

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### A. Bioetanol

Bioetanol adalah etanol yang diproduksi oleh mikroba dengan menggunakan bahan nabati yang mengandung bahan nabati pati, seperti dari jagung, ubi jalar atau ubi kayu. Secara lebih spesifik bioetanol adalah cairan yang dihasilkan melalui proses fermentasi gula dari penguraian sumber karbohidrat dengan bantuan mikroorganisme (Anonim, 2007). Bioetanol dapat juga diartikan sebagai bahan kimia yang memiliki ada sifat kesamaan dengan minyak premium, karena terdapatnya unsur – unsur seperti karbon (C) dan hidrogen (H) (Khairani, 2007).

Bioetanol bermanfaat sebagai energi alternatif pengganti bahan bakar minyak. Pemanfaatan bioetanol ialah dengan mensubstitusi langsung pada bahan bakar premium (Samsuri *et al.*, 2007). Bioetanol dapat dibuat etanol 99,5% atau *fuel grade ethanol* yang bisa digunakan untuk campuran gasohol. Perbandingan jumlah etanol dan bensin dalam gasohol adalah 10% bioetanol dan 90% bensin (Gozan *et al.*, 2007).

Bioetanol generasi pertama yang dibuat dari bahan nabati mengandung gula dan pati harganya masih relatif tinggi karena bahan bakunya juga digunakan sebagai bahan pangan dan pakan (Odling-Smee, 2007). Untuk menghindari

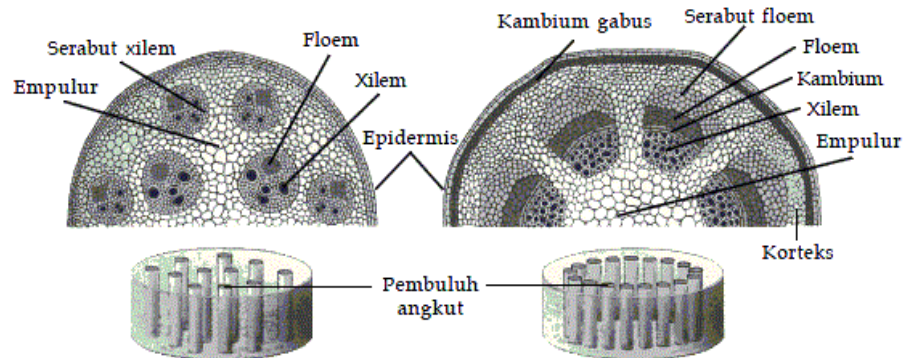
konflik antara penggunaan gula dan pati untuk biofuel atau untuk pangan dan pakan, bioethanol generasi kedua perlu dikembangkan di Indonesia.

Bioetanol generasi kedua dibuat dari bahan nabati yang mengandung selulosa dan lignin (Carere *et al.*, 2008; Gomez *et al.*, 2008). Untuk memproduksi bioetanol dari bahan lignoselulosa, menurut Howard *et al.* (2003) ada 4 tahap yang harus dilalui; yaitu (1) perlakuan awal (*pretreatment*) secara fisik, kimia, atau dan biologi, (2) hidrolisis polimer (selulosa, hemiselulosa, lignin) menjadi gula sederhana (heksosa, xilosa), (3) fermentasi gula oleh mikroba untuk menghasilkan ethanol, dan (4) pemisahan dan pemurnian ethanol yang dihasilkan (Gambar 4). Saat sekarang, produksi bioethanol dari bahan yang mengandung selulosa dan lignin belum efektif secara biaya (biayanya masih mahal) sebab secara teknis masih banyak hambatan yang harus dipecahkan (Gomez *et al.*, 2008). Salah satu hambatan yang harus dipecahkan adalah teknik perlakuan awal (tahap ke 1) dan teknik hidrolisis selulosa dan lignin menjadi gula (tahap ke 2).

