

Available online at: <http://reactor.poltekadipdg.ac.id/>**REACTOR****Journal of Research on Chemistry and Engineering**

| ISSN Online 2746-0401 |



Pengaruh *Pre-Treatment* Kimia dan Biologi Terhadap Produksi Biogas dari Kulit Kopi

Dennis Farina Nury ^{1*}, Muhammad Zulfikar Luthfi ², Ahmad Rifqiyah Farohi ³, Tri Widjaja ³

¹ Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Sumatera, Lampung Selatan 35365, Indonesia

² Program Studi Teknik Kimia Bahan Nabati, Politeknik ATI Padang, Padang, 25171, Indonesia

³ Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, 60111, Indonesia

ARTICLE INFORMATION

Received: August 06, 2023

Revised: December 02, 2023

Available online: December 07, 2023

KEYWORDS

Biogas, Coffee Pulp, Lignin, NaOH-H₂O₂ Pretreatment, Rumen Fluid

CORRESPONDENCE

Name: Dennis Farina Nury

E-mail: dennis.nury@tk.itera.ac.id

ABSTRACT

Coffee, as a major commodity in Indonesia, produces a huge number of byproducts and residues during the processing process. Coffee wastes and byproducts produced during coffee berry processing are a major source of contamination and represent significant environmental challenges in the coffee production process. One promising alternative in utilizing coffee wastes is converting into energy source i.e., of biogas from coffee pulp. Coffee pulp has toxic components that act as a methane inhibitor; these type of biomass have a problem with the lignin degradation process, which binds cellulose and hemicellulose. The use of cow's rumen fluid for methane production from coffee pulp is still rare, particularly for rumen fluid. Chemical pretreatment was carried out using alkali-peroxide followed by rumen fluid pretreatment. The performance of biogas produced from coffee pulp (with and without pretreatment) using rumen fluid as an inoculum has been investigated. Biogas was produced in a semi-batch reactor with a working volume of 2 liters for 30 days. Removal lignin, SS, VFA, and biogas yield were measured. This study aims to determine the biogas production from coffee pulp using variation HRT 20 and 30 days. It can be concluded that chemical pretreatment of NaOH - H₂O₂ combination can reduce lignin up to 75.02%. The volume of biogas produced increased with chemical pretreatment and rumen fluid as compared to the substrate with only rumen pretreatment. According to Gas Chromatography analysis, the methane gas obtained from chemical pretreatment and rumen with HRT 30 days is 47.93%, while the methane obtained from rumen pretreatment with HRT 30 days is 34.28%.

PENDAHULUAN

Populasi dan pertumbuhan ekonomi di berbagai negara akan meningkatkan permintaan energi di masa depan. Konsumsi energi global saat ini adalah 542 kuadriliun BTU (QBTU) dan diperkirakan akan meningkat 50% pada tahun 2050 [1]. Energi merupakan kebutuhan pokok manusia, dimana bertambahnya populasi manusia berdampak pada kebutuhan akan energi yang semakin meningkat. Ketergantungan akan energi yang tidak dapat diperbaharui seperti bahan bakar fosil membuat

ketersediaan energi tersebut semakin menipis. Oleh karena itu, dibutuhkan sumber energi alternatif yang dapat diperbaharui, salah satu contohnya adalah biogas.

Biogas merupakan hasil konversi tak langsung dari beberapa energi yang tersimpan dalam zat organik alami menjadi suatu gas berenergi yang dihasilkan sebagai produk akhir fermentasi anaerob [2]. Biogas tersusun atas gas campuran yang komponen utamanya terdiri dari metana dan karbondioksida, dimana nilai energinya dapat dilihat dari kadar metananya [3]. Biogas dapat diproduksi dengan menggunakan berbagai macam

sumber, salah satunya dari limbah agroindustri. Alasan penggunaan limbah agroindustri dalam bioproses yaitu membantu mengurangi limbah hasil produksi pengolahan kopi [4].

Kopi merupakan komoditas terbesar kedua di dunia dan menghasilkan residu dalam jumlah besar dari pemrosesan pengolahan kopi dapat mencapai mencapai sekitar 50% dari produksi kopi [5]. Limbah kulit kopi mengandung selulosa dan hemiselulosa yang dapat dikonversi menjadi biogas [6]. Selain mengandung selulosa dan hemiselulosa, limbah tersebut juga mengandung lignin yang mengikat selulosa dan hemiselulosa sehingga menghambat proses penguraian senyawa tersebut, kafein dan tanin merupakan penghambat pertumbuhan bakteri yang merupakan *inhibitor* (penghambat) dalam proses fermentasi biogas [3], [7]. Sehingga zat-zat tersebut harus dihilangkan agar proses fermentasi biogas dapat berjalan lebih optimal dan menghasilkan volume biogas yang lebih banyak.

