Numerical Optimization*. Page *Physical Review*.
- Nurika, I., Z. A. N. M. Majid, and Suprayogi. 2021. The identification of ethanol and aromatic compounds from delignification of cacao pod husk using *Phlebia* sp.MG-60. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 733(1).
- Pangestu, R., S. Amanah, A. B. Juansilfero, Yopi, and U. Perwitasari. 2020. Response surface methodology for microwave-assisted extraction of pectin from cocoa pod husk (*Theobroma cacao*) mediated by oxalic acid. *Journal of Food Measurement and Characterization* 14(4):2126–2133.
- Puligundla, P., S. E. Oh, and C. Mok. 2016. Microwave-assisted pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass to sugars and ethanol: A review. *Carbon Letters* 17(1):1–10.
- Ramaiah, S. K., G. S. Thimappa, L. K. Nataraj, and P. Dasgupta. 2020. Optimization of oxalic acid pre-treatment and enzymatic saccharification in *Typha latifolia* for production of reducing sugar. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology* 18(1):0–8.
- Rambat, N. Hidayat, and B. Rusdiarso. 2015. Aplikasi Limbah Kulit Buah Kakao Sebagai Media Fermentasi Asam Laktat Untuk Bahan Baku Bioplastik.
- Sandesh, K., R. Shishir, and R. C.V. 2020. Optimization and Comparison of Induction Heating and LPG Assisted Acid Pretreatment of Cocoa Pod for ABE Fermentation. *Fuel*.
- Sar, T., V. H. Arifa, M. R. Hilmy, J. A. Ferreira, R. Wikandari, R. Millati, and M. J. Taherzadeh. 2022. Organosolv pretreatment of oat husk using oxalic acid as an alternative organic acid and its potential applications in biorefinery. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Shet, V. B., N. sanil, M. Bhat, M. Naik, L. N. Mascarenhas, L. C. Goveas, C. V. Rao, P. Ujwal, K. Sandesh, and A. Aparna. 2018. Acid hydrolysis optimization of cocoa pod shell using response surface methodology approach toward ethanol production. *Agriculture and Natural Resources* 52(6):581–587.
- Van Soest, P. J., J. B. Robertson, and B. A. Lewis. 1991. Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. *Journal of Dairy Science* 74(10):3583–3597.