## **B. Ampas Tebu**

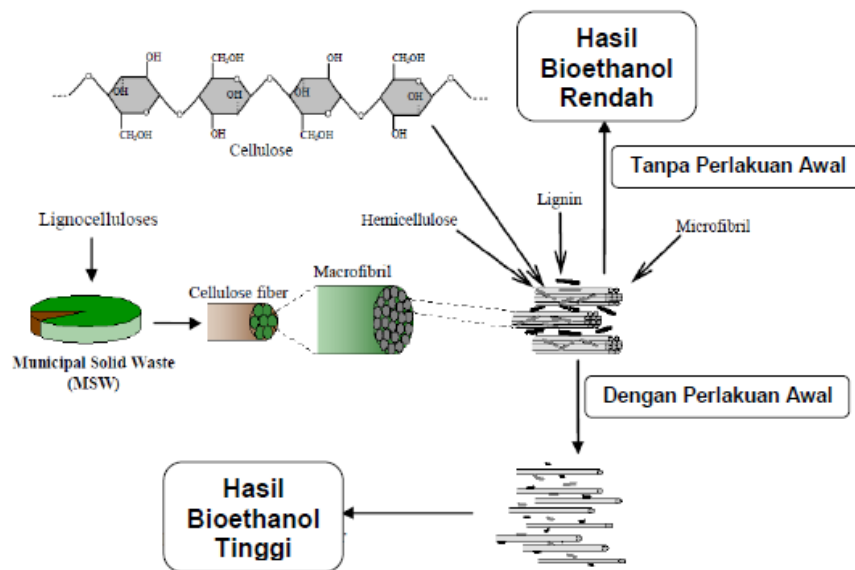
Ampas tebu merupakan residu dari batang tebu setelah tebu dihancurkan dan diekstrak yang mengandung air, serat, dan sejumlah kecil padatan terlarut. Komponen ampas tebu tergantung dari varietas tebu, tingkat kemasakan, cara pemanenan, dan efisiensi akhir dari proses penggilingan (Paturau, 1982). Ampas tebu berasal dari tanaman tebu (*Saccharum officinarum*) yang termasuk dalam golongan tumbuh-tumbuhan berbiji satu (*monocotyledonae*).

Ampas tebu secara fisik terbagi menjadi dua fraksi yaitu fraksi serat panjang dan fraksi pith (gabus). Fraksi serat panjang terdiri dari serat-serat yang mempunyai dinding sel yang agak tebal dan relatif panjang, dan sebagian besar terdapat di sekitar pembuluh (*vascular bundles*) yang tersebar di dalam batang. Fraksi gabus terdiri dari sel-sel yang berdinding tipis, berasal dari jaringan dasar (parenkim) yang dalam tanaman berfungsi sebagai penyimpan gula (Muliah, 1975). Penampang melintang tebu disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Penampang melintang tebu  
Sumber : Biologi, 2009

Ampas tebu tidak dapat langsung difermentasi oleh mikroba menjadi biofuel karena mengandung selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang merupakan senyawa kompleks lignoselulosa. Senyawa kompleks ini harus didegradasi terlebih dahulu untuk melepaskan struktur lignin dan menyisahkan selulosa dan hemiselulosanya lalu dihidrolisis menjadi gula sederhana sebelum difermentasi oleh mikroba menjadi bioetanol (Gambar 2).



Gambar 2. Skematik makro dan mikrofibril dalam serat selulosa bahan lignoselulosa dan pengaruh perlakuan awal terhadap hasil bioethanol  
Sumber : Taherzadeh and Karimi, 2007

