



UNIVERSITAS INDONESIA

**METODE EKSTRAKSI TERBANTUKAN-GELOMBANG
MIKRO UNTUK PEMISAHAN GULA DARI LIGNIN PADA
PEMBUATAN BIOETANOL DARI LIMBAH KERTAS**

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

SKRIPSI

LIFINIA ANGGUN PUSPITA

0405060377

FAKULTAS TEKNIK

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA

DEPOK

JULI 2009

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

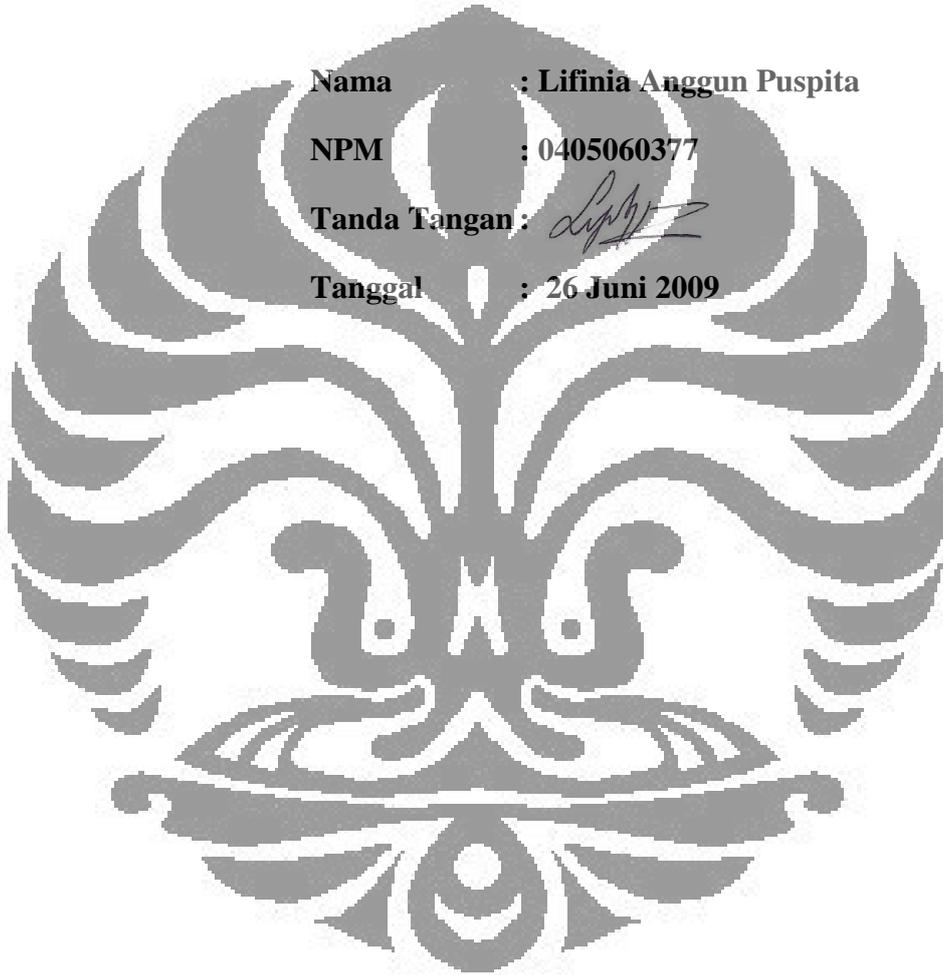
**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Lifinia Anggun Puspita

NPM : 0405060377

Tanda Tangan: 

Tanggal : 26 Juni 2009



HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Lifinia Anggun Puspita
NPM : 0405060377
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Metode Ekstraksi Terbantuan-Gelombang Mikro untuk Pemisahan Gula dari Lignin pada Pembuatan Bioetanol dari Limbah Kertas.

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Ing. Ir. Misri Gozan, M. Tech. ()
Pembimbing : Dr. Heri Hermansyah, S.T., M. Eng. ()
Penguji : Tania Surya Utami, S. T., M.T. ()
Penguji : Rita Arbianti, S.T., M.Si. ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 7 Juli 2009

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah Subhanahu wa Ta'ala, karena berkat rahmat dan petunjuk-Nya penulis dapat menyelesaikan buku skripsi ini. Makalah dengan judul “ **METODE EKSTRAKSI TERBANTUKAN-GELOMBANG MIKRO UNTUK PEMISAHAN GULA DARI LIGNIN PADA PEMBUATAN BIOETANOL DARI LIMBAH KERTAS** ” ini disusun untuk memenuhi tugas skripsi. Dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Bapak Dr. Ing. Ir. Misri Gozan, M.Tech selaku pembimbing skripsi yang telah memberikan bimbingan dan arahan selama proses penyusunan. Selain itu juga, penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada:

1. Bapak Heri Hermansyah, PhD. selaku pembimbing II.
2. Yuli Amalia Husnil, S.T. sebagai mentor selama skripsi dan Fita Sefriana selaku laboran Laboratorium Bioproses atas kesabaran dan ilmu yang dibagi.
3. Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan di Bogor beserta para laboran yang telah bersedia meluangkan waktu untuk berbagi ilmu
4. Nur Hardiansyah Ikhromi sebagai rekan penelitian yang banyak membantu dalam berbagi informasi, diskusi dan pencarian sumber-sumber, serta rekan-rekan Bioproses (Wafa, Ayu, Eja, Alba, Wahyu Ardie, Isna, Tarryn, dan Gema) atas bantuan teknis dan dukungan semangat selama penelitian.
5. Ricky Firdaus E. P. (TI '05) terkasih atas cinta dan semangat yang tak pernah surut selama lima tahun terakhir.
6. Alfian Ferdiansyah (Metal '05), Rano Indra P.Y.P (TK '05) yang telah memberikan banyak bantuan teknis dalam penyusunan buku skripsi ini, serta Lilis Afhati (Bio '05) sebagai sahabat yang banyak membantu dalam berbagi informasi dan diskusi.
7. Ayah, Ibu, dan Angga Kurnia Darma sebagai keluarga pemberi semangat dan cinta tiada akhir.

Akhirnya penulis berharap agar makalah ini memberikan manfaat bagi pembaca dan ilmu pengetahuan.

Depok, 7 Juli 2009

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Lifinia Anggun Puspita

NPM : 0405060377

Program Studi : Teknik Kimia

Departemen : Teknik Kimia

Fakultas : Teknik

Jenis karya : Skripsi

demikian demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Metode Ekstraksi Terbantuan-Gelombang Mikro untuk Pemisahan Gula dari Lignin Pada Pembuatan Bioetanol Dari Limbah Kertas

berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 26 Juni 2009

Yang menyatakan



(Lifinia Anggun Puspita)

ABSTRAK

Nama : Lifinia Anggun Puspita
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Metode Ekstraksi Terbantukan-Gelombang Mikro untuk Pemisahan Gula dari Lignin Pada Pembuatan Bioetanol dari Limbah Kertas

Penelitian ini membahas tentang variasi kondisi perlakuan awal terhadap limbah kertas bebas tinta dalam rangka mengekstrak gula dari lignoselulosa. Penelitian ini adalah penelitian kuantitatif dengan parameter banyaknya perolehan gula. Hasil penelitian menunjukkan bahwa tingginya intensitas radiasi, lamanya waktu radiasi, dan jenis pelarut berpengaruh pada banyaknya gula yang diperoleh. Perolehan gula tertinggi didapat pada intensitas radiasi 450 Watt selama 12 menit dengan pelarut HCl 1,63 M dengan perolehan gula sebesar 219,3 mg/g kertas. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa metode ekstraksi terbantuan-gelombang mikro menghasilkan gula lebih banyak dalam waktu lebih sedikit dibandingkan metode ekstraksi pemisahan gula dari lignin dengan HCl 1,63 M.

Kata kunci: etanol, gelombang mikro, gula, kertas.

ABSTRACT

Name : Lifinia Anggun Puspita
Study Program : Chemical Engineering
Title : Microwave-assisted Extraction Method for Sugar Separation from Lignin in Bioethanol Production from Waste Paper

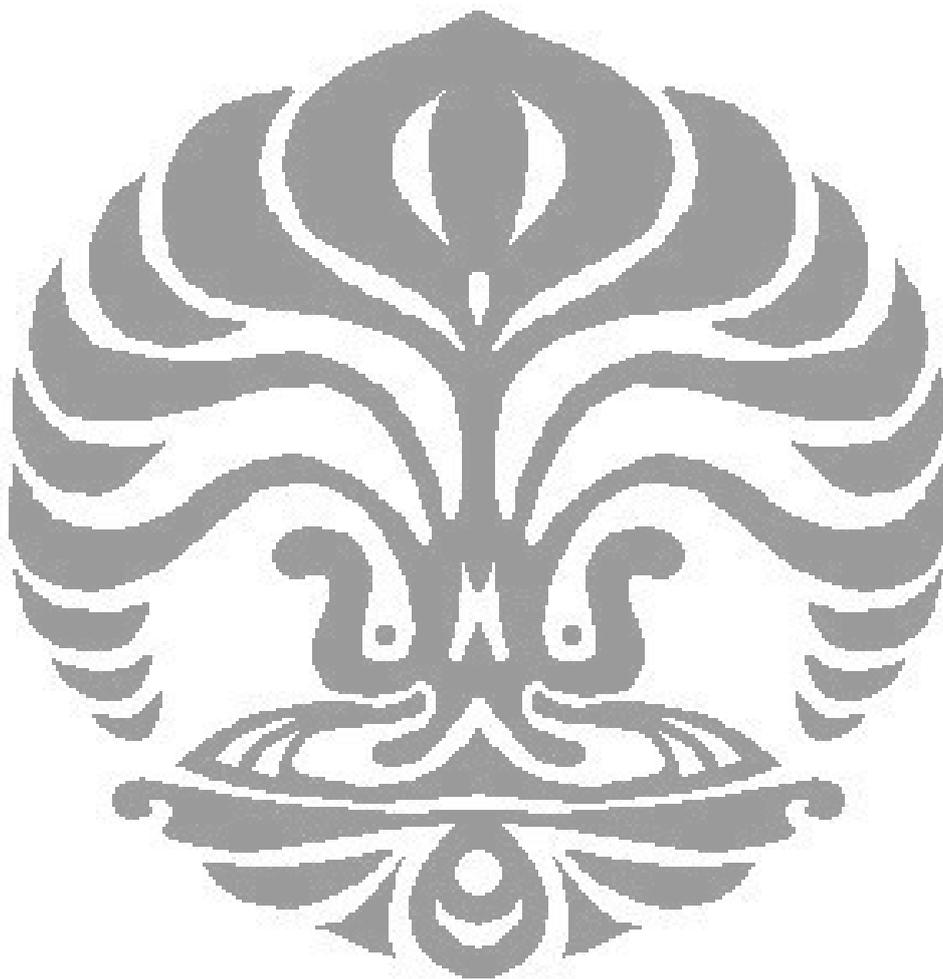
The focus of this study was about variation of pretreatment condition to waste paper in order to extract sugar from lignocellulose. This research was quantitative with the amount of sugar obtained as parameter. The results showed that the radiation intensity, range of radiation time, and the solvent type affected the amount of sugar obtained. The highest amount of sugar was obtained at radiation intensity of 450 Watt for 12 minutes with HCl 5% wt as solvent. This research also led to a fact that Microwave-assisted Extracion method gave higher sugar amount in less time than the sugar extraction from lignin with acid method using HCl 1,63 M.

Keywords: ethanol, microwave, paper, sugar.

DAFTAR ISI

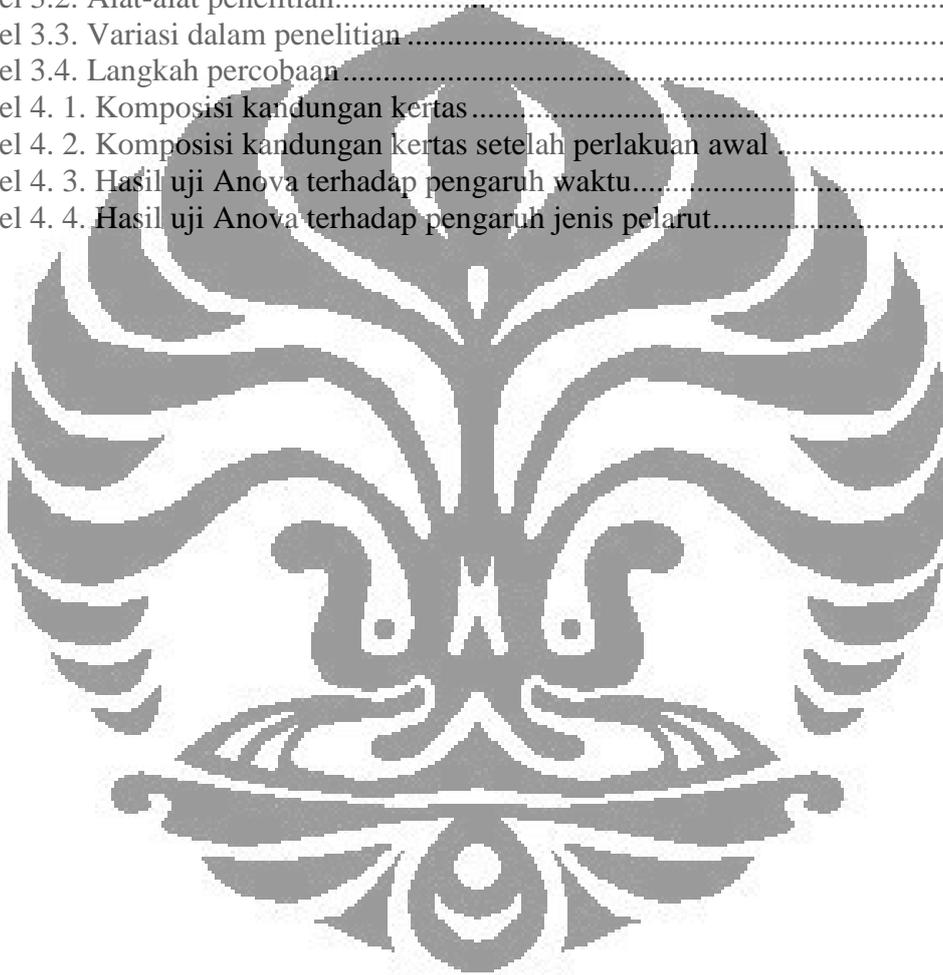
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI	v
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	v
ABSTRAK.....	vi
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR TABEL.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	x
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 LATAR BELAKANG	1
1.2 RUMUSAN MASALAH	2
1.3 TUJUAN PENELITIAN	3
1.4 RUANG LINGKUP PERMASALAHAN	3
1.5 SISTEMATIKA PENULISAN	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Limbah Kertas	5
2.2 Bioetanol	8
2.5 Pembuatan Bioetanol	10
2.6 Kandungan Lignoselulosa	11
2.6.1 Selulosa	12
2.6.2 Hemiselulosa	12
2.6.3 Lignin	14
2.7 Pembuatan Bioetanol dari Lignoselulosa	14
2.7.1 Perlakuan awal (<i>Pretreatment</i>)	16
2.7.2 Hidrolisis	21
2.7.3 Fermentasi	22
BAB III METODE PENELITIAN	26
3.1 Skema Penelitian	26
3.2 Bahan dan Alat	27
3.2 Prosedur penelitian	28
3.2.1 Persiapan sampel	28
3.2.2 Ekstraksi dengan Metode Terbantuan-Gelombang Mikro	29
3.2.3 Analisis gula dengan metode Somogyi-termodifikasi	30
3.2.4 Sakarifikasi dan fermentasi Serentak (SSF)	31
3.2.5 Penentuan konsentrasi etanol	32
3.3 Metode Pengolahan Data	32
3.3.1 Pengolahan data gula	32
3.3.2 Pengolahan data etanol	34
3.4 Variabel Penelitian	35
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	36
4.1 Komposisi Kertas	36
4.2 Pengaruh Variasi Rentang Waktu	39
4.3 Pengaruh Variasi Intensitas Radiasi	46
4.4 Pengaruh Variasi Jenis Pelarut	49
4.5 Analisa kandungan etanol	52

4.6	Neraca Massa Selulosa dan Glukosa	55
4.7	Analisa kesalahan.....	59
BAB V KESIMPULAN		60
DAFTAR REFERENSI.....		61
LAMPIRAN.....		64



DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1. Tingkat timbulan sampah di berbagai negara di Asia	5
Tabel 2. 2. Komposisi sampah (%) di berbagai negara di Asia.....	6
Tabel 2. 3. Komposisi sampah di Jakarta, Indonesia.....	6
Tabel 2. 4. Komposisi sampah di Bandung, Indonesia.....	7
Tabel 2. 5. Karakteristik serat dari kayu lunak dan kayu keras	8
Tabel 2. 6. komposisi kimia bahan baku dan simulasi etanol yang dihasilkan	15
Tabel 2. 7. <i>Roadmap</i> penelitian bioetanol	25
Tabel 3.1. Bahan-bahan penelitian	27
Tabel 3.2. Alat-alat penelitian.....	28
Tabel 3.3. Variasi dalam penelitian	29
Tabel 3.4. Langkah percobaan.....	30
Tabel 4. 1. Komposisi kandungan kertas	37
Tabel 4. 2. Komposisi kandungan kertas setelah perlakuan awal	38
Tabel 4. 3. Hasil uji Anova terhadap pengaruh waktu.....	45
Tabel 4. 4. Hasil uji Anova terhadap pengaruh jenis pelarut.....	52



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1. SPBU di Brazil, tanda “A” berarti alkohol atau etanol.....	9
Gambar 2. 2. Perbandingan siklus proses Petrokimia dengan Bioteknologi	9
Gambar 2. 3. Struktur molekular selulosa dan daerah serangan enzim <i>cellobiohidrolase, endo-β-glucanase, dan β-glucosidase</i>	12
Gambar 2. 4. Struktur molekular hemiselulosa dan daerah serangan enzim pendegradasi hemiselulosa	13
Gambar 2. 5. Struktur molekular pektin dan daerah serangan enzim pendegradasi pektin	13
Gambar 2. 6. Diagram alir sederhana pembuatan etanol dari biomass lignoselulosa	15
Gambar 2. 7. Spektrum elektromagnetik	18
Gambar 2. 8. Perbedaan mendasar antara pemasanan konvensional dengan MAE ...	19
Gambar 2. 9. Tayangan SEM dari struktur sel spesimen sebelum perlakuan awal. ...	19
Gambar 2. 10. Tayangan SEM dari spesimen dengan perlakuan awal RE konvensional pada 90°C selama 5 jam.	20
Gambar 2. 11. Tayangan SEM dari spesimen yang diperlakukan MAE selama 3 menit.	20
Gambar 2. 12. Tayangan SEM dari spesimen yang diperlakukan MAE selama 15 menit.	21
Gambar 2. 13. SSF dengan fermentasi gula pentosa dan heksosa tergabung	24
Gambar 3. 1. Skema penelitian	26
Gambar 4. 1. Perbandingan komposisi kertas dan bagas.....	38
Gambar 4. 2. Perbandingan komposisi kertas sebelum dan sesudah perlakuan awal	39
Gambar 4. 3. Perolehan gula pada pelarut air dengan intensitas 300 Watt	41
Gambar 4. 4. Perolehan gula pada pelarut air dengan intensitas 450 Watt	42
Gambar 4. 5. Perolehan gula pada pelarut HCl 1,63 M dengan intensitas 300 Watt	43
Gambar 4. 6. Perolehan gula pada pelarut HCl 5% wt dengan intensitas 450 Watt...	44
Gambar 4. 7. Perbandingan perolehan gula antara metode asam dengan MAE.....	46
Gambar 4. 8. Perbandingan perolehan gula antara I= 300 W dan I=450 W	49
Gambar 4. 9. Perbandingan perolehan gula antara pelarut air dan asam.....	51
Gambar 4. 10. Perbandingan konsentrasi etanol.....	54
Gambar 4. 11. Perbandingan konversi hasil neraca nassa	58

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 LATAR BELAKANG

Pertambahan penduduk secara nasional setiap tahun memiliki kecenderungan yang meningkat. Hal ini berbanding lurus dengan tingkat kebutuhan energi yang dibutuhkan dalam memenuhi kebutuhan penduduk sehari - hari. Salah satu energi yang hingga saat ini masih banyak digunakan adalah bahan bakar minyak (BBM).