Untuk menghilangkan atau mengurangi kadar lignin pada kulit kopi, seperti: kafein dan tanin, diperlukan proses delignifikasi atau *pre-treatment*. Salah satu studi pada *pre-treatment* lignin batang sorghum menggunakan larutan alkali dapat mendegradasi lignin, sehingga meningkatkan produksi metana yang diuji pada sorghum [8]. Studi lain melaporkan bahwa *pre-treatment* alkalin/oksidatif dengan $\text{NaOH-H}_2\text{O}_2$ adalah metode paling efektif untuk meningkatkan hidrolisa enzimatis dibandingkan *pre-treatment* dengan asam dan reagen oksidatif [9], [10].

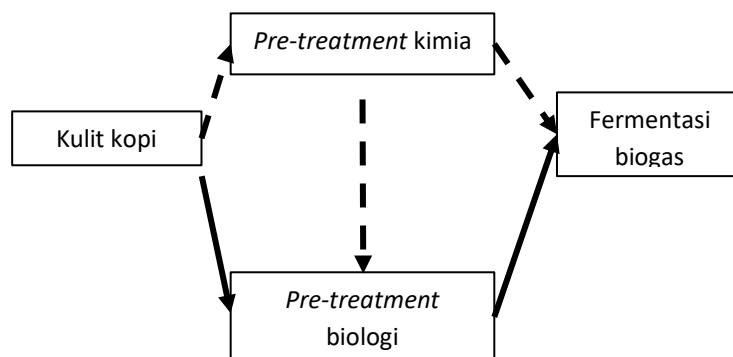
Mikroorganisme rumen sapi terdiri dari mikroba anaerob selulolitik dengan aktivitas enzim yang tinggi untuk mendegradasi biomassa lignoselulosa dibandingkan dengan mikroorganisme anaerob lainnya [11]. Dimana cairan rumen sapi yang ditambahkan ke dalam biodigester memberikan pengaruh yang signifikan terhadap produksi biogas, dengan meningkatkan laju produksi biogas, jika dibandingkan dengan biogas yang dihasilkan tanpa penambahan cairan rumen sapi [3]. Hal ini membuat rumen memiliki waktu tinggal yang sangat singkat, sekitar 25 - 30 jam [12]. Beberapa peneliti menggunakan cairan rumen sapi untuk memproduksi metana dari ampas tebu dan dedak jagung [13], jerami jagung [14], jerami padi [15], [16], dan limbah kertas [11] dengan hasil yang signifikan, yaitu lebih dari 30% hingga 70% dari hasil metana teoritis. Berbeda dengan ampas kopi yang memiliki kandungan racun sebagai penghambat produksi metana, jenis-jenis biomassa tersebut umumnya memiliki masalah pada proses degradasi lignin yang mengikat selulosa dan hemiselulosa. Penggunaan cairan rumen sapi untuk

produksi metana dari kulit kopi masih jarang dilakukan, terutama untuk campuran kotoran sapi dan cairan rumen.

Produksi biogas dari substrat limbah agroindustri adalah salah satu teknologi yang paling menuntut untuk menghasilkan energi secara berkelanjutan dengan memperhatikan lingkungan. Tujuan utama dari penelitian ini adalah untuk mengevaluasi pengaruh *pre-treatment* secara kimia dan biologi terhadap produksi biogas dari substrat kulit kopi menggunakan reaktor *semi-batch* dengan variasi HRT (*Hydraulic Retention Time*) 20 dan 30 hari.

METODOLOGI

Skema penelitian pembuatan biogas ditunjukkan pada gambar 1, dimana limbah kulit kopi akan diberikan *pre-treatment* dengan 2 metode, yaitu metode kimia dan metode biologi. Setelah diberikan *pre-treatment* kimia, akan dilakukan analisa menggunakan DNS (3,5-Dinitrosalicylic Acid) untuk mengetahui kadar gula reduksi [17]. Metode *Tappi Acid-insoluble in wood and pulp* (T 222 om-02) untuk mengetahui kadar lignin [18]. Sedangkan untuk hasil *pre-treatment* biologis akan dianalisa VFA (*Volatile Fatty Acid*) dan SS (*Suspended Solid*) [7]. Konsentrasi gas metana dan karbondioksida di dalam biogas dianalisa menggunakan GC (*Gas Chromatography*).



Gambar 1. Skema penelitian biogas dari kulit kopi

Hasil dari proses *pre-treatment* kemudian difermentasi dengan menggunakan *starter* biogas dari digester aktif. Fermentasi biogas berisi substrat kulit kopi hasil *pre-treatment* menggunakan metode kimia dan biologi. Jenis reaktor yang digunakan adalah *semi-batch* reaktor bervolume 2 L dengan variasi HRT 20 dan 30 hari.