Perlakuan awal terhadap biomasa limbah agroindustri sebelum difermentasi dapat dilakukan dengan berbagai metode. Taherzadeh *et al.* (2007) menggolongkan perlakuan awal lignoselulosa untuk produksi bioetanol menjadi 3 kelompok besar; yaitu (1) perlakuan awal fisik (*ball milling, two-roll milling, hamer milling, colloid milling, vibro energy milling, hidrotermal, extrusion, expansion, pyrolysis, gamma-ray irradiation, electron-beam irradiation, and microwave irradiation*), (2) perlakuan awal fisikokimia dan kimia (*Explosion: steam explosion, ammonia fiber explosion/AFEX, CO<sub>2</sub> explosion, SO<sub>2</sub> explosion; Alkali: sodium hydroxide, ammonia, ammonia sulfite; Gas: chkoride dioxide, nitrogen dioxide; Acid: sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphoric acid, sulfur dioxide; Oxidizing Agent: hydrogen peroxide, wet oxidation, ozone; Cellulos Solvents: cadoxen, CMCS; Solvent Extraction of Lignin: etanol-water extraction, benzene-watr extraction, ethylene glycol extraction, butanol-water extraction, swelling agent*), (3) perlakuan awal biologi (*actinomycetes, fungi*), dan perlakuan menggunakan enzim. Pada biomassa lignoselulosa hanya selulosa dan hemiselulosa yang bisa diolah menjadi monosakarida untuk pembuatan etanol (Gozan *et al.*, 2007).

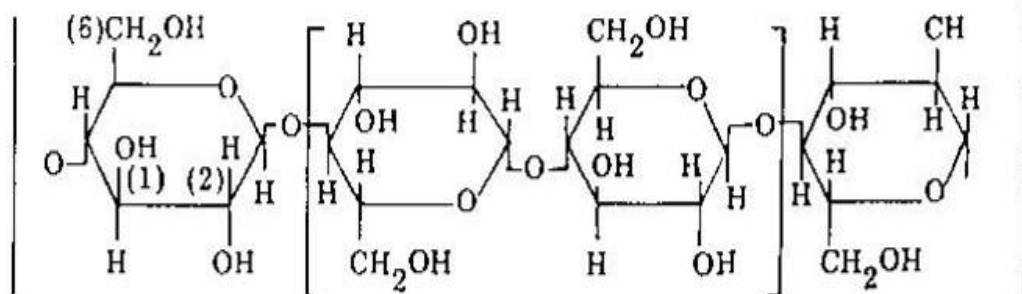
## C. Komponen Kimia Bahan Lignoselulosa

Bahan lignoselulosa yang terdapat di alam umumnya mengandung selulosa, hemiselulosa, dan lignin.

### 1. Selulosa

Selulosa adalah polimer glukosa (hanya glukosa) yang tidak bercabang. Bentuk polimer ini memungkinkan selulosa saling menumpuk/terikat menjadi bentuk serat yang sangat kuat. Panjang molekul selulosa ditentukan oleh jumlah unit glucan di dalam polimer, disebut dengan derajat polimerisasi. Rumus empiris selulosa adalah  $(C_6H_{12}O_5)_n$ ,  $n$  merupakan derajat polimerisasi yang jumlahnya antara 1.200-10.000 dan panjang molekulnya lebih kurang 5.000 nm.

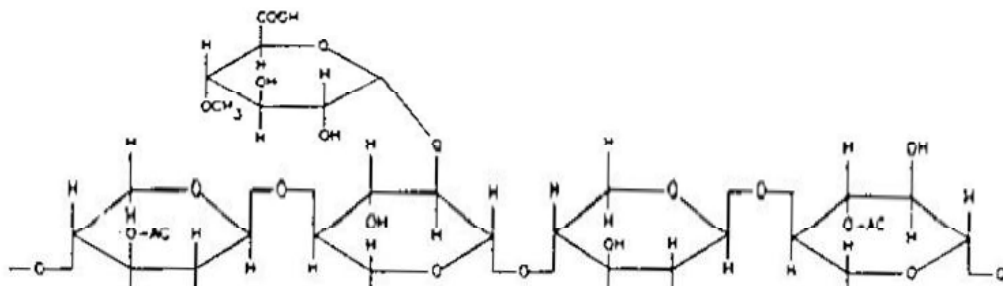
Molekul selulosa terdiri dari beberapa molekul selulosa paralel yang dihubungkan dengan ikatan hidrogen yang membentuk mikrofibril. Mikrofibril ini bersifat sangat kuat dan tidak dapat ditembus oleh air. Bagian ini disebut dengan bagian kristalin dari selulosa, sementara bagian yang mengandung sedikit hidrogen disebut amorf (Widyasari, 2011). Struktur selulosa disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur Selulosa  
Sumber : Oktarina, 2009