Keberadaan BBM sebagai rantai energi mencapai suatu titik kritis yang mengkhawatirkan semenjak cadangannya semakin menipis karena eksplorasi secara besar - besaran. Hal inilah yang pada akhirnya mendorong pencarian energi alternatif sebagai pengganti BBM untuk mencegah adanya krisis energi lebih lanjut.

Biotanol yang terbuat dari biomass menawarkan banyak keuntungan bagi lingkungan. Etanol dapat dianggap sebagai alternatif bahan bakar yang paling aman dan bersih dibanding bahan bakar fosil manapun (Chandel et al, 2007). Etanol berfungsi sebagai penambah volume BBM, sebagai peningkat angka oktan, dan sebagai sumber oksigen untuk pembakaran yang lebih bersih pengganti methyl tertiary-butyl ether/MTBE (tempo, 2008). Keuntungan lain dari bioetanol adalah tidak beracun dan bisa dengan mudah diaplikasikan sebagai aditif untuk mesin bermotor tanpa tambahan modifikasi (Galbe dan Zacchi, 2007). Sampai saat ini konsumsi etanol dunia sekitar 63 persen untuk bahan bakar, terutama di Brasil, Amerika Utara, Kanada, Uni Eropa, dan Australia (tempo, 2008).

Alternatif menjanjikan untuk mengganti jagung dan singkong sebagai bahan baku bioetanol adalah limbah kertas. Limbah kertas memiliki nilai ekonomis yang rendah serta nyaris tidak ada konflik kepentingan yang berpengaruh pada fluktuasi harga. Disamping itu, bahan baku limbah kayu-kayuan seperti limbah kertas menghasilkan gas rumah kaca yang lebih sedikit sehingga mengurangi dampak negatif terhadap lingkungan (Galbe dan Zacchi, 2007). Komposisi limbah kertas di provinsi DKI Jakarta adalah sebanyak 10% dari total jumlah sampah setiap hari dan terus meningkat tiap tahunnya (Dinas Kebersihan DKI, 1994-1995). Hal ini menandakan bahwa bahan baku limbah kertas berlimpah setiap hari dan

memungkinkan untuk memproduksi bioetanol dari limbah kertas dalam skala besar di kemudian hari. Penelitian-penelitian yang telah dilakukan menggunakan bahan baku limbah pertanian seperti limbah bagas, jerami gandum, dan serat rami (Galbe dan Zacchi, 2007; Chandra et. Al., 2007; Ahring dan Westermann, 2007).

Bahan baku kayu-kayuan seperti kertas mengandung senyawa lignin disamping selulosa. Untuk mendapatkan selulosa atau gula, senyawa lignin ini harus dipecahkan atau dirusak. Metode pemisahan yang baru-baru ini sedang dikembangkan adalah metode ekstraksi terbantuan-gelombang mikro atau *Microwave-Assisted Extraction* (MAE). MAE telah diaplikasikan dalam banyak penelitian tentang ekstraksi dan memberikan hasil yang lebih baik secara signifikan karena waktu ekstraksi yang dibutuhkan hanya beberapa menit, untuk hasil yang sama dengan metode ekstraksi konvensional (Egizabal et.al., 2007; Chen et. al., 2005; Letellier and Budzinsky, 1999).

Walaupun penelitian tentang pembuatan bioetanol dari limbah kayu-kayuan telah banyak dilakukan, namun penelitian tentang pembuatan bioetanol dari limbah kertas dengan metode ekstraksi gula menggunakan MAE belum pernah dilakukan. Oleh karena itu, berdasarkan pertimbangan di atas, bahan baku yang akan digunakan dalam penelitian pembuatan bioetanol ini adalah limbah kertas dengan metode ekstraksi gula menggunakan MAE dengan pelarut air dan asam. Penelitian ini nantinya juga diarahkan pada pencarian kondisi optimum untuk memisahkan gula dari lignin dengan metode MAE. Enzim selulase yang digabungkan dengan jamur *Saccharomyces cerevisiae* akan digunakan untuk sakarifikasi dan fermentasi serentak gula pada tahap selanjutnya (SSF).

1.2 RUMUSAN MASALAH

Berdasarkan latar belakang di atas, belum diketahui pengaruh variabel perlakuan awal dengan metode MAE terhadap pemisahan gula dari lignin. Variabel perlakuan awal itu adalah sebagai berikut:

1. Waktu radiasi (menit)
2. Kuat intensitas radiasi (watt)
3. Jenis pelarut (air dan asam HCl 1,63 M (1,63 M))

1.3 TUJUAN PENELITIAN

Mengetahui pengaruh waktu radiasi, intensitas radiasi, dan jenis pelarut terhadap banyaknya gula yang dapat dipisahkan sehingga didapatkan kondisi optimum pada metode MAE untuk memisahkan gula dari lignin.

1.4 RUANG LINGKUP PERMASALAHAN

Batasan-batasan pada penelitian ini adalah hal-hal sebagai berikut:

1. Bahan baku yang digunakan adalah kertas tulis yang telah bebas tinta.
2. Pemisahan gula dari lignin dilakukan dengan metode MAE
3. Variabel yang divariasikan dalam pemisahan selulosa dari lignin adalah waktu radiasi, intensitas radiasi, dan jenis pelarut (air dan HCl 1,63 M).
4. Pengujian kandungan gula secara kuantitatif dilakukan dengan metode Somogyi termodifikasi,
5. Sakarifikasi dan Fermentasi dilakukan secara serentak (SSF) dengan enzim selulase dicampur dengan jamur fermentor *Saccharomyces cerevisiae* pada pH 4,5.
6. Pengujian kandungan bioetanol secara kuantitatif dilakukan dengan *Gas chromatograph* (GC).

1.5 SISTEMATIKA PENULISAN

Sistematika penulisan dalam metode penelitian ini dilakukan dengan membagi tulisan menjadi empat bab, yaitu :

BAB I : PENDAHULUAN

Bab ini berisi tentang latar belakang penelitian dan penulisan, perumusan masalah yang dibahas, tujuan dilakukannya penelitian, ruang lingkup penelitian, serta sistematika penulisan

BAB II : TINJAUAN PUSTAKA

Berisi tinjauan pustaka yang dijadikan dasar penelitian. Meliputi penjelasan tentang bioetanol, bahan lignoselulosa pembuatan bioetanol, kandungan lignoselulosa, tahapan

pembuatan bioetanol, pemisahan selulosa dari lignin, hidrolisis selulosa menjadi glukosa, fermentasi glukosa.

BAB III : METODOLOGI PENELITIAN

Berisi diagram alir penelitian, peralatan percobaan, bahan percobaan dan prosedur yang dilakukan dalam penelitian.

BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

Berisi data-data yang didapatkan selama penelitian serta pengolahannya, dan analisa dari hasil yang didapatkan.

BAB V : KESIMPULAN

Berisi kesimpulan yang berhasil ditarik dari analisa yang dilakukan

DAFTAR PUSTAKA

Bagian ini berisi rujukan yang digunakan dalam menyusun laporan skripsi ini

LAMPIRAN

Berisi hal-hal lainnya yang berhubungan dengan data dan penelitian

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Kertas

Jumlah sampah yang dihasilkan perperiode waktu di negara-negara berkembang masih di bawah negara maju. Selain karena pola konsumtif dan gaya hidup masyarakat yang berbeda, hal ini juga disebabkan karena negara-negara berkembang memiliki GNP yang masih berada di bawah negara-negara maju. Pada tahun 1993, tingkat timbulan sampah di kota Surabaya adalah yang tertinggi dibanding negara-negara berkembang lainnya pada masa itu, bahkan hampir menyamai negara-negara maju (Pramono, 2004). Detailnya dapat dilihat pada tabel 2.1.

Tabel 2. 1. Tingkat timbulan sampah di berbagai negara di Asia

Negara	Kota	Tahun	Populasi	Laju (kg/kap/hari)
China	Beijing	1991	11.157.000	0,88
	Shanghai	1993	8.206.000	0,6
	Wuhan	1993	6.800.000	0,6
India	New Delhi	1995	8.412.000	0,48
	Bombay	1995	12.288.000	0,44
	Calcutta	1995	9.643.000	0,38
	Madras	1995	4.753.000	0,66
Sri Lanka	Colombo	1994	615.000	0,98
	Kandy	1994	104.000	0,58
	Galle	1994	109.000	0,65
Filipina	Metro Manila	1995	9.452.000	0,53
	Lligan	1995	273.000	0,38
	Cagayan de Oro	1995	428.000	0,54
Indonesia	Jakarta	1993	9.160.000	0,66
	Bandung	1993	2.368.000	0,71
	Surabaya	1993	2.700.000	1,08

(Pramono, 2004)

Melihat komposisi sampah di negara-negara berkembang, sampah organik sangat dominan dibandingkan dengan jenis sampah lainnya. Banyaknya sampah kertas sering menunjukkan negara tersebut mempunyai budaya baca dan tulis yang baik.

Tabel 2. 2. Komposisi sampah (%) di berbagai negara di Asia

Komponen	Indonesia	Filipina	Cina	India	Sri Lanka
Populasi pada 1995(juta)	68,4	37,2	363,7	249,1	4,1
Tahun	1993	1995	1991-1995	1995	1993-1994
Sampah organic	70,2	41,6	35,8	41,8	76,4
Kertas	10,9	19,5	3,7	5,7	10,6
Plastik	8,7	13,8	3,8	3,9	5,7
Gelas	1,7	2,5	2	2,1	1,3
Besi	1,8	4,8	0,3	1,9	1,3
Lainnya	6,2	17,9	54,8	44,6	4,7

(Pramono, 2004)

Komposisi sampah mengalami perubahan tiap tahunnya, seperti terlihat pada tabel 2.3 dan 2.4 di bawah.

Tabel 2. 3. Komposisi sampah di Jakarta, Indonesia

Jenis	90/91 (%)	91/92 (%)	92/93 (%)	93/94 (%)	94/95 (%)
Non organik					
Kertas	8,28	10,18	10,18	10,18	10,18
Kayu	3,77	0,98	0,98	0,98	0,98
Kain	3,16	1,57	1,57	1,57	1,57
Karet/kulit	0,56	0,56	0,55	0,55	0,55
Plastik	5,54	7,86	7,86	7,86	7,86
Logam	2,08	2,04	2,04	2,04	2,04
Kaca	1,75	1,77	1,75	1,75	1,75
Baterai	0	0,29	0,29	0,29	0,29
Lainnya	0	0,86	0,86	0,86	0,86
Organik	0	73,92	73,92	73,92	73,93

(Dinas Kebersihan DKI Jakarta, 1994-1995)

Tabel 2. 4. Komposisi sampah di Bandung, Indonesia

Komponen	Tahun			
	1978	1985	1988	1994
Sampah organic	80,45	77	73,35	63,56
Kertas	7,5	7,96	9,74	10,42
Tekstil	1	0,96	0,45	0,95
Plastik/Karet	0,23	0,79	0,43	1,45
Pecah belah	1,93	1,14	1,32	1,7
Logam	3,69	8,82	8,56	9,76
Lain-lain	5,23	3,41	6,14	12,16

(Pramono, 2004)

Tabel 2.4 di atas menunjukkan perubahan komposisi sampah di Bandung. Pada tahun 1978, komposisi sampah di kota Bandung didominasi oleh sampah organik. Perkembangan 16 tahun kemudian, produksi sampah kertas berkembang terus dari hanya sebesar 7,5% ke 10,42% pada tahun 1994. Rata-rata perkembangan produksi sampah kertas di kota Bandung sebesar 11,43% pertahunnya. Kondisi tersebut sangat positif karena masyarakat Kota Bandung menunjukkan adanya perkembangan budaya menulis dan membaca (Pramono, 2004).

Berdasarkan kekuatan serat, jenis kertas sangat bervariasi. Kertas umumnya tersusun atas campuran kayu keras dan kayu lunak untuk mencapai kekuatan dan permukaan cetak yang diinginkan pembeli. Kayu lunak (*softwood*), adalah kayu dari tumbuhan konifer contohnya pohon pinus. Sedangkan kayu keras (*hard wood*) adalah kayu dari tumbuhan yang menggugurkan daunnya setiap tahun. Kayu lunak yang memiliki panjang dan kekasaran lebih besar digunakan untuk memberi kekuatan pada kertas. Kayu keras lebih halus dan kompak sehingga menghasilkan permukaan kertas yang halus. Kayu keras juga lebih mudah diputihkan hingga warnanya lebih terang karena memiliki lebih sedikit lignin. Pada proses pembuatan kertas, hemiselulosa yang terdapat pada kayu biasanya dihilangkan dalam proses pulping (Setyo Rini, 2002). Karakteristik dari kedua jenis kayu disajikan dalam Tabel 2.5 di bawah ini.

Tabel 2. 5. Karakteristik serat dari kayu lunak dan kayu keras

Karakter	Kayu Lunak	Kayu Keras
Kandungan selulosa	42% +/- 2%	45% +/- 2%
Kandungan lignin	28% +/- 3%	20% +/- 4%
Kandungan ekstraktif (hormon tumbuhan, resin, asam lemak dan unsur lain)	3% +/- 2%	5% +/- 3%
Panjang serat	2-6 mm	0.6-1.5 mm
Kekasaran	15-35 mg/100 mm	5-10 mg/100m

(Rini, 2002)

2.2 Bioetanol

Bioetanol adalah etanol yang dibuat melalui proses fermentasi gula oleh ragi (Nurdyastuti, 2007; Wikipedia, 2008). Bahan baku yang digunakan dapat berupa apapun yang mengandung pati atau karbohidrat. Pada masa sekarang bahan baku yang digunakan secara luas dalam pembuatan bioetanol adalah singkong dan molase atau tetes tebu, terutama di Indonesia. Singkong memiliki kadar pati 25-30 persen. Berdasarkan analisa perbandingan yang dibuat BPPT, 1.000 kilogram biomassa singkong dapat diubah menjadi 166,66 liter bioetanol. Sementara itu, 1.000 kilogram tetes tebu dapat diubah menjadi 250 liter bioetanol. (BPPT, 2008).

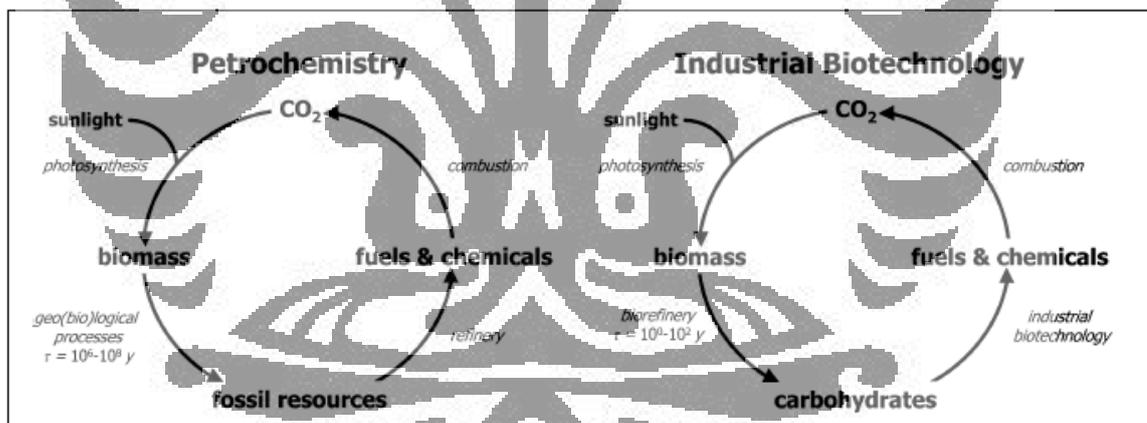
Bioetanol diperkenalkan sebagai bahan bakar pada awal tahun 1970 dengan peluncuran program PROALCOOL oleh pemerintah Brazil dalam rangka menciptakan kestabilan harga *sugarcane* dunia (Otero, et al., 2007). Pada tahun 1970 juga sedang terjadi krisis energi yang membuat perhatian teralih pada bioteknologi (van Wyk et al., 2000). Gambar 2.3 adalah salah satu contoh SPBU di Brazil yang menyediakan bioetanol disamping bensin. Keuntungan pemakaian bioetanol sebagai aditif bahan bakar antara lain proses produksinya yang relatif sederhana dan murah (BPPT, 2008). Keuntungan lain dari bioetanol adalah nilai oktannya lebih tinggi dari bensin sehingga dapat menggantikan fungsi bahan aditif, seperti metil *tertiary butyl ether* dan *tetra ethyl lead* (BPPT, 2008). Kedua aditif tersebut telah dipilih menggantikan timbal pada bensin. Bioetanol dapat langsung dicampur dengan bensin dan dapat meningkatkan efisiensi dan emisi gas buang yang lebih ramah lingkungan

(Handayani, 2006; BPPT 2008). Pemakaian bioetanol sebagai bahan bakar juga dapat meningkatkan kualitas udara dan ketahanan energi nasional (BPPT, 2008)



Gambar 2. 1. SPBU di Brazil, tanda “A” berarti alkohol atau etanol (Wikipedia, 2008)

Permasalahan lain yang terkait dengan kecenderungan penggantian penggunaan fosil sebagai bahan bakar adalah ketiadaan daur ulang global (*global recycling*), seperti terlihat pada gambar 2.2 di bawah ini.