Pre-treatment Limbah Kulit Kopi dengan Metode Kimia Alkali Hidroksida (NaOH dan H₂O₂)

Kulit kopi didapatkan dari pengolahan kopi rakyat di Malang, Jawa Timur. Kulit kopi dilakukan pengeringan dibawah sinar matahari hingga diperoleh kadar air 11%, kemudian dilakukan proses penyeragaman ukuran hingga 100 mesh. *Pre-treatment* kimia dengan alkali

hidroksida menggunakan larutan NaOH dan H₂O₂ 30%. Kulit kopi yang telah melalui proses pengeringan dan penyeragaman ukuran, ditimbang sebanyak 170 gr dan dimasukkan kedalam labu leher tiga 2 L. Larutan 1% NaOH sebanyak 1540 mL ditambahkan kedalam labu leher tiga dan diaduk hingga homogen, kemudian larutan dalam labu leher tiga dipanaskan menggunakan *hotplate* hingga temperatur larutan 80 °C. Saat temperatur larutan telah tercapai 80 °C dijaga konsisten selama 1 jam. Berikutnya ditambahkan larutan H₂O₂ 5% (v/v) dengan pH larutan disesuaikan hingga 11.5 dengan menambahkan larutan NaOH 6 M. Lama waktu proses selama 6 jam dimulai saat pH 11.5 tercapai.

Pre-treatment Limbah Kulit Kopi dengan Cairan Rumen Sapi

Bahan baku yang digunakan yaitu kulit kopi hasil *pre-treatment* kimia dengan alkali hidroksida menggunakan larutan NaOH dan H₂O₂ 30% sebelumnya dan cairan rumen sapi dengan kondisi sebanyak 60 gr massa substrat, dengan volume cairan rumen 1.5 L waktu fermentasi 24 jam. Pada *pre-treatment* menggunakan cairan rumen ini, cairan rumen ditambahkan sebanyak 1.5 L yang dicampur dengan 60 gr substrat hasil *pre-treatment* kimia dalam jerigen 5 L yang diisi dengan gas N₂. pH awal inokulum dipertahankan pada angka 7.

Analisa Suspended Solid

Sampel dari tiap variabel disaring dengan kertas saring dan dimasukkan dalam oven hingga temperatur 105 °C selama 6 jam. Kemudian sampel disimpan pada temperatur kamar dan ditimbang beratnya dan dihitung SS dengan satuan ppm.

$$SS = (MT - MK) / V \times 1000000$$

Mt : Massa total (sampel + kertas saring) (gr)

Mk : Massa kertas saring (gr)

V : Volume sampel (mL)

Analisa Konsentrasi Glukosa dengan Metode DNS (Miller, 1959)

Sebanyak 0.2 mL liquid hasil hidrolisis proses *pre-treatment* dimasukkan dalam tabung reaksi kemudian ditambahkan 1.8 mL akuades. Setelah itu ditambahkan 3 mL larutan DNS dan dihomogenkan menggunakan *vortex*. Selanjutnya, dipanaskan dengan air mendidih selama 10 menit dan didinginkan selama 10 menit. Kemudian setelah temperatur larutan normal (25 °C), diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 540 nm.

Analisa VFAs

VFAs merupakan prekursor metana, semakin tinggi VFAs maka semakin tinggi konversi *yield* metana yang dihasilkan [19]. 5 mL sampel dimasukkan ke dalam gelas ukur 100 mL dan diencerkan dengan penambahan akuades sebanyak 30 mL. Campuran ditambahkan 1 mL H₂SO₄ 15% dan dimasukkan dalam labu destilasi, lalu

diuapkan dengan rangkaian alat destilasi. 30 mL distilat dititrasi menggunakan NaOH 0,1 N. Titrasi dengan menambahkan indikator *phenolphthalein* (PP) hingga ditandai sampel berwarna merah muda (*pink*).

Analisa Komponen dalam Biogas Menggunakan Gas Chromatography (GC)

Untuk mengetahui konsentrasi hidrogen, metana, dan karbondioksida dalam biogas maka dilakukan analisa *Gas Chromatography* menggunakan GC-7900. Kolom yang digunakan HP-PLOT/Q panjang 30 m, diameter dalam 0,53 mm, pori-pori kolom 20 mm df, seri kolom 19095P-Q04. Gas dianalisa menggunakan *thermal conductivity* (TCD) pada temperatur 200 °C dengan arus 40 mA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini berfokus pada penentuan variabel terbaik dalam memproduksi biogas dari limbah kulit kopi dengan *pre-treatment* secara kimia dan biologi. *Pre-treatment* kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah dengan alkali hidroksida menggunakan larutan NaOH dan H₂O₂ 30%. Sedangkan *pre-treatment* secara biologi dilakukan dengan menggunakan cairan rumen sapi. Penelitian dilakukan dengan 4 buah variabel, yaitu *pre-treatment* kimia dan cairan rumen dengan HRT 20 hari,