## 2. Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah polisakarida yang berikatan dengan selulosa pada bagian tanaman. Hemiselulosa terikat dengan polisakarida, protein, lignin, dan lebih mudah larut dalam larutan alkali dibandingkan dengan selulosa (Anindyawati, 2009). Hemiselulosa merupakan heteropolimer bercabang dari glukosa, xylosa, galaktosa, dan arabinosa (Cowling didalam Gaden *et al.* 1976). Rantai urutan hemiselulosa dapat terdiri dari satu macam monomer (homopolimer), misalnya xylan dan dapat juga dua atau lebih monomer, misalnya glukomanan (Fengel dan Wegener, 1995). Struktur hemiselulosa disajikan pada Gambar 4.

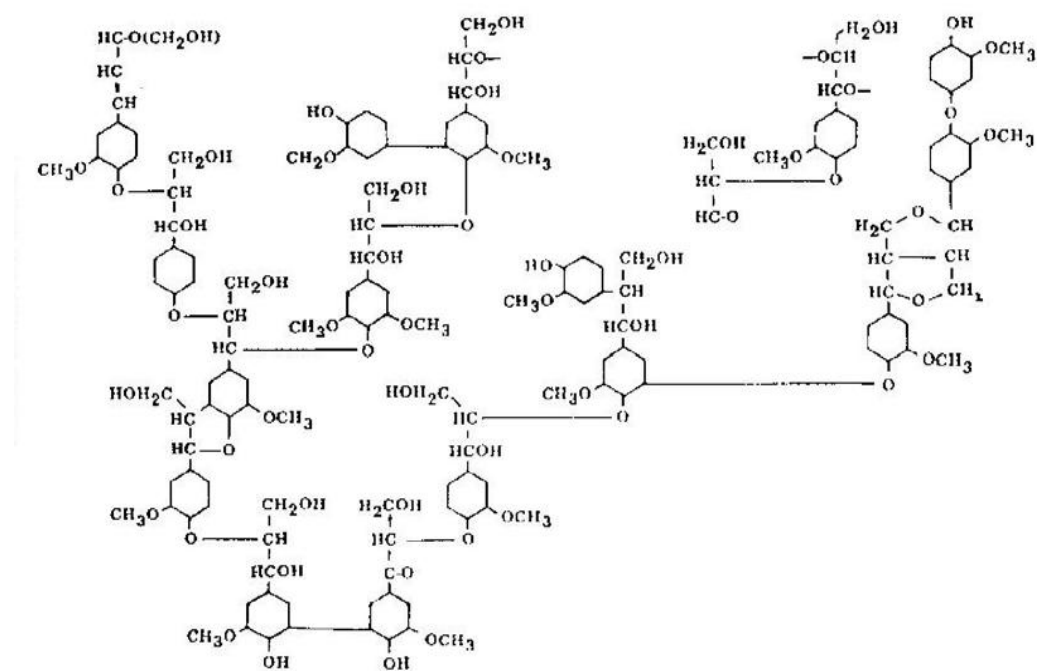


Gambar 4. Struktur hemiselulosa  
Sumber : Loebis, 2008

## 3. Lignin

Lignin merupakan fraksi non karbohidrat yang bersifat kompleks dan sulit dikarakterisasi. Lignin tersusun dari 3 jenis senyawa fenilpropana, yaitu koniferil alkohol, sinapil alkohol, dan kuramil alkohol. Senyawa-senyawa tersebut tersusun secara random membentuk polimer lignin yang tidak beraturan yang menyebabkan proses degradasi menjadi sangat kompleks (Widyasari, 2011).