Gambar 2. 2. Perbandingan siklus proses Petrokimia dengan Bioteknologi (Bigg et al., 2003)

Sekilas, produksi petrokimia terlihat seperti proses siklik yang disetir oleh tenaga matahari (kiri). Namun, konstanta waktu proses pada siklus ini sangat berbeda. Pembentukan fosil memakan waktu beribu-ribu tahun, sementara itu peradaban manusia menghabiskan cadangan minyak dalam waktu paling lama beberapa abad. Hasil dari ketidakseimbangan “siklus karbon petrokimia” adalah peningkatan drastis CO_2 pada atmosfer bumi dan samudra (Bigg et al., 2003).

Produksi bioetanol di Indonesia, berdasarkan data Departemen Perindustrian dan Perdagangan pada tahun 2002, sekitar 180 juta liter dengan etanol berkadar 95-97 persen. Dari empat pabrik di Lampung, Jawa Tengah, dan Jawa Timur saja dihasilkan 174,5 juta liter per tahun. Dari jumlah itu, 115 juta liter diekspor ke Jepang dan Filipina, sedangkan sisanya digunakan sebagai bahan baku industri asam asetat, selulosa, pengolahan rumput laut, minuman alkohol, cat, farmasi, dan kosmetik (BPPT, 2008).

Sementara pabrik-pabrik komersial umumnya menggunakan limbah pabrik gula atau tetes, Balai Besar Teknologi Pati BPPT mengembangkan produksi bioetanol dari bahan baku ubi kayu. Namun, kelemahan utama dari bahan baku berpati seperti singkong atau jagung adalah walaupun diproduksi dengan harga bersaing, nilai ekonomis bahan baku dari produk pertanian yang kaya karbohidrat ini tetap relatif mahal. Selain itu, pengurangan gas rumah kaca tidak setinggi yang diharapkan (Galbe dan Zacchi, 2007). Pembuatan bioetanol dari produk pertanian juga menuai kontroversi. Kalangan yang menolak produk pertanian dibuat menjadi bioetanol meliputi para pecinta lingkungan dan petani. Mereka beralasan bahwa peningkatan produksi bioetanol tidak akan memecahkan masalah energi dan malah akan merusak lingkungan. Kasus ini juga membuat harga makanan pokok melambung pada saat bersamaan. (Wikipedia, 2008).

Salah satu alternatif menjanjikan untuk permasalahan di atas adalah pembuatan bioetanol dari bahan lignoselulosa, seperti limbah pertanian (jerami gandum, bagasse gula) dan limbah kayu-kayuan (serbuk gergaji). Bahan-bahan ini tersedia dalam jumlah besar dan menghasilkan emisi gas rumah kaca yang amat rendah sehingga mengurangi dampak buruk bagi lingkungan. (Galbe & Zacchi, 2007)

2.5 Pembuatan Bioetanol

Produksi bioetanol dari biomass dapat dirangkum ke dalam tahap-tahap utama berikut: depolimerisasi polimer holoselulosa menjadi monomer yang dapat difermentasikan, fermentasi dari substrat terdepolimerisasi, dan distilasi hasil fermentasi untuk mendapatkan etanol terdehidrasi (Chandel. et al., 2007). Tahap pengolahan air limbah kadang disertakan juga sebagai proses utama yang terakhir (Ahring & Westermann, 2007; Galbe & Zacchi, 2007).

Untuk biomass dari produk pertanian seperti singkong atau jagung, karbohidrat yang terkandung dapat langsung mengalami proses depolimerisasi holoselulosa, namun tidak demikian halnya pada biomass lignoselulosa, seperti kertas. Biomass lignoselulosa harus mengalami pemisahan selulosa dari lignin terlebih dahulu.

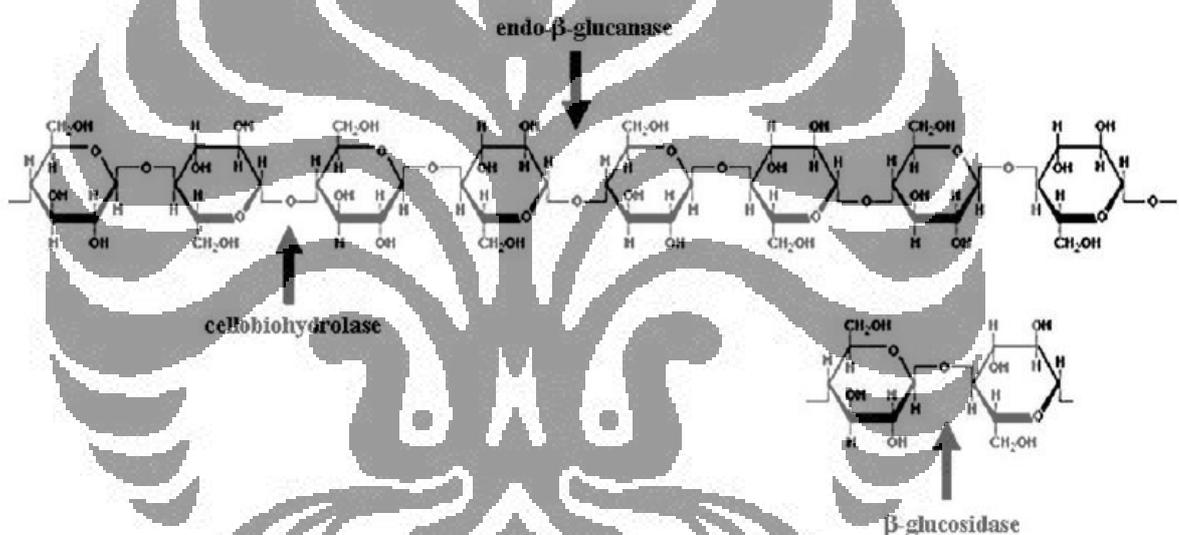
Adapun kendala yang dihadapi dalam proses pemanfaatan kertas bekas menjadi etanol adalah keragaman jenis kertas bekas serta keragaman jenis tinta yang melekat pada kertas. Jenis kertas akan menentukan jumlah kandungan selulosa, sehingga berpengaruh terhadap jumlah etanol yang dihasilkan. Sedangkan keberadaan tinta dalam serat kertas akan menghalangi penetrasi asam pada saat hidrolisis, akibatnya glukosa yang dihasilkan menjadi berkurang. Untuk mengatasi kendala ini, kertas bekas perlu diklasifikasikan terlebih dahulu. Kertas bekas tanpa tinta dapat langsung diproses, sedang pada kertas bekas bertinta dilakukan proses penghilangan tinta terlebih dahulu. Dengan terlepasnya molekul tinta dari serat, maka halangan yang disebabkan oleh molekul tinta dan polimer resin yang menutupi selulosa akan hilang, sehingga penetrasi asam pada reaksi hidrolisis berlangsung lebih optimal. Dengan lebih optimalnya reaksi hidrolisis, maka glukosa yang dihasilkan akan semakin banyak dan etanol yang diperoleh dari proses fermentasi menjadi lebih banyak pula (Arbianti, et.al., 2008).

2.6 Kandungan Lignoselulosa

Struktur biomass lignoselulosa terdiri dari tiga bahan utama: selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Arato et al., 2005), serta dalam bahan-bahan tertentu, pektin (Maris et al., 2006). Kandungan total untuk ketiga bahan ini adalah paling sedikit 85% (Arato et al., 2005). Komposisinya dapat bermacam-macam, namun secara umum adalah sebagai berikut: selulosa (33-51%), hemiselulosa (19-34%), lignin (20-30%), dan pektin (2-20%) (Maris at al., 2006). Kandungan lain seperti lilin, resin, asam lemak, dan terpen juga ditemukan dalam jumlah kecil. Faktor-faktor yang mempengaruhi komposisi kimia di atas adalah spesies, geografi, dan iklim (Arato et al., 2005).

2.6.1 Selulosa

Selulosa adalah sebuah homopolisakarida yang terdiri dari unit *D-glucopyranose* yang terhubung oleh ikatan *glycosidic*. *Cellobiose* adalah unit berulang terkecil dan dapat diubah menjadi residu glukosa. Enzim yang dapat menghidrolisis selulosa (selulase) terbagi menjadi tiga kelompok utama: endoglukanase, celobiohidrolase (eksoglukanase), dan glukosidase. Endoglukanase mengkatalis perpecahan acak pada ikatan internal dari rantai selulosa sementara itu eksoglukanase menyerang ujung rantai, menghasilkan *cellobiose*. Glukosidase hanya aktif pada *cello-oligosaccharides* dan *cellobiose*, dan menghasilkan monomer glukosa dari *cellobiose* (Kumar et al., 2008).

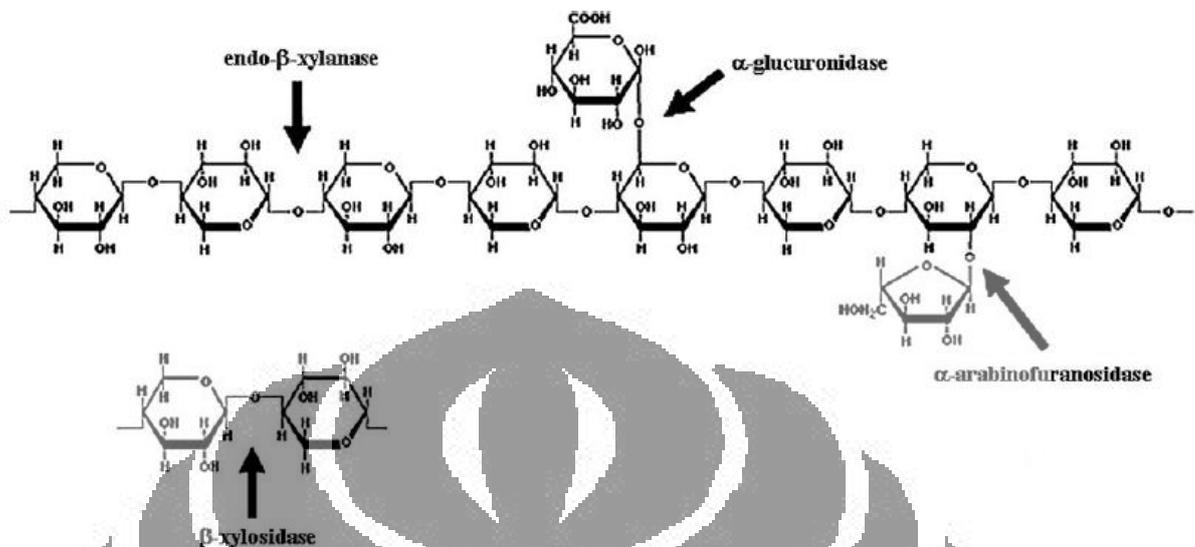


Gambar 2. 3. Struktur molekular selulosa dan daerah serangan enzim *cellobiohidrolase*, *endo-β-glucanase*, dan *β-glucosidase* (Kumar et al., 2008)

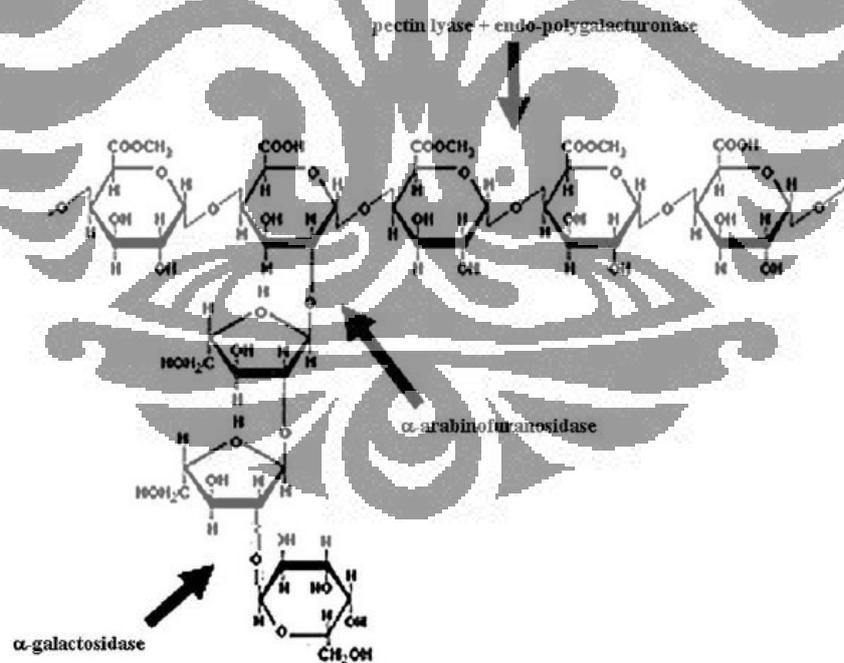
2.6.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah polimer heterogen yang terdiri dari pentosa (*D*-xylosa, *D*-arabinosa), heksosa (*D*-mannosa, *D*-glukosa, *D*-galaktosa), dan asam gula. Hemiselulosa pada kayu keras mengandung terutama xylan, sementara itu pada kayu lunak glukomanan adalah yang paling sering ditemui. Ada berbagai jenis enzim yang dapat digunakan untuk mendegradasi hemiselulosa. Pada degradasi xylan, contohnya, dapat digunakan *endo-1,4-xylanase*, *-xylosidase*, *-glukuronidase*, *-L-*

arabinofuranosidase, dan asetilxylan esterase yang semua beraksi pada heteropolimer berbeda-beda yang terdapat di alam (Kumar et al., 2008).



Gambar 2. 4. Struktur molekular hemiselulosa dan daerah serangan enzim pendegradasi hemiselulosa (Kumar et al., 2008)



Gambar 2. 5. Struktur molekular pektin dan daerah serangan enzim pendegradasi pektin (Kumar et al., 2008)

2.6.3 Lignin

Biomass lignoselulosa terdiri dari 10-25% lignin, yang sama sekali tidak mengandung gula, sehingga tidak bisa dikonversi menjadi gula. Oleh karena itu pengolahan lignin sebagai residu produksi etanol menjadi produk bernilai jual merupakan tantangan besar (Bigg et al., 2003)

2.7 Pembuatan Bioetanol dari Lignoselulosa

Struktur biomass lignoselulosa terdiri dari tiga bahan utama: selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Arato et al., 2005), serta dalam bahan-bahan tertentu, pektin (Maris et al., 2006). Kandungan total untuk ketiga bahan ini adalah paling sedikit 85% (Arato et al., 2005). Komposisinya dapat bermacam-macam, namun secara umum adalah sebagai berikut: selulosa (33-51%), hemiselulosa (19-34%), lignin (20-30%), dan pektin (2-20%) (Maris et al., 2006). Kandungan lain seperti lilin, resin, asam lemak, dan terpen juga ditemukan dalam jumlah kecil. Faktor-faktor yang mempengaruhi komposisi kimia di atas adalah spesies, geografi, dan iklim (Arato et al., 2005).

Lignin adalah struktur kaku yang berguna untuk menahan serangan mikroba dan menguatkan tanaman (Ahring and Westermann, 2007). Selulosa yang diinginkan berada dalam lapisan lignin tersebut. Karenanya suatu proses perusakan lignin adalah langkah pertama dalam pembuatan bioetanol dari bahan lignoselulosa. Tahap-tahap pembuatan bioetanol dari bahan lignoselulosa dapat diringkas sebagai berikut: *pretreatment*, pemisahan selulosa dari lignin; hidrolisis, depolimerisasi polimer holoselulosa menjadi monomer yang dapat difermentasikan; fermentasi; dan pemisahan produk atau distilasi (Chandel et al., 2007). Gambar 2.8 adalah contoh diagram alir sederhana pembuatan etanol dari biomass lignoselulosa

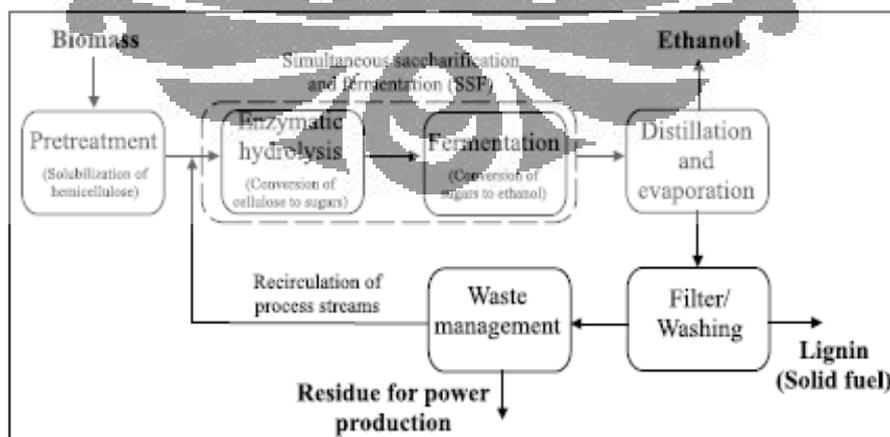
Beberapa faktor penting untuk mengurangi biaya produksi adalah penggunaan bahan baku secara efisien untuk menghasilkan etanol dalam jumlah besar, produktivitas tinggi, konsentrasi etanol tinggi pada umpan distilasi, dan juga menggunakan proses terintegrasi untuk mengurangi biaya dan menghemat energi. Sebagian bahan lignin dapat dibakar untuk menghasilkan panas dan listrik untuk proses dan kelebihannya dapat dijual sebagai produk samping pada aplikasi pembangkit tenaga dan panas (Galbe & Zacchi, 2007).