Hasil Analisa Lignoselulosa

Dari tabel 1 dapat diketahui bahwa *pre-treatment* kimia dengan alkali-peroksida memiliki dampak yang cukup besar dalam menurunkan kandungan lignin pada kulit kopi dengan *removal* lignin yang dicapai cukup tinggi yaitu 75.02%. *Pre-treatment* kimia dengan alkali hidrogen peroksida bertujuan untuk memperoleh substrat kulit kopi yang mudah untuk dihidrolisis, sehingga konsentrasi lignin yang terkandung dalam substrat harus diturunkan.

Tabel 1. Perbandingan Massa Lignin Sebelum dan Setelah Diberikan *Pre-treatment* Alkali Peroksida Beserta % *Removal*nya

Variabel	Sebelum <i>Pre-treatment</i> Kimia	Setelah <i>Pre-treatment</i> Kimia
Massa	0.84 gr	0.21 gr
% <i>Removal</i>	75.02 %	

Ketika konsentrasi lignin dalam substrat turun, maka akan mempermudah enzim memecah kandungan selulosa menjadi glukosa [20]. Secara teori, penggunaan NaOH dapat mendegradasi lignin karena dapat memecah ikatan ester antara jaringan lignin. Ditambahkannya H₂O₂ ini akan melemahkan matriks dalam lignin [10], [21]. Selulosa dan hemiselulosa diperlukan sebagai

sumber glukosa yang merupakan komponen untuk memproduksi biogas. Selulosa merupakan komponen utama penyusun dinding sel yang berupa biopolimer dari glukosa dengan rantai lurus. Rantai panjang selulosa terhubung secara bersama melalui ikatan hidrogen, interaksi hidrofobik, dan gaya van der Waals [22]. Hemiselulosa adalah polimer yang heterogen tersusun dari pentosa, heksosa dan gula. Hidrolisis pada hemiselulosa menjadi monomer yang mengandung glukosa, mannosa, galaktosa, xilosa dan arabinose lebih mudah dengan menggunakan asam. Hemiselulosa mengikat lembaran serat selulosa membentuk mikrofibril yang meningkatkan stabilitas dinding sel dan berikatan silang dengan lignin membentuk jaringan kompleks serta memberikan struktur yang kuat [23].

Tabel 2. Perbandingan Massa Selulosa dan Hemiselulosa pada Kulit Kopi Tanpa dan dengan *Pre-treatment* Kimia

Variabel	Substrat Tanpa <i>Pre-treatment</i> Kimia	Substrat Dengan <i>Pre-treatment</i> Kimia
Massa Hemiselulosa	0.02 gr	0.03 gr
Massa Selulosa	0.19 gr	0.34 gr

Berdasarkan tabel 2, dapat disimpulkan bahwa massa hemiselulosa dan selulosa lebih besar pada kulit kopi yang telah melalui proses *pre-treatment* kimia. Hal ini dikarenakan selulosa dan hemiselulosa mengisi bagian dari lignin yang telah dikurangi kadarnya akibat *pre-treatment* kimia [10]. Hal ini diharapkan dapat memperbesar volume biogas yang diproduksi.

Berdasarkan tabel 3 dapat diketahui perbandingan komposisi lignin, selulosa, dan hemiselulosa pada kulit kopi yang tanpa dan diberikan *pre-treatment* secara

kimia. Lignin yang menurun jauh hingga angka 10.51% dari awalnya 42.10% memberikan slot kekosongannya kepada selulosa, hemiselulosa, dan komponen lainnya seperti yang tertera pada tabel 3.

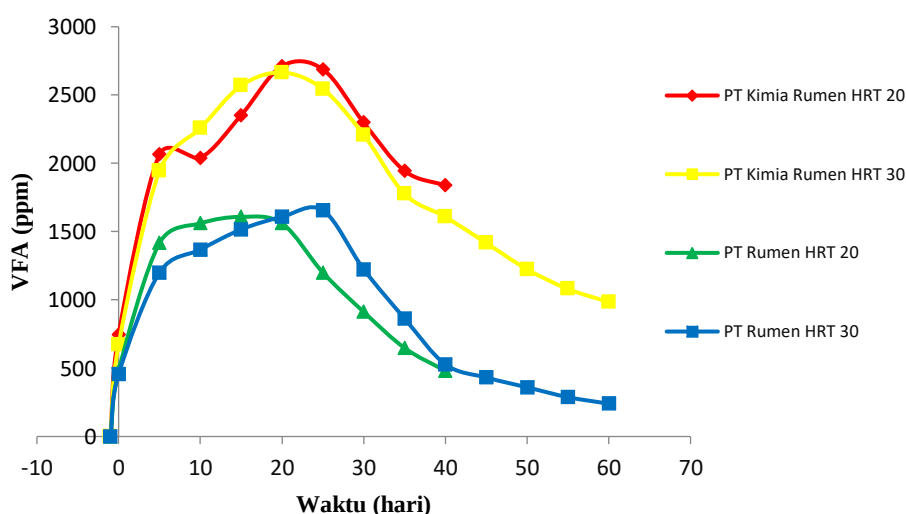
Tabel 3. Perbandingan Komposisi Lignoselulosa dalam Substrat Kulit Kopi