Lignin membungkus mikrofibril selulosa dalam suatu matriks dan terikat secara kovalen pada selulosa maupun hemiselulosa. Adanya penumpukan lignin pada dinding sel tanaman menyebabkan dinding sel tanaman kaku, tidak mudah ditembus oleh air (Heigler di dalam Nevell dan Zeronian, 1985). Lignin yang bersifat hidrofobik dapat dioksidasi oleh larutan alkali atau bahan oksidator lain dan mudah larut dalam larutan sulfit pada keaaan biasa. Namun lignin tahan terhadap proses hidrolisis oleh asam-asam mineral (Tsao *et al.*, 1978). Struktur lignin disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur lignin  
Sumber : Loebis, 2008

#### D. Hidrolisis Asam

Hidrolisis adalah proses dekomposisi kimia dengan menggunakan air untuk memisahkan ikatan kimia dari substansinya. Hidrolisis bertujuan untuk mengkonversi polisakarida menjadi monomer-monomer sederhana. Satu bagian

dari molekul memiliki ion hidrogen ( $H^+$ ) dan bagian lain memiliki ion hidroksil ( $OH^-$ ). Umumnya hidrolisis ini terjadi saat garam dari asam lemah atau basa lemah (atau keduanya) terlarut di dalam air.

Dalam kondisi normal hanya beberapa reaksi yang dapat terjadi antara air dan komponen organik. Penambahan asam, basa, atau enzim umumnya dilakukan untuk membuat reaksi hidrolisis dapat terjadi. Asam, basa, maupun enzim dalam reaksi hidrolisis disebut sebagai katalis, yakni zat yang dapat mempercepat terjadinya reaksi (Lowry, 1987). Hidrolisis secara kimiawi umumnya menggunakan asam. Hidrolisis secara asam ini memiliki kelebihan karena murah dan mudah digunakan.

Dalam metode hidrolisis asam, biomassa lignoselulosa diberi perlakuan dengan asam pada suhu dan tekanan tertentu selama waktu tertentu yang menghasilkan monomer gula dari polimer selulosa dan hemiselulosa. Beberapa asam yang umum digunakan untuk hidrolisis asam antara lain adalah asam sulfat ( $H_2SO_4$ ), asam perklorat, dan asam klorida (HCl).

Hidrolisis selulosa secara asam untuk menghasilkan gula, terbentuk pula 5-hidroksimetil-2-2 furfuraldehida atau disebut juga hidroksimetilfurfural (HMF) akibat penguraian glukosa dalam suasana asam pada suhu tinggi (Ulbricht *et al.*, 1984). Hidrolisis asam dapat dikelompokkan menjadi hidrolisis asam pekat dan asam encer.



## E. Asam Sulfat

Asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) merupakan asam mineral (anorganik) yang kuat. Zat ini larut dalam air pada semua perbandingan, bersifat korosif, tidak berwarna, dan sangat reaktif. Asam sulfat mempunyai banyak kegunaan dan merupakan salah satu produk utama industri kimia. Kegunaan utamanya termasuk pemrosesan bijih mineral, sintesis kimia, pemrosesan air limbah dan pengilangan minyak.

Asam sulfat murni yang tidak diencerkan tidak dapat ditemukan secara alami karena sifatnya yang higroskopis. Walaupun demikian, asam sulfat merupakan komponen utama hujan asam, yang terjadi karena oksidasi sulfur dioksida di atmosfer dengan keberadaan air (oksidasi asam sulfat). Sulfur oksida adalah produk sampingan utama dari pembakaran bahan bakar. Asam sulfat terbentuk secara alami melalui oksidasi mineral sulfida, misalnya besi sulfida (Anonim, 2011).

Asam sulfat yang mendekati 100 % dapat dibuat, ia akan melepaskan  $\text{SO}_3$  pada titik didihnya dan menghasilkan asam 98,3 %. Asam sulfat 98 % lebih stabil disimpan, dan merupakan bentuk asam sulfat yang paling umum. Asam sulfat 98 % umumnya disebut sebagai asam sulfat pekat. Ada berbagai jenis konsentrasi asam sulfat yang digunakan untuk berbagai keperluan, diantaranya (10 %) asam sulfat encer untuk kegunaan laboratorium, (33,53 %) asam baterai, (62,18 %) asam bilik atau asam pupuk, (73,61 %) asam menara atau asam Glover, (97 %) asam pekat. Ada pula asam sulfat dalam berbagai kemurnian. Mutu teknis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tidaklah murni dan seringkali berwarna, namun cocok untuk digunakan dalam pembuatan pupuk. Mutu murni asam sulfat digunakan untuk membuat obat-obatan dan zat warna (Anonim, 2011).