Tabel 2.6 menunjukkan komposisi limbah pertanian, bahan kayu-kayuan, limbah sayuran dan buah, dan limbah padatan rumah tangga, dan simulasi produksi etanol yang dihasilkan.

Tabel 2. 6. komposisi kimia bahan baku dan simulasi etanol yang dihasilkan

Raw material	Cellulose/ Hexosans (H)	Hemicellulose / Pentosans (P)	Lignin	Ethanol yield /kg dry mass	Reference
Sugarcane baggase	33 (H)	30 (P)	29	0.279	Kuhad and Singh, 1993
Wheat straw	30 (H)	24 (P)	18	0.239	Kuhad and Singh, 1993
Sorghum straw	33 (H)	18 (P)	15	0.240	Kuhad and Singh, 1993
Rice straw	32 (H)	24 (P)	13	0.248	Kuhad and Singh, 1993
Oat straw	41 (H)	16 (P)	11	0.252	Kuhad and Singh, 1993
Corn cob	42 (H)	39 (P)	14	0.358	Kuhad and Singh, 1993
Corn stalks	35 (H)	15 (P)	19	0.221	Kuhad and Singh, 1993
Barley straw	40 (H)	20 (P)	15	0.265	Kuhad and Singh, 1993
Ground nut shell	38 (H)	36 (P)	16	0.327	Kuhad and Singh, 1993
Alfalfa stalks	49.5	6.5	16.6	0.209	Shleser, 1994
Rice hulls	36 (H)	15 (P)	19	0.265	Kuhad and Singh, 1993
<i>Eucalyptus grandis</i>	38	13	37	0.225	Shleser, 1994
<i>Eucalyptus saligna</i>	45	12.0	25.0	0.252	Shleser, 1994
Pine	44.0	26.0	29.0	0.310	Olsson and Hagerdal, 1996
Poplar	47.6	27.4	19.2	0.332	Olsson and Hagerdal, 1996
Saw dust	55.0	14.0	21.0	0.305	Olsson and Hagerdal, 1996
Willow	37.0	23.0	21.0	0.265	Olsson and Hagerdal, 1996
Aspen	51	29.0	16.0	0.354	Olsson and Hagerdal, 1996
Spruce	43.0	26.0	29.0	0.305	Olsson and Hagerdal, 1996
Birch	40.0	23.0	21.0	0.305	Olsson and Hagerdal, 1996
<i>Lantana camara</i>	42.50	22.70	22.88	0.288	Chandel (Unpublished work)
<i>Prosopis juliflora</i>	45.5	20.38	24.65	0.291	Chandel (Unpublished work)
<i>Saccharum spontaneum</i>	45.10	22.70	24.56	0.300	Gupta, 2006
<i>Eichornia crassipes</i>	19.2	48.7	3.50	0.296	Nigam, 2002
<i>Paja brava</i>	32.2	28.1	24.0	0.267	Sanchez et al., 2004
News Paper	61	16	21	0.341	Olsson and Hagerdal, 1996
Processed Paper	47	25	12	0.318	Olsson and Hagerdal, 1996
Paper-based municipal solid waste	43	13	6	0.248	Olsson and Hagerdal, 1996

(Chandel et al., 2007)



Gambar 2. 6. Diagram alir sederhana pembuatan etanol dari biomass lignoselulosa

(Galbe & Zacchi, 2007)

2.7.1 Perlakuan awal (*Pretreatment*)

Struktur biomass lignoselulosa strukturnya terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Arato et al., 2005). Lignin adalah struktur kaku yang berguna untuk menahan serangan mikroba dan menguatkan tanaman (Ahring & Westermann, 2007). Selulosa yang diinginkan berada dalam lapisan lignin tersebut. Karenanya suatu proses perusakan lignin adalah langkah pertama dalam pembuatan bioetanol dari bahan lignoselulosa.

Berbagai metode perlakuan awal telah diusulkan sejak beberapa dekade lalu. Metode-metode ini dapat dipilah-pilah ke dalam kategori berbeda-beda sebagai berikut:

- **Fisika**

Penggilingan, penggerindaan, dan radiasi sinar gamma dapat digunakan untuk *pretreatment* dengan hidrolisis enzimatik. Dalam banyak kasus, konsumsi tenaga sangat tinggi untuk menghasilkan penghancuran yang baik. Oleh karena itu metode ini terlalu mahal untuk digunakan pada proses skala besar. Selain itu metode ini juga diragukan dapat dikombinasikan dengan teknologi yang seharusnya ramah lingkungan (Galbe & Zacchi, 2007).

- **Kimia**

Proses perlakuan awal ini menggunakan bahan-bahan kimia seperti alkalin, asam encer, agen oksidasi, dan pelarut organik. Perlakuan awal dengan asam encer adalah dengan merendam bahan dalam larutan asam encer dan memanaskannya pada suhu 140-200°C untuk beberapa waktu. Asam sulfat 4% berat telah menjadi primadona dalam penelitian-penelitian ini karena harganya yang tidak mahal dan efektif. Hemiselulosa terhidrolisis dan hasil utamanya biasanya adalah monomer gula. Namun penelitian menunjukkan bahwa hasil perlakuan dengan asam ini mungkin sulit difermentasikan karena adanya kandungan racun (Galbe & Zacchi, 2007).

Cara lainnya adalah dengan menggunakan campuran pelarut organik atau aqua-organik dengan penambahan katalis asam anorganik (H_2SO_4 atau HCl). Cara ini dapat memecah ikatan internal lignin dengan hemiselulosa. Metode ini sering disebut dengan proses *organosolv*. Pada proses ini pencucian bahan untuk ke tahap hidrolisis enzimatik dan fermentasi amatlah penting karena pelarut dapat bertindak sebagai

inhibitor. Pelarut yang biasa digunakan antara lain adalah metanol, etanol, aseton, etilen glikol, trietilen glikol, dan fenol. Beberapa dari bahan ini mudah meledak dan mudah terbakar sehingga agak sulit ditangani (Galbe & Zacchi, 2007)

- **Fisika Kimia**

Kategori ini meliputi metode campuran atau fisika dan kimia secara terpisah. Contohnya seperti menggunakan kukus/otohidrolisis, hidrotermolisis, dan oksidasi basah (*wet oxidation/Wet-Ox*). Perlakuan awal dengan kukus adalah salah satu metode dalam kategori ini yang paling banyak digunakan untuk perlakuan awal pada bahan lignoselulosa. Perlakuan awal ini dulunya disebut *steam explosion*. Pengaruh perlakuan awal dengan kukus tergantung pada hidrolisis asam dari hemiselulosa, yang mana ini adalah alasan mengapa beberapa bahan selulosa lebih mudah dihancurkan. Pada umumnya, limbah pertanian dan beberapa jenis kayu-kayuan keras mengandung asam organik yang beraksi seperti katalis untuk hidrolisis hemiselulosa.

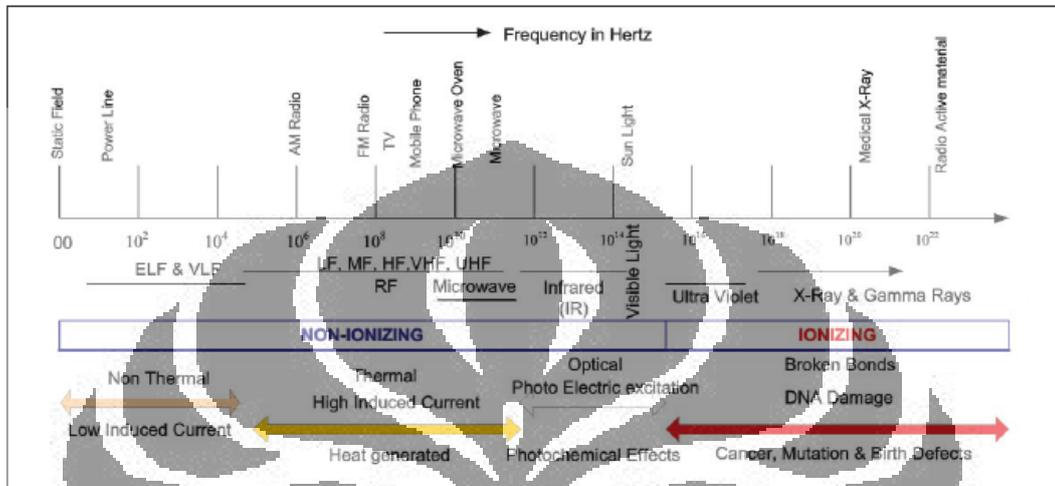
- **Biologi; atau kombinasi dari masing-masing contoh yang disebutkan**

Perlakuan awal secara biologi dapat dilakukan dengan menggunakan mikroorganisme yang dapat mengurai lignin seperti jamur putih. Metode ini dianggap aman bagi lingkungan dan hemat energi karena dilakukan pada suhu rendah dan tidak membutuhkan bahan kimia. Namun sayangnya laju proses ini terlalu lambat untuk industri. Selain itu dalam prosesnya, mikroorganisme yang digunakan juga mengkonsumsi hemiselulosa dan selulosa. Karenanya metode ini dapat digunakan sebagai tahap perlakuan awal pertama lalu diikuti oleh tahap perlakuan awal lainnya (Galbe & Zacchi, 2007).

- **Ekstraksi terbantuan-Gelombang Mikro/ *Microwave assisted Extraction* (MAE)**

Energi gelombang mikro adalah sebuah radiasi *non-ionizing* yang menyebabkan pergerakan molekular dengan perpindahan ion-ion dan perputaran dipol-dipol, tanpa mengubah struktur molekul jika suhu tidak terlalu tinggi (Egizabal et al., 1998). Gelombang ini terdiri dari dua jenis gelombang, yakni gelombang elektrik dan gelombang magnetic. Besar frekuensi yang digunakan pada oven gelombang mikro adalah 2450 MHz. Frekuensi ini memiliki panjang gelombang 12,2 cm dan energy sebesar 0,23 cal/mol (=0,94 J/mol). Frekuensi ini hanya akan

menyebabkan rotasi molekul-molekul. Komponen elektrik pada gelombang berubah-ubah 4,9 milyar kali per detik. Ini menyebabkan pergerakan acak molekul polar yang diradiasi oleh gelombang mikro. Agitasi acak ini menimbulkan panas (Letellier & Budzinsky, 1999).

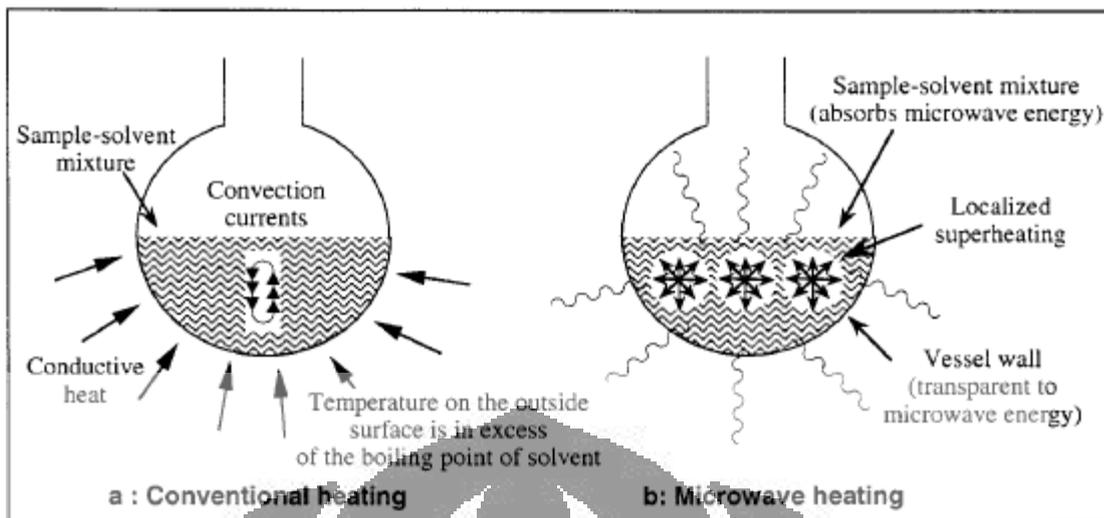


Gambar 2. 7. Spektrum elektromagnetik

(Zamaniah & Hardiman, 2005)

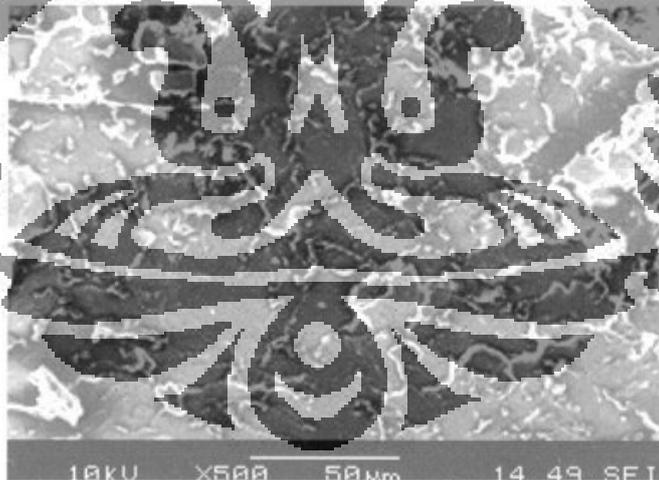
MAE, yang menggunakan aplikator gelombang mikro sebagai sumber energi, telah mengalami peningkatan perhatian. Penelitian menunjukkan bahwa produk ekstraksi dihasilkan dalam waktu lebih cepat dengan lebih sedikit pelarut dan hasil yang lebih banyak jika dibandingkan dengan metode ekstraksi konvensional seperti metode Soxhlet (Chen et al., 2005; Egizabal et al., 1998). Kebanyakan dari penelitian tentang metode MAE adalah berupa desain eksperimental untuk mencari kondisi optimum prosedur MAE. Variabel yang ditelaah berbeda-beda di tiap publikasi, namun yang paling umum adalah kombinasi suhu, waktu ekstraksi, dan volume pelarut (Egizabal et al., 1998).

Pemanasan gelombang mikro sebetulnya telah banyak digunakan untuk ekstraksi kontaminan organik seperti hidrokarbon polsiklik aromatis, pestisida, herbisida, fenol, polutan netral dan dasar seperti tanah atau partikel atmosferis (Letellier & Budzinsky, 1999).



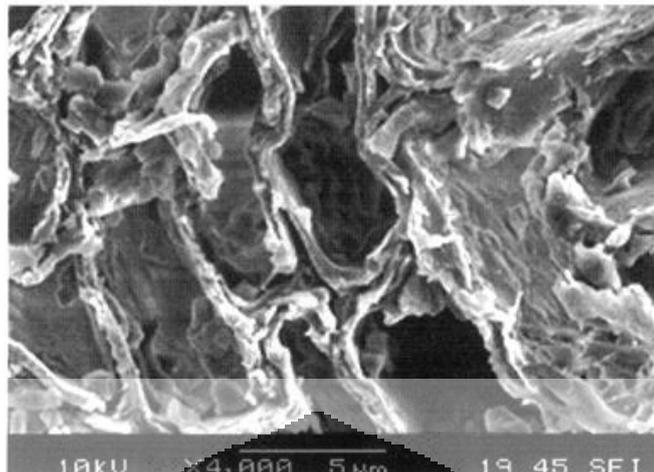
Gambar 2. 8. Perbedaan mendasar antara pemasakan konvensional dengan MAE (Letellier & Budzinsky, 1999)

Kelebihan metode MAE dibandingkan dengan metode lain dapat dilihat pada hasil penglihatan SEM terhadap struktur sel *Solanum nigrum* sebelum dan sesudah ekstraksi seperti yang ditunjukkan gambar 3 hingga 6. Metode MAE menghasilkan perubahan fisik yang besar pada struktur sel *Solanum nigrum*. (Chen, et al., 2005). Gambar 3 menunjukkan struktur sel sebelum dilakukan perlakuan awal.



Gambar 2. 9. Tayangan SEM dari struktur sel spesimen sebelum perlakuan awal. (Chen, et al., 2005)

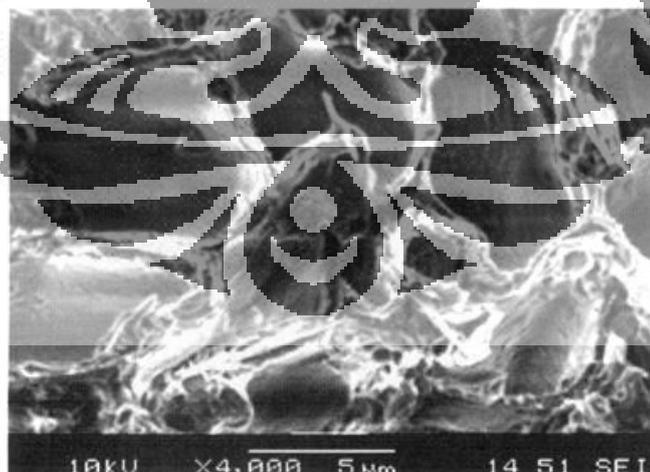
Gambar 4 menunjukkan tayangan SEM pada spesimen yang diberi perlakuan awal dengan RE konvensional pada 90°C selama 5 jam. Tayangan ini mengindikasikan bahwa sel-sel dan dinding-dinding sel menerima panas dengan intensitas berbeda-beda. Sebagian sel terbuka, sedang yang lainnya tidak (Chen, et al., 2005).



Gambar 2. 10. Tayangan SEM dari spesimen dengan perlakuan awal RE konvensional pada 90°C selama 5 jam.

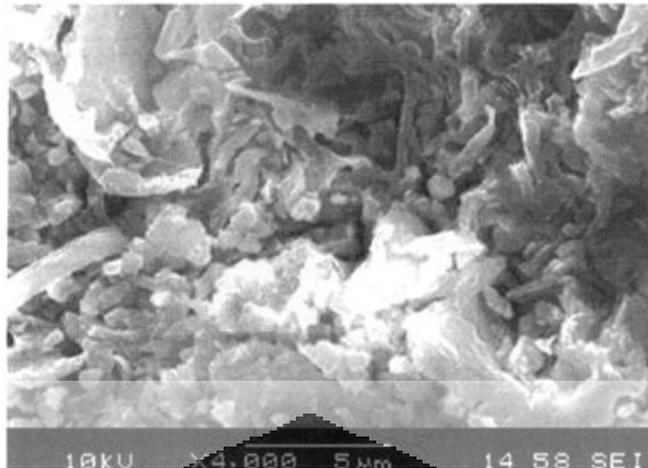
(Chen, et al., 2005)

Perubahan terlihat pada gambar 5 dan 6. Seperti terlihat pada gambar 5, sel-sel terlihat seperti tiba-tiba dikejutkan dan dinding-dindingnya terdistorsi ke suhu yang berbeda-beda. Sebagian besar sel koyak dan isinya terlepas. Seiring peningkatan waktu ekstraksi, sel-sel semakin berubah. Gambar 6 menunjukkan bahwa semua dinding sel akhirnya terkoyak dan rusak serta tidak ada sisa bentuk-bentuk sel seperti pada gambar 2.14. Hasilnya hampir seluruh kandungan sel keluar dari sel itu (Chen, et al., 2005).