Komposisi	Dengan <i>Pre-treatment</i> Kimia	Tanpa <i>Pre-treatment</i> Kimia
Lignin	10.51%	42.10%
Selulosa	68.32%	38.52%
Hemiselulosa	7.00%	5.88%
Lain-lain	14.17%	13.50%
Total	100%	100%

Hasil Analisa VFA

Salah satu fungsi dari cairan rumen adalah menghasilkan VFA dimana merupakan senyawa *intermediate* (asetat, propionat, butirat, laktat), yang dihasilkan selama proses asidogenesis dalam proses anaerobik dan merupakan senyawa penting dalam produksi biogas [7]. Asam asetat dan asam butirat dihasilkan pada pH rendah, sedangkan asam asetat dan propionat dihasilkan pada saat pH 8 [3].

Dalam rumen terjadi dua tahap pencernaan oleh enzim – enzim yang dihasilkan oleh mikroba. Pertama mikroba menghidrolisa substrat menjadi monosakarida, seperti glukosa, fruktosa dan pentosa. Hasil pencernaan tahap pertama masuk ke jalur glikolisis dan dicerna pada tahap kedua yang menghasilkan piruvat yang selanjutnya diubah menjadi VFA [13]. Konsentrasi VFA yang tinggi dapat menurunkan pH larutan [7], [19]. Tetapi konsentrasi VFA yang tinggi juga dapat meningkatkan produksi biogas jika kondisi pH netral [24].



Gambar 2. Grafik Volatile Fatty Acid (VFA) Terhadap Waktu (hari)

Gambar 3 menunjukkan grafik konsentrasi VFA terhadap waktu. Titik awal (saat VFA=0) dimulai satu hari sebelum substrat kulit kopi dan cairan rumen dimasukkan ke dalam reaktor. Terlebih dahulu dilakukan *pre-treatment* cairan rumen selama 24 jam. Setelah itu diambil sampel dan dianalisa sebagai VFA hari ke-0. Dari grafik dapat diketahui bahwa pada 5 hari pertama merupakan saat yang sangat produktif dalam produksi VFA. Dalam kurun waktu 10 hari pertama, hidrolisis dan asidifikasi terjadi secara bersamaan dimana molekul organik kompleks yang dihidrolisis menjadi monomer atau molekul terlarut langsung diproses oleh bakteri *acidogenic* untuk menghasilkan VFA. Produksi VFA cenderung melambat ketika memasuki hari ke-11, hingga akhirnya mencapai puncaknya di kisaran hari ke 20-25. Selanjutnya memasuki tahap metanasi, yaitu tahap dimana VFA berperan sebagai substrat untuk produksi gas metana dan karbondioksida. Hal ini dapat ditandai dengan konsentrasi VFA yang terus menurun.

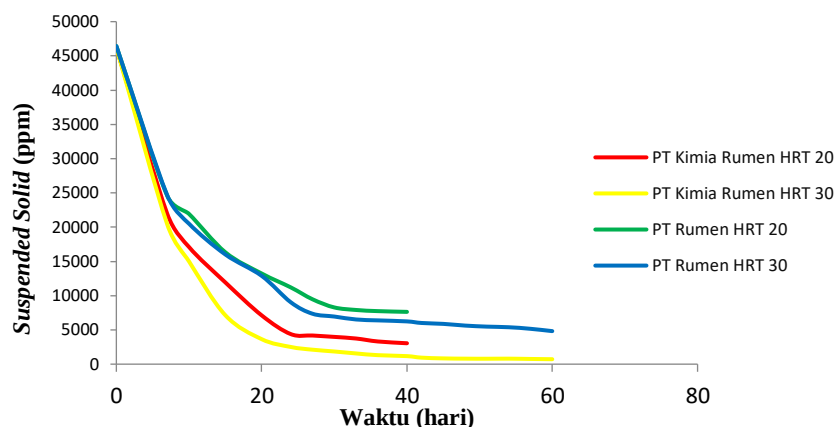
Analisa Suspended Solid

TSS atau *Total Suspended Solid* diklasifikasikan menjadi *solid* melayang yang bersifat organik dan *solid* terendap yang dapat bersifat organik dan anorganik. *Suspended solid* adalah zat padat dalam suspensi yang dalam keadaan tenang dapat mengendap setelah waktu tertentu karena pengaruh gaya beratnya. Penentuan *suspended solid* tersebut dapat melalui volumenya yang disebut dengan analisis volume lumpur (*sludge volume*) dan dapat melalui bobotnya yang disebut dengan analisis