Reaksi hidrasi asam sulfat sangatlah eksotermik. Air memiliki massa jenis yang lebih rendah daripada asam sulfat dan cenderung mengapung di atasnya, sehingga apabila air ditambahkan ke dalam asam sulfat pekat, ia akan dapat mendidih dan bereaksi dengan kuat. Efek ini dapat dilihat ketika asam sulfat pekat diteteskan ke permukaan kertas. Selulosa bereaksi dengan asam sulfat dan menghasilkan karbon yang akan terlihat seperti efek pembakaran kertas (Anonim, 2011). Sifat-sifat asam sulfat antara lain memiliki titik didih 444,6 °C, entalpi penguapan j/g 278 (400 °C), densitas pada 140 °C 1,7865 g/ml (cair), viskositas pada 120 °C 0,0017 Pa.s, dan panas laten penguapan 200 °C sebesar 308,6 J/g (Taherzadeh *et al.*, 2007).

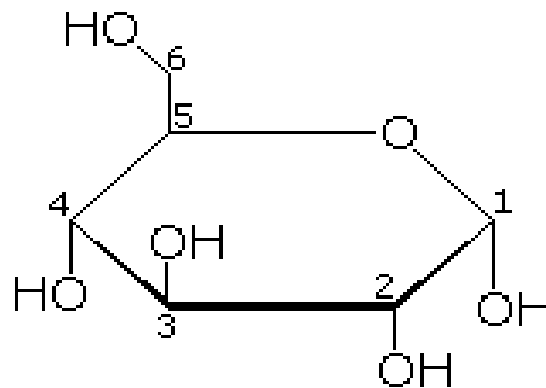
## **F. Gula Reduksi**

Gula reduksi merupakan jenis gula yang mampu mereduksi beberapa jenis ion seperti perak dan tembaga (Murhadi, 2005). Sifat mereduksi ini disebabkan oleh adanya gugus hidroksil, aldehid atau keton bebas dalam molekul karbohidrat (gula). Gula reduksi adalah semua jenis monosakarida dan beberapa disakarida yang masih memiliki gugus hidroksil, aldehid atau keton bebas pada atom C<sub>1</sub>-nya (Poedjiati, 1994).

Monosakarida merupakan molekul karbohidrat yang tidak dapat dipecah menjadi bentuk yang lebih sederhana lagi. Molekul ini merupakan molekul pembentuk oligosakarida dan polisakarida. Glukosa, fruktosa dan galaktosa merupakan beberapa jenis karbohidrat yang termasuk ke dalam kelompok monosakarida. Glukosa dan fruktosa biasa digunakan sebagai pemanis. Gula

pereduksi (glukosa, fruktosa) yang bereaksi dengan gugus amino pada suhu tinggi dan *water activity* rendah akan menimbulkan warna kecoklatan.

Salah satu monosakarida yang termasuk gula reduksi adalah glukosa. Glukosa merupakan aldehida (mengandung gugus -CHO). Lima karbon dan satu oksigennya membentuk cincin yang disebut cincin piranosa, bentuk paling stabil untuk aldosa berkarbon enam. Dalam cincin ini, tiap karbon terikat pada gugus samping hidroksil dan hidrogen kecuali atom kelimanya, yang terikat pada atom karbon keenam di luar cincin, membentuk suatu gugus CH<sub>2</sub>OH. Struktur cincin ini berada dalam kesetimbangan dengan bentuk yang lebih reaktif, yang proporsinya 0.0026% pada pH 7 (Anonim<sup>b</sup>, 2009). Struktur glukosa dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur glukosa  
Sumber : Anonim, 2009