Gambar 2. 11. Tayangan SEM dari spesimen yang diperlakukan MAE selama 3 menit.

(Chen, et. al., 2005)



Gambar 2. 12. Tayangan SEM dari spesimen yang diperlakukan MAE selama 15 menit.

(Chen, et. al., 2005)

2.7.2 Hidrolisis

Setelah perlakuan awal, ada dua tipe proses untuk menghidrolisis bahan menjadi gula monomer yang disyaratkan agar selanjutnya bisa difermentasi. Metode hidrolisis yang umum digunakan adalah metode asam (pekat dan encer) dan metode enzim. Untuk meningkatkan efisiensi hidrolisis enzim, ikatan yang dibangun lignin dan selulosa harus diputus agar hasil fraksi selulosa terhadap residu karbohidrat yang lebih baik. Perlakuan dengan asam encer diaplikasikan untuk degradasi hemiselulosa dan meninggalkan ikatan selulosa-lignin dalam substrat. Perlakuan lainnya adalah hidrolisis alkali, atau perlakuan awal dengan mikroba menggunakan jamur putih seperti *Phaenerochate chrysosporium*, *Cyathus stercoreus*, *Cythus bulleri* dan *Pycnoporous cinnabarinus*. Namun pada prosesnya dengan metode manapun, sejumlah besar karbohidrat ikut terdegradasi sehingga hasil yang diinginkan tidak memuaskan (Chandel et al., 2007).

- **Hidrolisis Asam**

Ada dua tipe proses hidrolisis asam yang digunakan, hidrolisis asam encer dan pekat. Proses dengan asam encer dilakukn pada suhu dan tekanan tinggi serta memiliki rentang waktu reaksi dalam detik atau menit. Proses dengan asam pekat dilakukan pada suhu yang relatif rendah, namun pada konsentrasi asam yang sangat pekat dan suhu yang minimum. (Chandel et al., 2007).

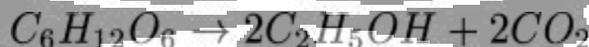
- **Hidrolisis Enzim**

Hidrolisis selulosa mensyaratkan kolaborasi dari tiga kelas enzim selulase yang masing masing adalah *cellobiohydrolase* (CBH, EC 3.2.1.91), *endo-β-1,4-glucanase* (EG, EC 3.2.1.4) dan *β-glucosidase* (BG, EC 3.2.1.21). Proses penghancuran selulosa menjadi gula memerlukan partisipasi selulase dari tiga kelas utama: (i) endoglukanase, yang secara acak memecah polimer selulosa sepanjang rantai, (ii) eksoglukanase, termasuk glukanhidrolase yang secara khusus membebaskan glukosa atau unit dimer glukosa (*cellobiose*) dari ujung rantai selulosa, dan (iii) β-glukosidase, yang mengkatalis hidrolisis *cellobiose* dan *cellodextrin* menjadi glukosa (Ghosh & Ghose, 2003; Aden et al., 2003; Kumar et al., 2008).

2.7.3 Fermentasi

Fermentasi adalah proses biologis di mana bahan organik diubah oleh mikroorganisme menjadi komponen yang lebih sederhana, seperti gula. Komponen yang lebih sederhana ini kemudian difermentasikan oleh mikroorganisme untuk memproduksi etanol dan CO₂. Selama keseluruhan proses fermentasi etanol ini, ada dua bagian mikroorganisme yang terlibat. Satu adalah mikroorganisme yang mengubah substrat yang dapat difermentasikan menjadi etanol, sementara yang satu lagi adalah yang menghasilkan enzim sebagai katalis reaksi kimia yang menghidrolisis substrat kompleks menjadi komponen yang lebih sederhana (Lin & Tanaka, 2005).

Fermentasi oleh ragi dapat digambarkan dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



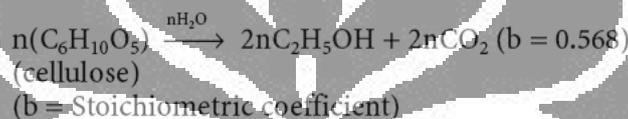
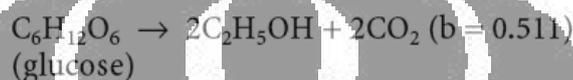
Sementara respirasi glukosa oleh ragi digambarkan sebagai berikut:



Kedua reaksi di atas menghasilkan energi, dengan respirasi menghasilkan paling tinggi sejauh ini. Respirasi dilakukan ragi untuk reaksi sintesis seperti asimilasi dan pertumbuhan. Selain, etanol yang terbentuk, sejumlah kecil, bahkan kadang-kadang juga besar, produk samping juga terbentuk. Produk samping ini misalnya asam organik, ester, glikol aldehyd, dan alkohol rantai lebih panjang. Ketika kultur ragi fermentasi terkena udara, laju reaksi fermentasi berkurang dan laju respirasi naik. Fenomena ini disebut efek Pasteur (Fell&Phaff, 2007).

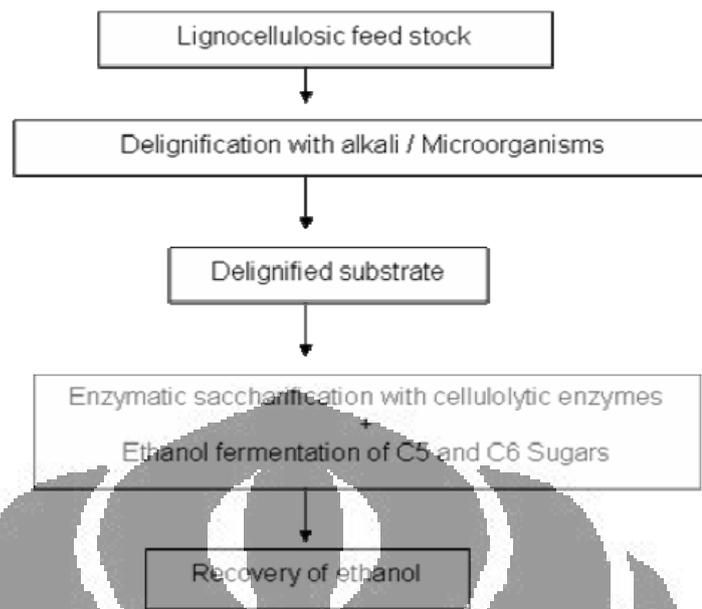
Berdasarkan aplikasinya yang luas sebagai fermentor bioetanol, *S. cerevisiae* nampaknya adalah alat paling menjanjikan pada produksi bioetanol dari hidrolisat tumbuhan. Sayangnya, banyak tantangan yang harus dihadapi dengan menggunakan jamur ini. Terutama karena jamur ini, walaupun mampu memfermentasikan glukosa, mannose, dan fruktosa sebaik memfermentasikan sukrosa dan maltose, ia tidak mampu memfermentasikan gula pentose seperti xylosa (van Maris et al., 2006).

Secara sederhana perubahan selulosa dan glukosa menjadi etanol adalah sebagai berikut (Ghosh and Ghose, 2003):



- **Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF)**

Pendekatan ini dilakukan dengan mengkombinasikan enzim selulase dan mikroba fermentor dalam satu tangki. Ini menciptakan proses satu tahap dari reproduksi gula dan fermentasi ke etanol (Chandel et al., 2007). Keuntungan SSF antara lain dapat menghasilkan produk etanol lebih tinggi hingga 40% dengan menghilangkan produk akhir hidrolisis dan sekaligus mengeliminasi kebutuhan reaktor terpisah untuk sakarifikasi dan fermentasi. Sementara kekurangan dari SSF ini adalah ketidaksamaan suhu optimum bagi enzim sakarifikasi dan mikroba fermentasi (Lin & Tanaka, 2005).



Gambar 2. 13. SSF dengan fermentasi gula pentosa dan heksosa tergabung
(Chandel et al., 2007)

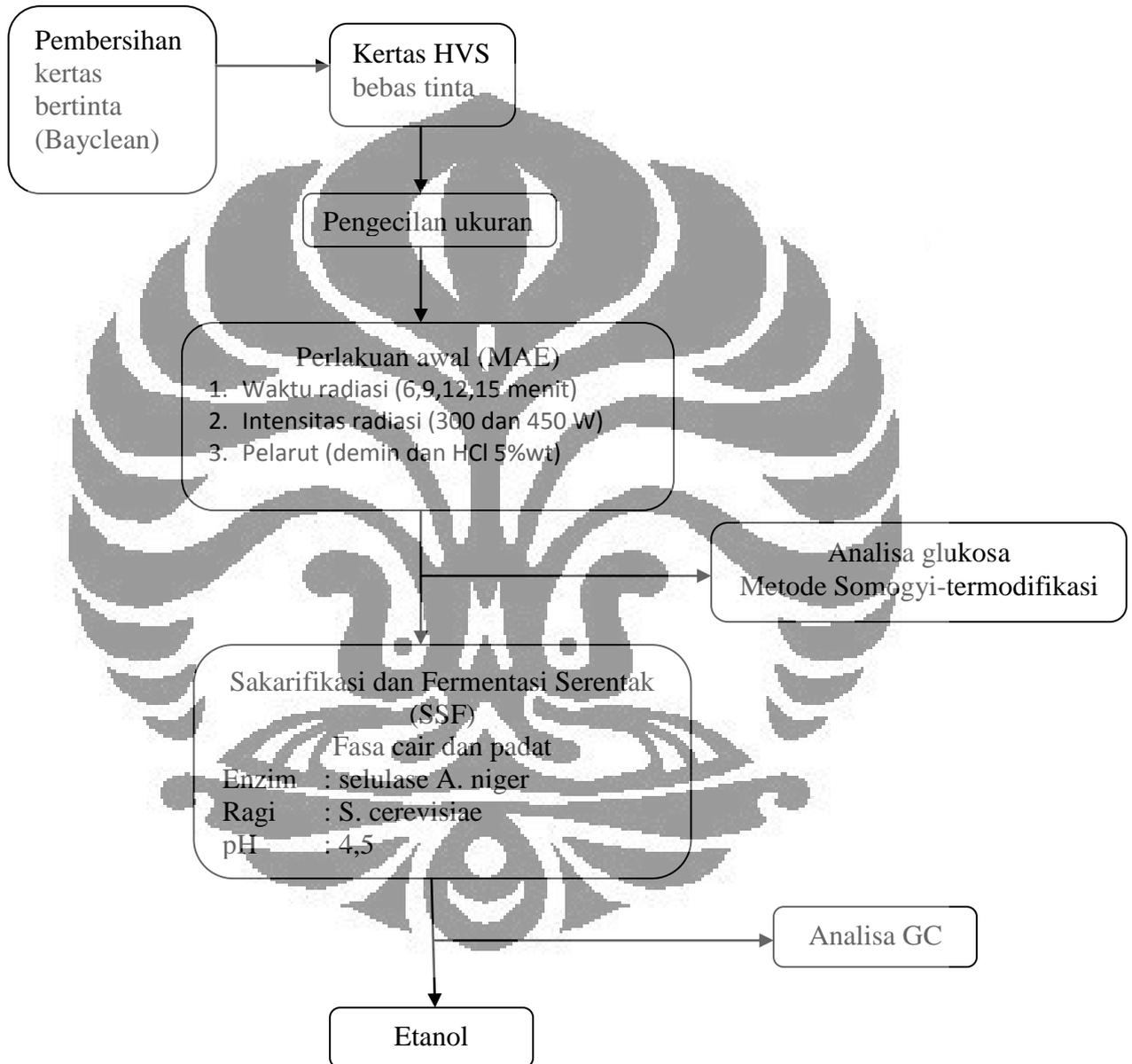
Tabel 2. 7. Roadmap penelitian bioetanol

				current study			
(Kuhad&Singh, 1993);(Olson&Hagerdal,1996)	(BPPT, 2007);	(Mardias, 2003);(Tanaka et al., 2005);(Nguyen et al., 2003)	(Eklund, Galbe&Zacchi, 1995);(Mosier et al., 2005);(Sun&Chen,2006);(Sun&Chen, 2005)	(Taherzadeh & Karimi,2008);(Sun&Cheng,2002);(Galbe, et al.,2006)	(Hamelinck, Hooijdonk, & Faaij, 2005);(Taherzadeh & Karimi, 2007);(Palonen, 2004) (Zhu, O'Dwyer, Chang, Granda, & Holtzaple, 2006).	(Sherrad and Kressman 1945 in Taherzadeh & Karimi, 2007); (Taherzadeh&Karimi, 2007)	(Olsson and Hahn-Hägerdal 1993; Hahn-Hägerdal et al. 2001);Verduyn et al. 1985);(Delgenes, Moletta, & Navarro, 1996); (Ho et al. 1990) (Sreenath & Jeffries, 2000);(Lee et al. 2003);(Margaritis & Bajpai, 1982)
Lignoselulosa (limbah pertanian)	Karbohidrat (hasil pertanian)	Biologi	kimia/fisika-kimia	fisika	enzim	asam	
Bahan			Perlakuan awal		Hidrolisis		Fermentasi

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Skema Penelitian

Alur pada penelitian ini dapat digambarkan dengan skema penelitian sebagai berikut:



Gambar 3. 1. Skema penelitian

3.2 Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini ditunjukkan pada tabel 3.1 berikut:

Tabel 3.1. Bahan-bahan penelitian

Bahan penelitian	Fungsi
Kertas	Limbah padat sebagai objek penelitian
Potato Dekstro Agar (PDA)	Sebagai pembiakan <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
Enzim Selulosa	Untuk sakarifikasi selulosa (heksosa)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Sebagai ragi untuk proses fermentasi
Agar	Untuk pembiakan <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
Air	Untuk pembiakan <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .
Glukosa	Untuk persiapan inokulasi ragi
Ekstrak ragi	Untuk persiapan inokulasi ragi dan pengkondisian selama SSF
KH_2PO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sebagai nutrisi untuk <i>Saccharomyces cerevisiae</i> saat persiapan inokulasi ragi
Natrium sitrat buffer, medium nutrients	Untuk pengkondisian SSF
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Membuat nutrisi medium
Etanol murni	Menganalisa konsentrasi etanol

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini ditunjukkan pada tabel 3.2 berikut:

Tabel 3.2. Alat-alat penelitian

Alat penelitian	Fungsi
Reaktor <i>Microwave</i> lengkap	Mengekstraksi gula
Shaker berpemanas	Untuk sentrifugasi pada persiapan inokulasi ragi dan pengkondisian selama SSF
Autoclave	Untuk proses sterilisasi saat pengkondisian SSF
Inkubator	Untuk proses inkubasi
Gelas kimia	Mengukur volume larutan
Erlenmeyer	Sebagai wadah tempat mencampur larutan, wadah larutan
Oven	Mengeringkan sampel
GC dan alat injeksi	Menganalisa konsentrasi etanol
Cawan porselen	Sebagai wadah sampel
Pipet mikro	Mengukur volume cairan
Pipet tetes	Mengambil reaktan
Termometer	Mengukur suhu
Timbangan	Mengukur massa
pHmeter	Menentukan pH larutan

3.2 Prosedur penelitian

Penelitian dilakukan dengan prosedur sebagai berikut:

3.2.1 Persiapan sampel

Kertas dihaluskan sehingga ukuran partikel kurang lebih seragam, kemudian dikeringkan dengan oven selama 6 jam pada suhu 80-90°C sehingga kadar air maksimal 10% dan disimpan di tempat kering. Pada penelitian ini, kertas yang digunakan adalah kertas HVS ukuran A4 yang telah bebas tinta.

3.2.2 Ekstraksi dengan Metode Terbantuan-Gelombang Mikro

Hal pertama yang dilakukan pada perlakuan awal adalah menimbang 3 gram kertas kering dengan timbangan digital. Sejumlah kertas ini lalu dilarutkan dalam pelarut (air atau demin) sebanyak 150 mL.

Parameter utama yang divariasikan dalam percobaan dipilih karena dapat mempengaruhi hasil ekstraksi polisakarida. Variabel yang dipilih untuk diteliti adalah sebagai berikut:

- Variasi jenis pelarut,
- Variasi waktu radiasi, dan
- Variasi intensitas radiasi

Adapun besaran parameter terpilih yang mempengaruhi banyaknya polisakarida yang dapat dihasilkan serta pengambilan data disajikan dalam tabel 3.3 dan 3.4 di bawah.

Tabel 3.3. Variasi dalam penelitian

Waktu radiasi (menit)	Intensitas radiasi (watt)	Jenis pelarut
6	-	-
9	300	Air demin
12	450	HCl 5%wt
15	-	-

Tabel 3.4. Langkah percobaan

Pelarut	Intensitas radiasi (watt)	Waktu (menit)
Air	300	6
		9
		12
		15
	450	6
		9
		12
		15
HCl 5%wt	300	6
		9
		12
		15
	450	6
		9
		12
		15

3.2.3 Analisis gula dengan metode Somogyi-termodifikasi

- Penghilangan zat pereduksi nongula

Sebelum memasuki tahapan analisis gula, cairan sampel yang telah dikenakan perlakuan awal terlebih dahulu dikenakan perlakuan penghilangan zat pereduksi nongula. Tujuannya adalah menghilangkan timbal dan zat pereduksi lain yang terdapat pada kertas. Zat-zat pereduksi ini nantinya akan berpengaruh pada banyaknya gula yang dianalisis.

Prosedur penghilangan zat pereduksi ini adalah dengan mengambil 5 mL fasa cair sampel yang telah dikenai perlakuan dengan gelombang mikro, kemudian melarutkannya dalam 50 mL air. Campuran ini lalu ditambahkan Pb-asetat sebanyak 3 mL lalu

didiamkan selama 2 menit. Kemudian, sebanyak 2 tetes K-oksalat ditambahkan sebagai indikator. Hasilnya adalah endapan putih yang mengendap di dasar erlenmeyer. Campuran ini kemudian disaring dengan kertas saring untuk dianalisis dengan metode Somogyi-termodifikasi.