lumpur kasar atau umumnya disebut zat padat terendap (*settleable solids*) [3].

Berdasarkan grafik pada gambar 4, dapat diketahui bahwa nilai *suspended solid* semakin lama berada dalam reaktor akan semakin menurun. Pada 10 hari pertama, penurunan nilai SS sangat besar. Tiga hari pertama dalam *anaerobic digestion* merupakan waktu dimana degradasi molekul organik terjadi secara besar-besaran [7], [25]. Bahkan pada penelitian ini penurunan nilai SS secara drastis terjadi hingga hari ke-7. Setelah itu, penurunan nilai SS semakin melambat. Hingga mulai hari ke-30, penurunan nilai SS sangat sedikit dan dapat dikatakan mencapai kondisi *steady state*, karena setiap hari juga dilakukan proses *feeding*.

Pada gambar 4 juga dapat diketahui bahwa semakin besar HRT, maka penurunan nilai SS semakin besar, baik pada substrat yang diberikan *pre-treatment* kimia maupun tidak. Sementara itu, untuk substrat yang diberikan *pre-treatment* kimia, baik yang memiliki HRT 20 hari ataupun 30 hari, penurunan nilai SSnya lebih besar dibandingkan substrat yang hanya diberikan *pre-treatment* rumen saja. Hal ini disebabkan oleh kandungan kafein, tannin, dan polifenol yang masih terkandung dalam substrat yang tidak diberikan *pre-treatment* kimia masih cukup tinggi [2], [26]. Zat-zat tersebut yang merupakan *inhibitor* bagi bakteri untuk mencerna molekul-molekul organik, sehingga nilai SSnya masih lebih tinggi dibandingkan substrat yang diberikan *pre-treatment* kimia [27].



Gambar 3. Grafik *Suspended Solid* (ppm) Terhadap Waktu (hari)

Analisa Gula Reduksi

Pre-treatment alkali peroksida juga akan mengkonversi substrat kulit kopi menjadi gula reduksi yang terbentuk selama proses *pre-treatment* ini berasal dari hidrolisis selulosa menjadi glukosa dan hemiselulosa menjadi senyawa penyusunnya, yaitu heksosa, pentosa dan sedikit asam [10], [28]. Gula reduksi yang dihasilkan pada tahapan ini akan digunakan, tetapi berada pada

sampel cair hasil *pre-treatment* dimana terkandung konsentrasi kafein, tanin, dan polifenol lain yang berperan sebagai *inhibitor* [7]. Untuk memisahkan gula reduksi yang terdapat pada sampel cair tersebut memerlukan proses yang lebih sulit, sehingga gula reduksi tersebut dibuang ketika proses pencucian substrat hasil *pre-treatment*. Tinjauan variabel terbaik dari segi kandungan gula reduksi pada tahapan ini adalah dari konsentrasi gula reduksi yang paling kecil. Harapannya

tidak banyak substrat yang terhidrolisa menjadi gula reduksi yang akan terbuang.

Dari *pre-treatment* yang telah diberikan terhadap substrat kulit kopi, selanjutnya dilakukan analisa dan hasilnya adalah kulit kopi sebelum diberikan *pre-treatment* kimia memiliki kandungan gula reduksi 12.5 g/L. Sedangkan setelah diberikan *pre-treatment* kimia, kandungan gula reduksi turun menjadi 9,1 g/L. Jumlah gula reduksi yang terbuang ini cukup banyak, namun jika dibandingkan dengan yang masih tetap berada dalam fase *solid*nya masih lebih banyak yang tertinggal.