- Analisis gula pereduksi Somogyi-termodifikasi

Sebanyak 5 mL fasa cair sampel yang telah dibersihkan dari zat pereduksi nongula diambil lalu diencerkan dalam 25 mL air. Larutan ini lalu dicampurkan dengan reagen A dan dididihkan selama 3 menit tepat. Hasil pendidihan kemudian didinginkan. Setelah dingin, larutan ini dicampurkan dengan HCl 2M sebanyak 10 mL, disusul dengan penambahan reagen B sebanyak 10 mL. Hasil pencampuran ini kemudian dititrasi dengan Natrium tiosulfat 0,1 N dengan menggunakan buret. Titrasi berlangsung hingga warna larutan berubah kembali menjadi biru dengan indikator kanji.

3.2.4) Sakarifikasi dan fermentasi Serentak (SSF)

- Stok pembiakan *Saccharomyces cerevisiae*

S. cerevisiae di-prakultur pada 3,9 gram Potato Dekstro Agar (PDA) dan H₂O (100 mL) dan diinkubasi selama 2-3 hari pada suhu ruang. Stok dibagi dalam 12 tabung reaksi. Jamur ini lalu digunakan sebagai ragi pada proses SSF.

- Persiapan inokulum ragi

S. cerevisiae dari stok di-prakultur pada 100 mL medium sebanyak 2 swab.

Medium ini terdiri dari glukosa (10g/L); ekstrak ragi (0,1 g/L); KH₂PO₄ (0,01 g/L); MgSO₄.7H₂O (0,01 g/L); dan (NH₄)₂SO₄ (0,01 g/L).

Bahan-bahan ini kemudian dicampurkan dan dilarutkan dalam air demin hingga 800 mL lalu diaduk hingga rata. Hasil pencampuran dibagi dalam 8 erlenmeyer dengan volume masing-masing erlenmeyer

adalah 100 mL. Inokulum ini lalu disterilisasi dengan *autoclave* selama 20 menit. Selanjutnya didiamkan agar dingin kembali, kemudian diinkubasi pada suhu 37°C selama 24 jam menggunakan orbital shaker dengan kecepatan 30.

- Pengkondisian selama SSF

Hal yang harus disiapkan pertama kali adalah medium nutrient. Medium nutrien terdiri dari $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 g/L), 0.05 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dan 2 g/L ekstrak ragi. Medium ini dilarutkan dengan air demin hingga 800 mL lalu disterilisasi dengan *autoclave*.

Langkah selanjutnya adalah pembuatan *buffer*. *Buffer* dibuat dengan melarutkan 4 gram NaOH dalam 200 mL air. Larutan ini lalu ditambah dengan asam sitrat sebanyak 8 gram hingga pH terukurnya adalah 4,5 hingga 5.

- SSF

Sebanyak 5 mL fasa cair dan 3 gram kertas hasil keluaran *microwave* dicampurkan dengan 100 mL nutrient, 20 mL *buffer*, dan 100 mL inokulum *yeast*, kemudian difermentasi secara SSF menggunakan *shaker* incubator pada kecepatan 30 selama 72 jam pada suhu 37°C.

Cairan bersih sampel diambil pada rentang waktu 3, 4, 5, 6, 12, 18, 24, 48, dan 60 jam. Etanol yang dihasilkan kemudian diuji.

3.2.5 Penentuan konsentrasi etanol

Konsentrasi etanol ditentukan dengan metode kromatografi gas (*Gas chromatograph*).

3.3 Metode Pengolahan Data

Metode pengolaha data ini terbagi dua, yakni pengolahan data gula yang merupakan inti dari penelitian, kemudian pengolahan data etanol yang merupakan hasil akhir penelitian.

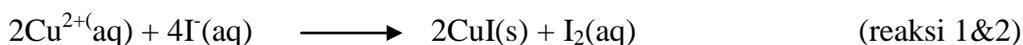
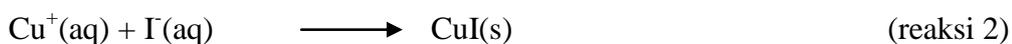
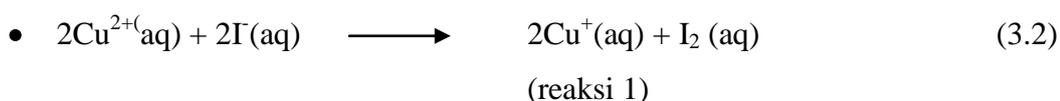
3.3.1 Pengolahan data gula

Prinsip dari analisa Somogyi termodifikasi ini adalah sebagai berikut:



Cu^{2+} tereduksi menjadi Cu^+

Sisa Cu^{2+} yang tidak bereaksi kemudian akan bereaksi dengan I^-



I_2 yang terbentuk akan terus bereaksi dengan I^- (jika I^- berlebih) membentuk

$\text{I}_3^-(\text{aq})$. Jika tidak, akan terbentuk endapan I_2

Reaksi alternatif:



Sisa I^- yang tidak bereaksi dengan Cu^{2+} kemudian teroksidasi menjadi I_2 saat ditambahkan asam.



I_2 yang terbentuk kemudian dititrasi dengan tiosulfat



Semakin banyak jumlah gula yang terkandung dalam sampel, maka semakin sedikit volume tiosulfat yang diperlukan untuk meniter sampel itu. Sebagai pembanding (blanko), digunakan air demin dari proses RO dengan kadar TDS terukur senilai 10.



$$X \text{ mL} \times 0,1 \text{ M}$$

$$0,1\chi \text{ mmol}$$

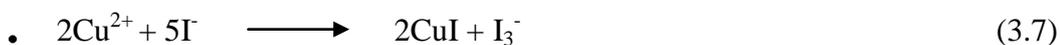
$$n \text{ I}_2 = 0,05\chi \text{ mmol}$$



$$0,05\chi \text{ mmol}$$

$$n \text{ I}^- = 0,05\chi \text{ mmol}$$

$$n \text{ I}^- \text{ awal} = \frac{m \text{ KI}}{Mr \text{ KI}} \times \frac{10 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = \frac{8 \text{ gram}}{166 \text{ gr/mol}} \times \frac{10 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 2,4 \text{ mmol}$$



$$(2,4 - 0,05\chi)mmol$$

$$n \text{ Cu } 2^+ = \frac{2}{5}(2,4 - 0,05\chi)mmol$$

- $n \text{ Cu}^{2+} \text{ awal} = \frac{m}{Mr} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{6 \text{ gr}}{249,68 \text{ gr/mol}} \times \frac{10 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 1,2 \text{ mmol}$



$$n \text{ Cu}^{2+} \text{ yang bereaksi dengan glukosa} = 1,2 - \left(\frac{2}{5}(2,4 - 0,05\chi) \right)$$

$$= 1,2 - \frac{4,8}{5} + 0,02\chi$$

$$= \frac{1,2}{5} + 0,02\chi$$

$$= 0,24 + 0,02\chi$$

- $n \text{ glukosa} = \frac{1}{2}(0,24 + 0,02\chi)$

$$= (0,12 + 0,01\chi)mmol$$

- $m \text{ glukosa} = 180(0,12 + 0,01\chi) \text{ mgram}$

3.3.2) Pengolahan data etanol

Pengolahan data selanjutnya bertujuan untuk menentukan konsentrasi etanol. Caranya yaitu dengan melakukan proses kalibrasi etanol terhadap etanol murni. Adapun prosesnya adalah sebagai berikut:

1. Membuat larutan etanol murni dengan persen volume 2,5 %, 5%, 7,5%, dan 10 %.
2. Melakukan proses injeksi larutan etanol murni tersebut ke GC
3. Mengolah hasil GC sampel etanol murni tersebut dan membuat persamaan *least square* yaitu $y = ax + b$

Dimana

y = luas *peak*

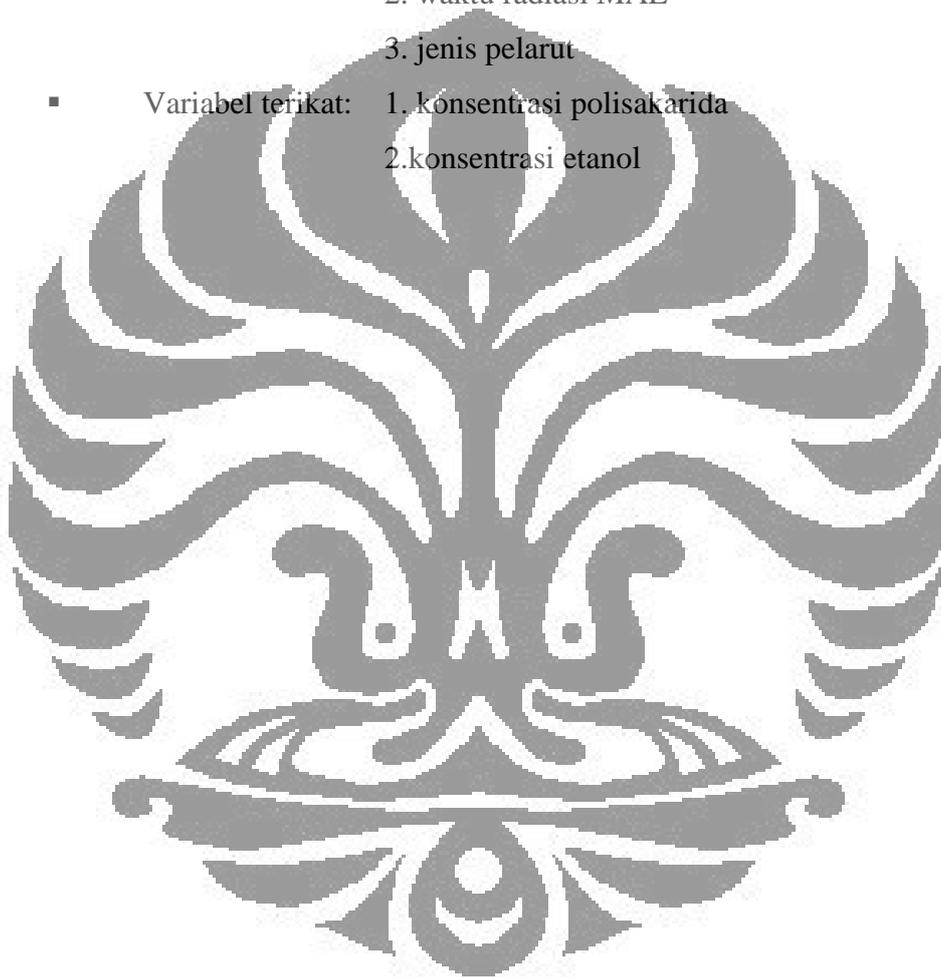
x = volume etanol

4. Melakukan perhitungan data dari sampel percobaan dengan ,enggunakan persamaan *least square* tersebut, yaitu dari hasil GC yang berupa luas peak (y), maka akan diperoleh % volume etanol (x).

3.4 Variabel Penelitian

Variabel yang dapat ditentukan pada penelitian ini adalah

- Variabel bebas:
 1. intensitas radiasi MAE
 2. waktu radiasi MAE
 3. jenis pelarut
- Variabel terikat:
 1. konsentrasi polisakarida
 2. konsentrasi etanol



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Komposisi Kertas

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh tiga variasi dalam proses perlakuan awal pada kertas HVS untuk mendapatkan etanol. Proses perlakuan awal ini dimaksudkan untuk mengekstraksi gula dari kertas sehingga gula tersebut nantinya dapat diproses lebih lanjut untuk mendapatkan etanol. Perlakuan awal yang diteliti dalam penelitian ini adalah metode terbantuan-gelombang mikro (MAE).

Kertas umumnya tersusun atas campuran kayu keras dan kayu lunak untuk mencapai kekuatan dan permukaan cetak yang diinginkan pembeli. Sebagai bahan turunan kayu, kertas juga tersusun atas polisakarida dan lignin. Kertas juga mengandung bahan pemutih karena fungsinya sebagai alat tulis menulis. Menurut Rini (2002) pada proses pembuatan kertas, hemiselulosa yang terdapat pada kayu biasanya dihilangkan dalam proses pulping.

Masalah utama dalam proses ekstraksi senyawa gula dari bahan lignoselulosa seperti kertas adalah keberadaan lignin. Polisakarida yang terkandung dalam kertas terlindungi oleh lignin yang memiliki struktur dan ikatan yang sangat kuat. Oleh karena itu, suatu proses perlakuan awal untuk memisahkan memecah dinding lignin harus dilakukan.

Salah satu kendala dalam perolehan data tentang komposisi selulosa dan lignin dalam kertas adalah kesulitan pencarian literatur. Hampir tiap artikel ilmiah mengklaim komposisi selulosa dan lignin yang berbeda-beda pada kertas. Oleh karena itu sampel kertas HVS ukuran A4 dengan merk Sinar Dunia 80 gr dibawa ke Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan (P3HH) untuk diukur kandungannya dengan metode gravimetri.

Kertas yang digunakan dalam penelitian ini kertas HVS yang telah dibersihkan dari tinta jenis laser. Cara pembersihannya adalah merendamnya selama 12 jam dengan pemutih merk Bayclin yang dijual bebas. Hasilnya adalah bubur kertas yang telah hilang tintanya secara visual.

Tabel 4.1 berikut memperlihatkan komposisi kandungan kertas berdasarkan analisis yang dilakukan P3HH.

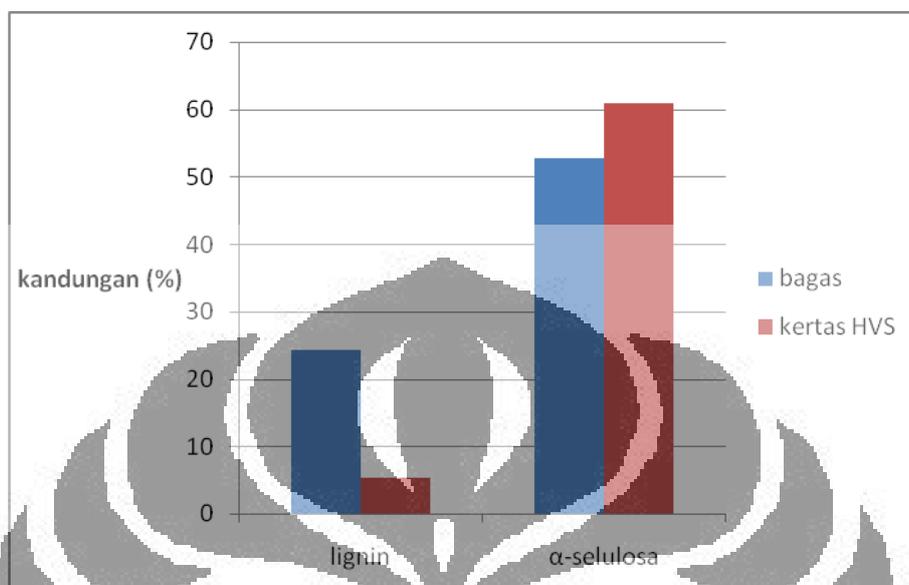
Tabel 4. 1. Komposisi kandungan kertas

Data	Lignin (%)	Holoselulosa (%)	
		α -selulosa (%)	hemiselulosa (%)
1	5,35	78,71	
2	5,41	78,08	
rata-rata	5,38	78,04	
1		61,45	17,26
2		60,52	17,56
rata-rata		60,98	17,41
		selulosa (%)	lainnya (%)
1		67,52	32,48

Hasil analisis menunjukkan bahwa kertas mengandung lignin sebesar sekitar 5,38%. Kandungan α -selulosanya sebesar 60,98%. Kandungan selulosa sendiri adalah 67,52% dari kandungan α -selulosa. Kandungan holoselulosa (α -selulosa+hemiselulosa) juga cukup tinggi, yakni berkisar 78,04%. Hemiselulosa yang terkandung dalam kertas mencapai angka 17,41%. Ini tidak sesuai dengan teori yang dipaparkan sebelumnya. Proses pemutihan kertas ternyata tidak menghilangkan hemiselulosa seluruhnya.

Persentase lignin kertas jauh lebih kecil dibandingkan kandungan lignin pada bagas, sedangkan persentase α -selulosa lebih besar. Penelitian Mardias pada tahun 2003 menunjukkan bahwa kandungan lignin pada bagas berkisar 24,2% dari total bagas dan kandungan α -selulosa berkisar 52,7%. Kandungan lignin pada kertas lebih rendah karena pada proses pembuatan kertas, kayu telah terlebih dahulu dihancurkan menjadi bubur (*pulp*). *Pulp* dibuat secara mekanis maupun kimia dengan memisahkan serat kayu atau selulosa dari bahan lain. Dalam proses kraft *pulping*, larutan campuran antara sodium hidroksida dan sodium sulfida digunakan untuk melarutkan bahan tidak berserat. *Pulp* kemudian diputihkan untuk menghasilkan kertas yang putih. Beberapa zat kimia digunakan dalam proses pemutihan (*bleaching*) antara lain gas klorin, sodium hidroksida, kalsium hipoklorit, klorin

dioksida, hidrogen peroksida dan sodium peroksida. Setelah penambahan filter dan pewarna, bubur kertas dibuat menjadi kertas (Rini, 2002).



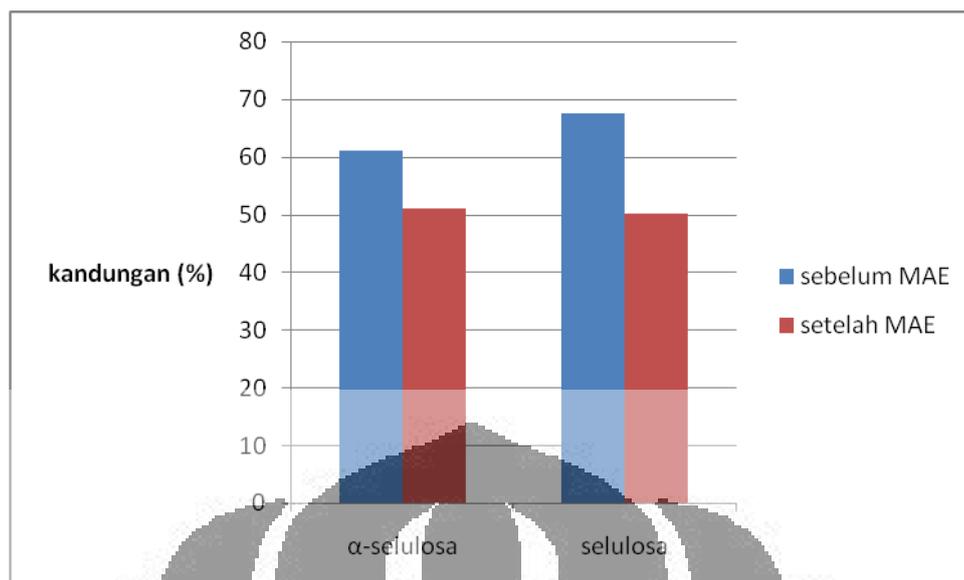
Gambar 4. 1. Perbandingan komposisi kertas dan bagas

Setelah kertas HVS dikenakan perlakuan awal dengan metode ekstraksi terbantuan-gelombang mikro, komposisi kertas HVS mengalami perubahan. Kondisi perlakuan awal tersebut adalah radiasi pada intensitas 300 Watt selama 15 menit, dengan pelarut HCl 1,63 M. Komposisi α -selulosa mengalami penurunan sebesar 9,84%, dan selulosa sebesar 17,37%. Lebih jelasnya dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 4. 2. Komposisi kandungan kertas setelah perlakuan awal

Kertas	Komposisi kandungan kertas	
	α -selulosa (%)	Selulosa (%)
Setelah perlakuan awal (300 W, 15 min, HCl 5%wt)	51,14	50,15

Perbandingan komposisi kandungan kertas HVS sebelum dan sesudah perlakuan awal dengan metode ekstraksi terbantuan-gelombang mikro dapat dilihat pada bagan berikut:



Gambar 4. 2. Perbandingan komposisi kertas sebelum dan sesudah perlakuan awal

Hasil pengujian di atas membuktikan bahwa metode ini dapat menghidrolisis polisakarida menjadi monomer yang lebih sederhana, yakni gula. Ini dibuktikan dengan penurunan kandungan α -selulosa dan selulosa. Oleh karena itu konsentrasi polisakarida pada hasil ekstraksi dihitung sebagai gula anhidrat dengan metode Somogyi-termodifikasi. Pada subbab selanjutnya, hidrolisis kandungan polisakarida menjadi gula yang terjadi selama proses perlakuan awal dibuktikan dengan diketemukannya sejumlah gula dalam sampel dengan metode Somogyi-termodifikasi

Salah satu keuntungan penerapan metode ini dibandingkan penggunaan biomass adalah gula yang ada pada sampel tidak terganggu gugat dengan keberadaan biomass. Penelitian yang dilakukan Mardias pada tahun 2003 menunjukkan bahwa jamur pelapuk putih *L. edodes* memiliki selektivitas dalam mendegradasi lignin pada bagas, namun persentase kehilangan kandungan selulosanya juga cukup besar selama 4 minggu. Hal ini disebabkan karena semakin lama perlakuan awal dikenakan dengan bantuan jamur *L. edodes*, maka kebutuhan makanan jamur juga semakin besar.

4.2 Pengaruh Variasi Rentang Waktu

Variasi rentang waktu yang dilakukan bertujuan untuk menentukan rentang waktu terbaik dalam mengekstraksi gula dengan metode ekstraksi terbantuan-gelombang mikro. Penelitian Chen pada tahun 2005 menunjukkan bahwa, walaupun

hanya sedikit, variasi rentang waktu memberi pengaruh pada banyaknya gula yang diperoleh. Penelitian Chen pada tahun 2005 tersebut juga menunjukkan bahwa variasi rentang waktu terbaik untuk mengekstrak gula dari *Solanum nigrum* adalah 15 menit.

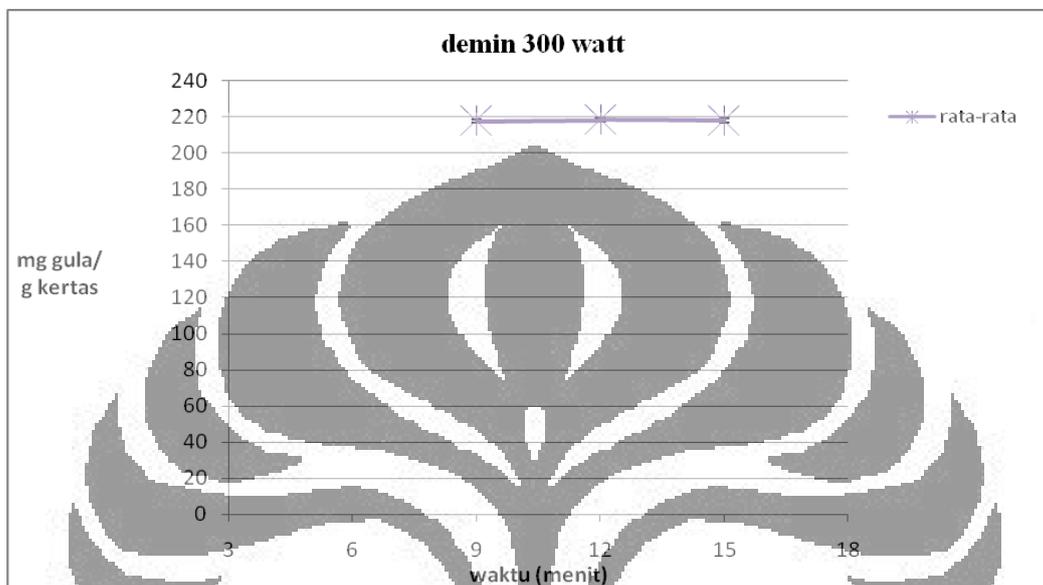
Pada penelitian ini, variasi rentang waktu yang diteliti adalah 6,9,12, dan 15 menit. Masing-masing variasi diteliti sebanyak tiga kali (triplo) pada variabel jenis pelarut dan intensitas radiasi.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada jenis pelarut air pada 300 Watt, rentang waktu terbaik untuk mengekstraksi gula adalah 15 menit dengan perolehan gula sebesar 218,4 mg/g kertas. Sementara itu pada radiasi 450 Watt rentang waktu terbaik adalah 9 menit dengan perolehan gula yang sama, yakni 218,1 mg/g kertas. Pada jenis pelarut HCl 1,63 M untuk intensitas radiasi 300 Watt, rentang waktu terbaik untuk mengekstraksi gula adalah 9 menit dengan perolehan gula 218,4 mg/g kertas. Sedangkan, pada intensitas radiasi 450 Watt, rentang waktu terbaik untuk mengekstraksi gula adalah 12 menit dengan perolehan gula 219,3 mg/g kertas.

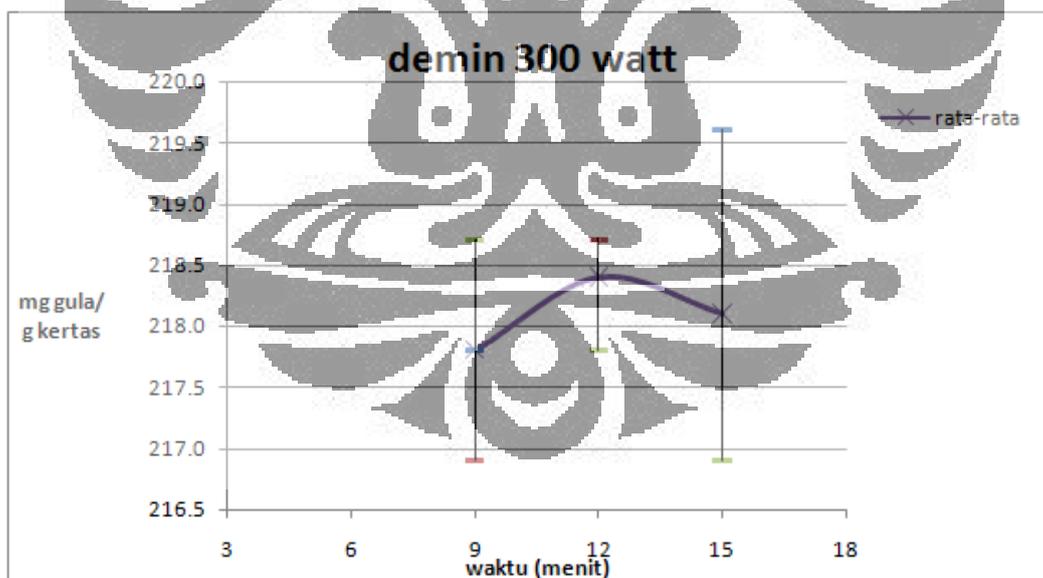
Berdasarkan ulasan di atas, telah terlihat bahwa metode MAE mampu mengekstrak polisakarida dari lignin, serta kemudian mampu memecah polisakarida ini menjadi monomer gula dengan pelarut air biasa. Besar frekuensi yang digunakan pada oven gelombang mikro adalah 2450 MHz. Frekuensi ini memiliki panjang gelombang 12,2 cm dan energy sebesar 0,23 cal/mol (=0,94 J/mol). Frekuensi ini hanya akan menyebabkan rotasi molekul-molekul. Komponen elektrik pada gelombang berubah-ubah 4,9 milyar kali per detik. Ini menyebabkan pergerakan acak molekul polar yang diradiasi oleh gelombang mikro. Agitasi acak ini menimbulkan panas (Letellier & Budzinsky, 1999). Panas yang ditimbulkan oleh pergerakan acak ini rupanya sanggup memecah ikatan polisakarida menjadi monomer gula.

Pada penelitian tentang pengaruh waktu ini, gula tidak diketemukan pada rentang waktu 6 menit. Ini tidak disebabkan karena ketidakberadaan gula dalam sampel, namun lebih karena factor metode yang digunakan. Metode Somogyi termodifikasi tidak memenuhi untuk menganalisa keberadaan gula pada konsentrasi yang rendah.

Setiap tabel ditampilkan dalam 2 versi. Versi pertama (a) adalah tabel dengan permulaan ordinat 0, sedangkan yang kedua (b) adalah tabel yang menunjukkan hasil titrasi di laboratorium secara mendetil dengan garis kesalahan (*error bar*) berdasarkan persebaran data.



(a)

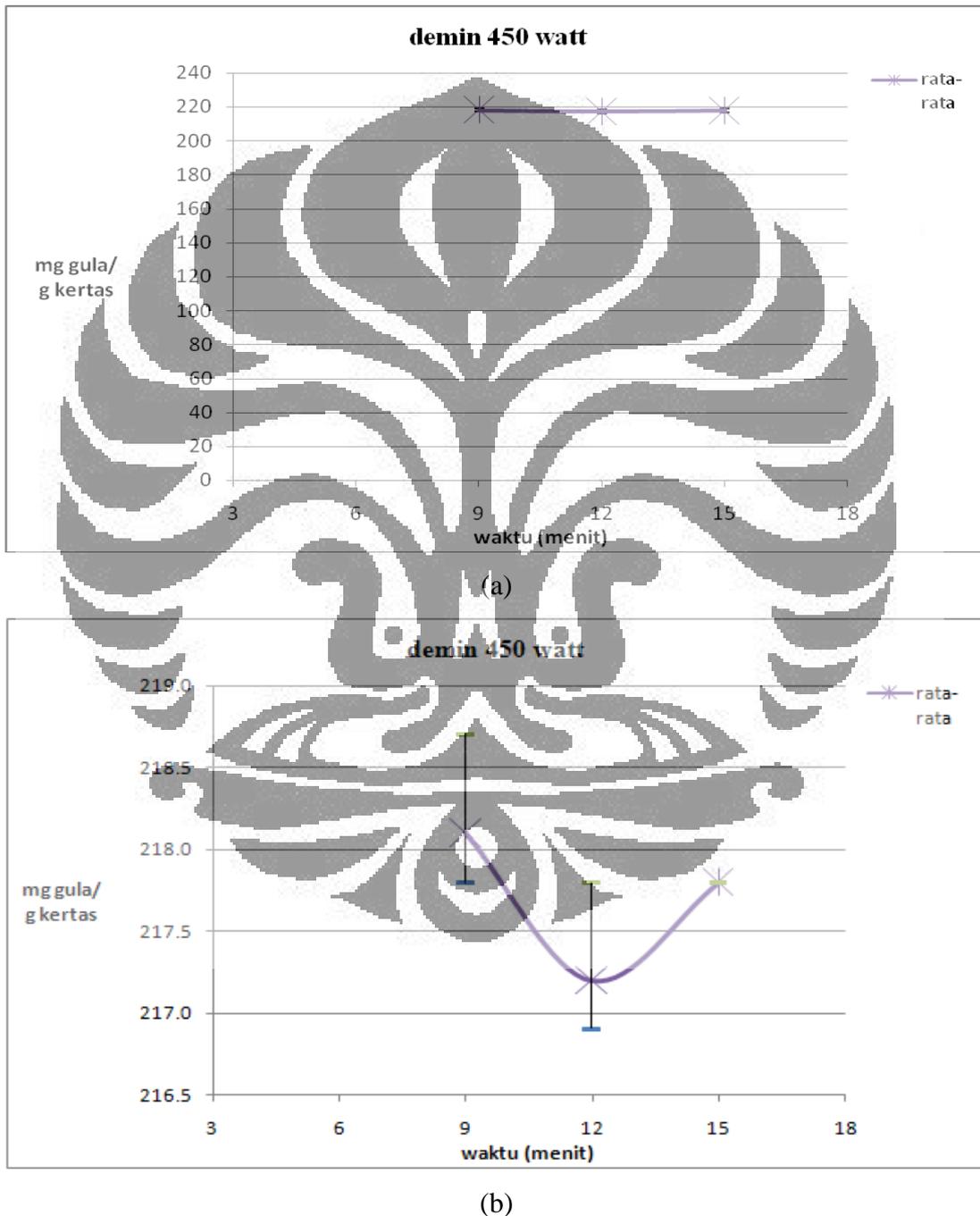


(b)

Gambar 4. 3. Perolehan gula pada pelarut air dengan intensitas 300 Watt

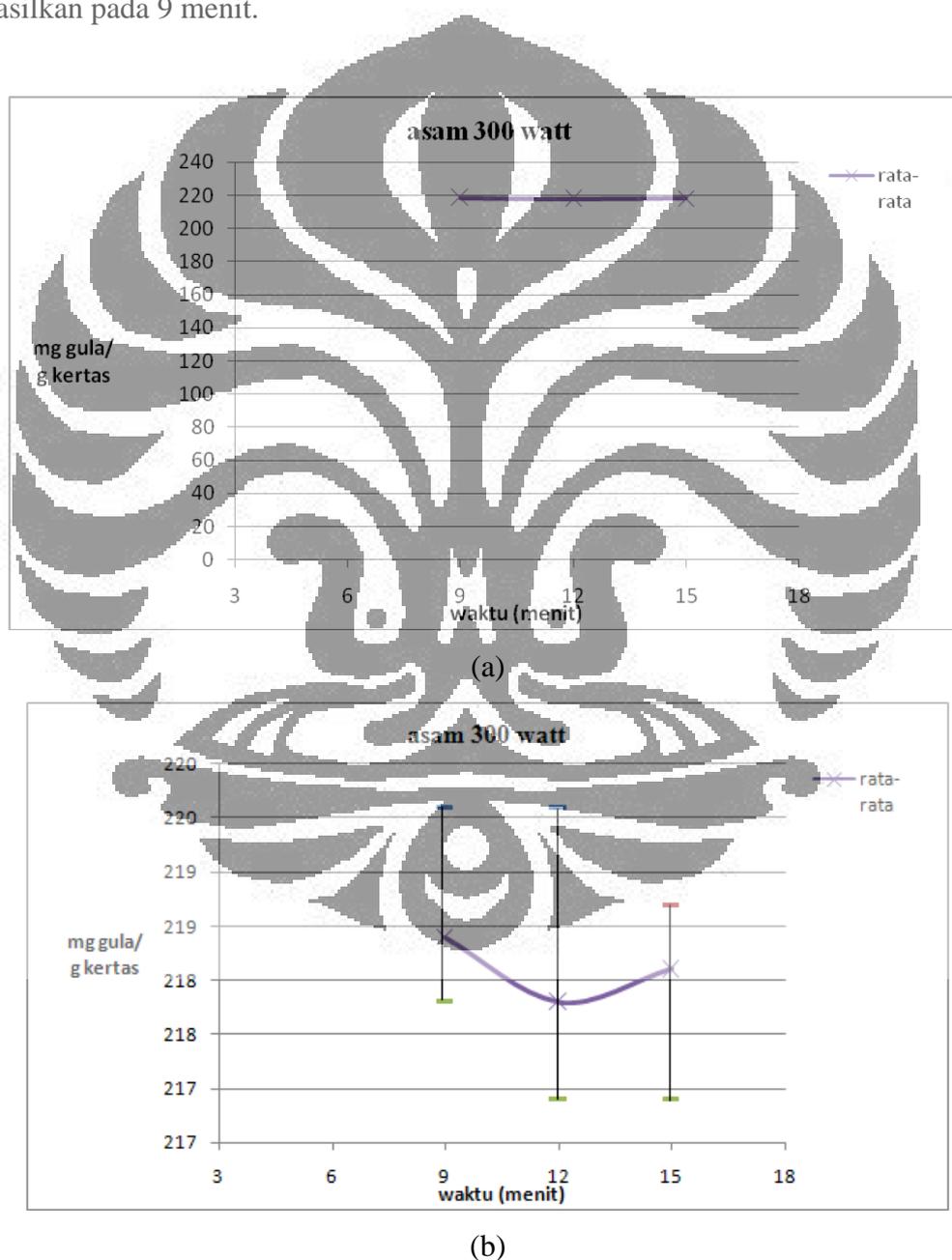
Grafik (b) di atas menunjukkan bahwa pada rentang waktu 12 menit, perolehan gula mencapai titik tertinggi, yakni rata-rata 218,4 mg/g kertas. Ketika proses dilanjutkan, 3 menit kemudian, perolehan gula ini menurun, menjadi hanya

rata-rata 218,1 mg/g kertas. Ini disebabkan karena pada metode MAE ini, suhu proses tidak boleh terlalu tinggi. Suhu yang terlalu tinggi akan menyebabkan polisakarida terdekomposisi (Chen et al, 2005). Oleh karena itu, pemilihan rentang waktu untuk mencapai kondisi optimum proses menjadi amat penting pada metode ini.