Analisa Gas Chromatography

Pre-treatment kulit kopi dengan cairan rumen akan menghasilkan biogas. Rumen sapi merupakan salah satu tempat tumbuhnya mikroba seperti bakteri. Salah satu dari jenis bakteri yang hidup dalam rumen tersebut adalah bakteri metanogenik, yang dapat merombak zat organik menjadi gas metana [7]. Produksi gas merupakan hasil proses fermentasi yang terjadi di dalam rumen yang dapat menggambarkan banyaknya bahan organik yang tercerna. Perbedaan nilai pencernaan disebabkan variasi total koloni mikroba [3]. H₂ dan CO₂ merupakan precursor terbesar bagi CH₄ dalam rumen. Produksi CH₄ dari VFA merupakan proses yang sangat lambat, sehingga jika dibandingkan dengan produksi metana dengan substrat dari CO₂ dan hidrogen nilainya jauh dibawah [25], [27]. Berdasarkan analisa yang telah dilakukan, diperoleh hasil sebagaimana yang tersaji dalam tabel 4 berikut:

Tabel 4. Perbandingan Konsentrasi Gas dengan Analisa Gas Chromatography

Variabel	Konsentrasi		
	CH ₄	CO ₂	Lain-lain
<i>Pre-treatment</i> Kimia Rumen HRT 30	47.93%	30.34 %	21.83%
<i>Pre-treatment</i> Rumen HRT 30	34.28 %	7.01 %	58.71 %

Berdasarkan tabel 4 diatas hasil analisa GC, dapat diketahui bahwa pada variabel dengan *pre-treatment* kimia, konsentrasi metana meningkat dibandingkan pada variabel yang tidak diberikan *pre-treatment* kimia. Pada tabel 4 juga dapat diketahui bahwa volume biogas pada variabel dengan *pre-treatment* kimia lebih besar dibandingkan pada variabel tanpa *pre-treatment* kimia. Sehingga dari tabel 4 dapat diketahui bahwa *pre-treatment* kimia dapat meningkatkan kualitas dan kuantitas biogas.

KESIMPULAN

Pre-treatment kimia kombinasi NaOH – H₂O₂ dapat menurunkan kandungan lignin dan inhibitor lain seperti

kafein dan tanin. Kadar lignin dapat diturunkan hingga 75.02%. Dengan adanya *pre-treatment* kimia dan cairan rumen, volume biogas yang dihasilkan pun meningkat jika dibandingkan dengan substrat yang hanya diberikan *pre-treatment* rumen saja, yaitu dari analisa GC, gas metana yang didapat dari *pre-treatment* kimia dan rumen dengan HRT 30 hari yaitu sebesar 47.93%, dibanding dengan *pre-treatment* rumen dengan HRT 30 hari metana yang diperoleh yaitu 34.28%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] A. Abraham *et al.*, "Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 301, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122725.
- [2] E. Martínez-Gutiérrez, "Biogas production from different lignocellulosic biomass sources: advances and perspectives," *3 Biotech*, vol. 8, no. 5, 2018, doi: 10.1007/s13205-018-1257-4.
- [3] T. Widjaja, T. Iswanto, A. Altway, M. Shovitri, and S. R. Juliastuti, "Methane production from coffee pulp by microorganism of rumen fluid and cow dung in co-digestion," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 56, pp. 1465–1470, 2017, doi: 10.3303/CET1756245.
- [4] S. R. Juliastuti, T. Widjaja, A. Altway, V. A. Sari, D. Arista, and T. Iswanto, "The effects of microorganism on coffee pulp pretreatment as a source of biogas production," *MATEC Web Conf.*, vol. 156, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1051/mateconf/201815603010.
- [5] T. Selvankumar *et al.*, "Process optimization of biogas energy production from cow dung with alkali pre-treated coffee pulp," *3 Biotech*, vol. 7, no. 4, 2017, doi: 10.1007/s13205-017-0884-5.
- [6] G. Corro, U. Pal, F. Bañuelos, and M. Rosas, "Generation of biogas from coffee-pulp and cow-dung co-digestion: Infrared studies of postcombustion emissions," *Energy Convers. Manag.*, vol. 74, pp. 471–481, 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.07.017.
- [7] S. R. Juliastuti, T. Widjaja, A. Altway, and T. Iswanto, "Biogas production from pretreated coffee-pulp waste by mixture of cow dung and rumen fluid in co-digestion," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1840, 2017, doi: 10.1063/1.4982341.
- [8] M. Rollini, C. Sambusiti, A. Musatti, E. Ficari, I. Retinò, and F. Malpei, "Comparative performance of enzymatic and combined alkaline-enzymatic pretreatments on methane production from ensiled sorghum forage," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 37, no. 12, pp. 2587–2595, 2014, doi: 10.1007/s00449-014-1235-0.
- [9] D. P. Singh and R. K. Trivedi, "Acid and alkaline pretreatment of lignocellulosic biomass to produce ethanol as biofuel," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 5, no. 2, pp. 727–734, 2013.

- [10] D. F. Nury, M. Z. Luthfi, and Y. Variyana, "Pengaruh Pretreatment Alkali Hidroksida Terhadap Produksi Gula Reduksi dari Limbah Kulit Kopi," vol. 1, no. 1, pp. 1–6, 2023.
- [11] Y. Baba, C. Tada, Y. Fukuda, and Y. Nakai, "Improvement of methane production from waste paper by pretreatment with rumen fluid," *Bioresour. Technol.*, vol. 128, pp. 94–99, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.09.077.
- [12] Z. B. Yue, W. W. Li, and H. Q. Yu, "Application of rumen microorganisms for anaerobic bioconversion of lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 128, pp. 738–744, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.11.073.
- [13] A. K. Kivaisi and S. Eliapenda, "Application of rumen microorganisms for enhanced anaerobic degradation of bagasse and maize bran," *Biomass and Bioenergy*, vol. 8, no. 1, pp. 45–50, 1995, doi: 10.1016/0961-9534(94)00075-5.
- [14] W. Jin, X. Xu, Y. Gao, F. Yang, and G. Wang, "Anaerobic fermentation of biogas liquid pretreated maize straw by rumen microorganisms in vitro," *Bioresour. Technol.*, vol. 153, pp. 8–14, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.10.003.
- [15] H. Anwar, T. Widjaja, and D. H. Prajitno, "Produksi Biogas dari Jerami Padi Menggunakan Cairan Rumen dan Kotoran Sapi," *CHEESA Chem. Eng. Res. Artic.*, vol. 4, no. 1, p. 1, 2021, doi: 10.25273/cheesa.v4i1.7406.1-10.
- [16] T. Widjaja, Noviyanto, A. Altway, and S. Gunawan, "The effect of rumen and mixed microorganism (rumen and effective microorganism) on biogas production from rice straw waste," *ARNP J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 2702–2710, 2016.
- [17] G. L. Miller, "Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar," *Anal. Chem.*, vol. 31, no. 3, pp. 426–428, 1959, doi: 10.1021/ac60147a030.
- [18] TAPPI, *TAPPI/ANSI Test Method T 401 om-15 - Fiber analysis of paper and paperboard*, no. January. 2018.
- [19] T. Widjaja, S. Nurkhamidah, A. Altway, A. A. Z. Rohmah, and F. Saepulah, "Chemical pre-treatments effect for reducing lignin on cocoa pulp waste for biogas production," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2349, 2021, doi: 10.1063/5.0051903.
- [20] M. Asgher, Z. Ahmad, and H. M. N. Iqbal, "Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 488–495, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.10.005.
- [21] T. Widjaja, A. Altway, S. Nurkhamidah, L. Edahwati, F. Z. Lini, and F. Oktafia, "The effect of pretreatment and variety of microorganisms to the production of ethanol from coffee pulp," *ARNP J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 1056–1060, 2016.
- [22] D. N. Afifah, N. Damajanti, M. Mustholidah, and H. Hariyanti, "Delignification of Cassava Peel by Using Alkaline Hydrogen Peroxide Method: Study of Peroxide Concentration, Solid/Liquid Ratio, and pH," *J. Tek. Kim. dan Lingkung.*, vol. 6, no. 2, p. 128, 2022, doi: 10.33795/jtkl.v6i2.334.
- [23] J. A. Ferreira, P. Brancoli, S. Agnihotri, K. Bolton, and M. J. Taherzadeh, *A review of integration strategies of lignocelluloses and other wastes in 1st generation bioethanol processes*, vol. 75. Elsevier Ltd, 2018. doi: 10.1016/j.procbio.2018.09.006.
- [24] S. J. Malode, K. K. Prabhu, R. J. Mascarenhas, N. P. Shetti, and T. M. Aminabhavi, "Recent advances and viability in biofuel production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 10, no. December 2020, p. 100070, 2021, doi: 10.1016/j.ecmx.2020.100070.
- [25] A. Mamun, A. Pet, and E. Biotechnol, "Production of Biogas by Utilizing Rumen Digesta for Sustainable Environment," *Arch. Pet. Environ. Biotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 1–9, 2018, doi: 10.29011/2574-7614.100038.
- [26] "Enhanced Bioethanol Production by H₂O₂ PretreatmentHydrolysis-Fermentation of Rice Husk", [Online]. Available: <https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122725>
- [27] H. Hermansyah, F. F. Fedrizal, A. Wijanarko, M. Sahlan, T. S. Utami, and R. Arbianti, "Biogas production from co-digestion of cocoa pod husk and cow manure with cow rumen fluid as inoculum," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2255, no. September, 2020, doi: 10.1063/5.0017383.
- [28] V. Barlianti, D. Dahnum, H. Hendarsyah, and H. Abimanyu, "Effect of Alkaline Pretreatment on Properties of Lignocellulosic Oil Palm Waste," vol. 16, pp. 195–201, 2015, doi: 10.1016/j.proche.2015.12.036.