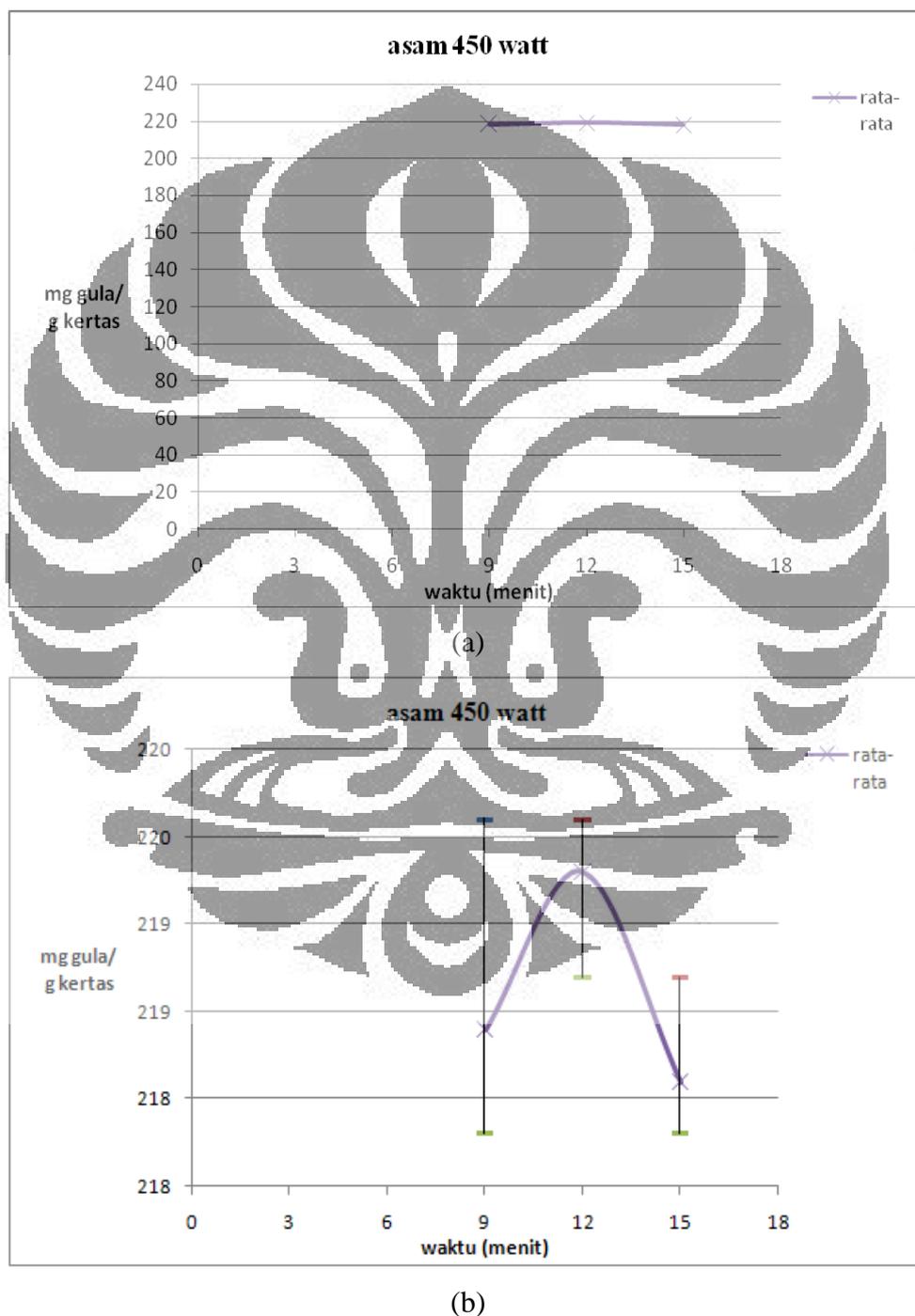
Gambar 4. 4. Perolehan gula pada pelarut air dengan intensitas 450 Watt

Pada jenis pelarut air dengan intensitas radiasi 450 Watt, waktu yang dibutuhkan untuk memperoleh gula lebih sedikit, yakni 9 menit dengan perolehan gula rata-rata 218,1 mg/g kertas. Ketika radiasi dilanjutkan tiga menit kemudian, perolehan gula menurun. Seperti telah dijelaskan sebelumnya suhu proses pada metode MAE ini tidak boleh terlalu tinggi karena akan menyebabkan polisakarida terdekomposisi. Ketika radiasi dilanjutkan tiga menit lagi, gula dihasilkan lagi, namun laju dekomposisi membuatnya tidak bisa menyamai banyaknya gula yang dihasilkan pada 9 menit.



Gambar 4. 5. Perolehan gula pada pelarut HCl 1,63 M dengan intensitas 300 Watt

Pada jenis pelarut asam HCl 1,63 M, perolehan gula tertinggi dicapai pada waktu 9 menit dengan hasil rata-rata 218,4 mg/g kertas. Perolehan ini menurun 3 menit kemudian dengan perolehan hanya rata-rata 217,8 mg/g kertas. Ekstraksi tetap terjadi dengan pengurangan akibat dekomposisi 3 menit kemudian. Perolehan gula menjadi naik, tetapi tidak mencapai titik tertinggi lagi. Hasil pada 15 menit adalah rata-rata 218,1 mg/g kertas.



Gambar 4. 6. Perolehan gula pada pelarut HCl 5% wt dengan intensitas 450 Watt

Proses perlakuan awal dengan jenis pelarut HCl 1,63 M pada intensitas radiasi 450 Watt menghasilkan rentang waktu terbaik pada 12 menit berdasarkan grafik di atas. Pada rentang waktu 12 menit, perolehan gula mencapai rata-rata 219,3 mg/g kertas. Ketika ekstraksi dilanjutkan, perolehan ini menurun menjadi hanya berkisar 218,1 mg/gr kertas.

Hasil pengolahan data dan grafik menunjukkan bahwa gula dapat diekstraksi dalam rentang waktu yang singkat, yakni paling lama 12 menit dan paling sebentar 9 menit. Perolehan gula tertinggi didapat pada rentang waktu 12 menit dengan jenis pelarut asam HCl 1,63 M pada intensitas radiasi 450 Watt. Hasil yang diperoleh adalah rata-rata 219,3 mg/g kertas

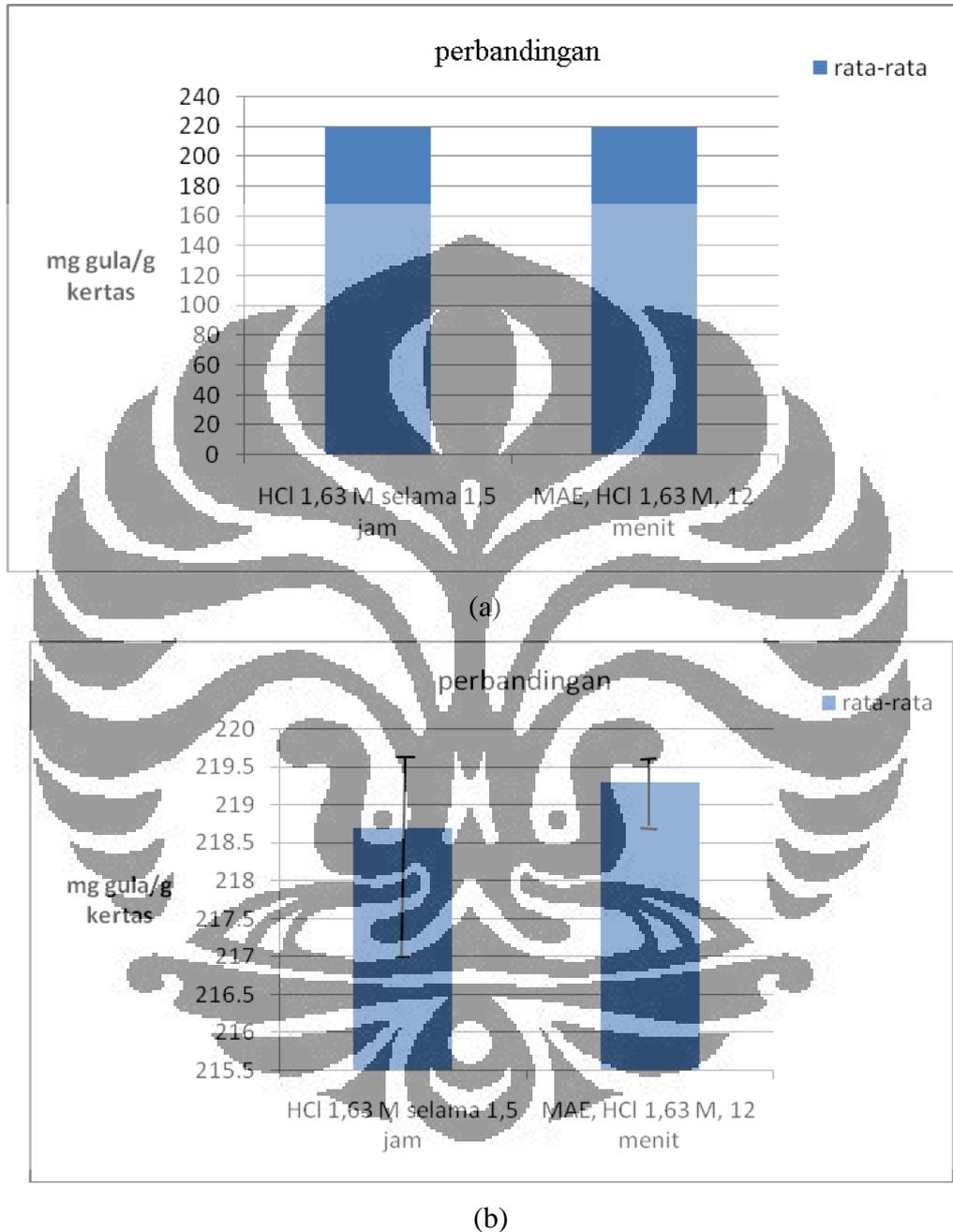
Secara umum, grafik-grafik sebelumnya menunjukkan kecenderungan bahwa semakin lama waktu yang dihabiskan untuk mengekstrak gula, maka makin banyak gula yang diperoleh. Namun, ketika perolehan gula ini mencapai titik maksimum, perolehan gula selama rentang waktu berikutnya akan turun akibat dekomposisi karena suhu terlalu panas. Waktu yang dibutuhkan untuk mengekstrak gula dari kertas hingga titik maksimumnya relatif singkat, yakni berkisar antara 9 hingga 12 menit. Tabel 4.3 di bawah adalah hasil uji Anova yang menunjukkan bahwa variabel rentang waktu memiliki pengaruh terhadap banyaknya gula yang diperoleh.

Tabel 4. 3. Hasil uji ANOVA terhadap pengaruh waktu

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	106636.2	3	35545.39	263299.2	2.59E-20	4.066181
Within Groups	1.08	8	0.135			
Total	106637.2	11				

Sebagai pembanding perolehan gula dengan metode MAE, gula kembali diekstraksi dari kertas dengan metode berbeda. Metode kali ini adalah perlakuan awal dengan bantuan pelarut asam HCl 1,63 M selama 1,5 jam dengan pengambilan data secara triplo. Perlakuan awal dengan asam ini menghasilkan perolehan gula rata-rata sebesar 218,7 mg/g kertas. Perolehan ini lebih sedikit dibandingkan dengan perolehan gula dengan metode MAE pada titik maksimum. Ini membuktikan bahwa

metode MAE dapat memberikan hasil lebih banyak dengan waktu yang lebih sedikit. Lebih jelasnya dapat dilihat pada bagan berikut:



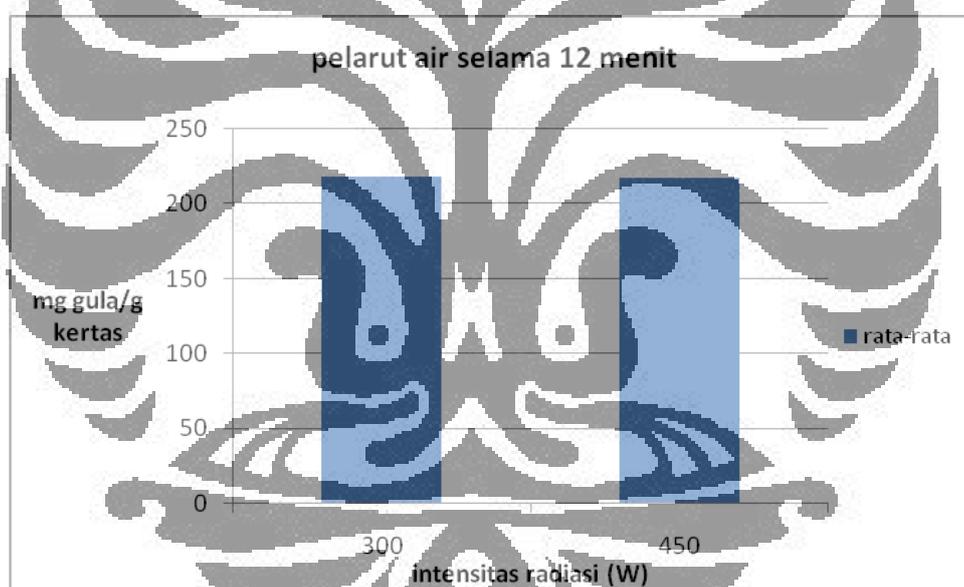
Gambar 4. 7. Perbandingan perolehan gula antara metode asam dengan MAE

4.3 Pengaruh Variasi Intensitas Radiasi

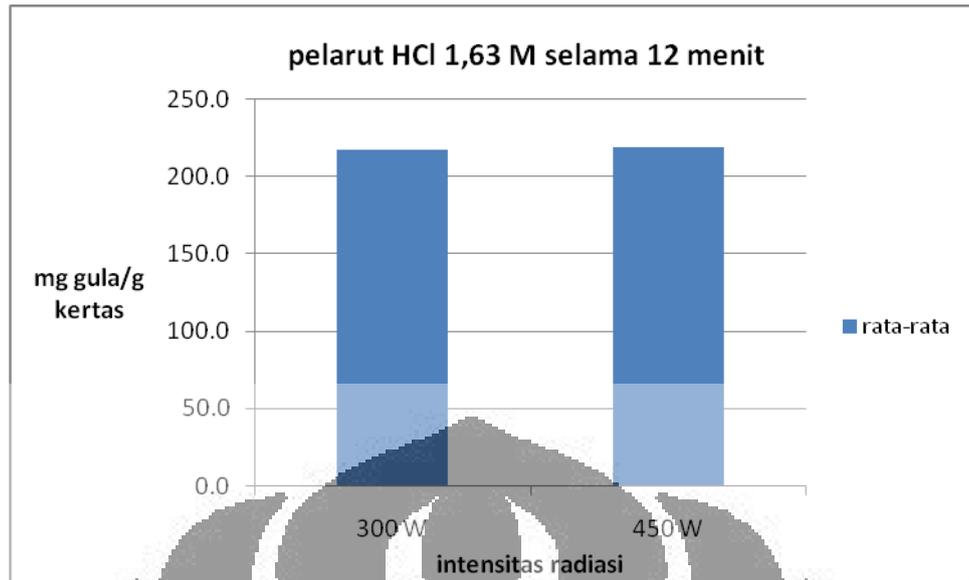
Pada subbab sebelumnya, telah terlihat kondisi untuk memperoleh gula terbanyak pada MAE adalah bervariasi. Jika dilihat pada grafik perolehan gula

untuk pelarut air saja (grafik 4.3b.), hasil terbaik didapat pada rentang waktu 12 menit dengan intensitas radiasi 300 Watt. Perolehan gula pada kondisi ini adalah 218,4 mg/g kertas. Hal ini tidak sejalan dengan teori yang mengatakan bahwa semakin besar intensitas radiasi, jumlah gula yang dihasilkan semakin banyak (Chen, et al., 2005).

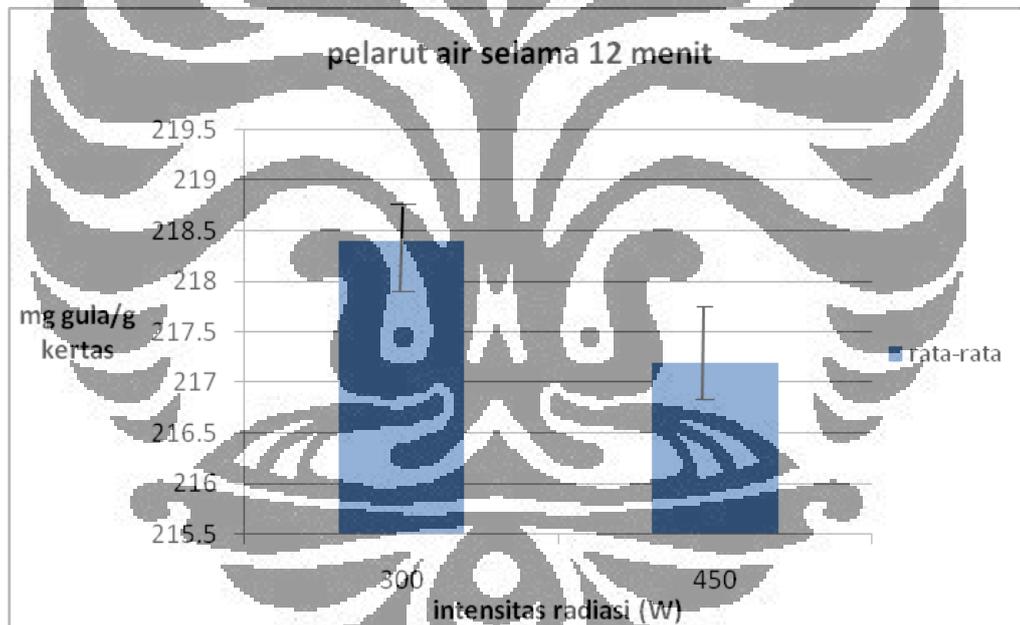
Hasil yang berkebalikan terlihat saat jenis pelarut diganti dengan menggunakan asam HCl 1,63 M. Pada pelarut asam, tampak bahwa intensitas radiasi 450 Watt merupakan kondisi optimum untuk memperoleh gula sebesar-besarnya. Secara umum, intensitas radiasi 450 watt merupakan intensitas terbaik, karena waktu ekstraksi yang dibutuhkan lebih sedikit untuk hasil yang sama banyaknya dengan intensitas 300 Watt. Grafik di bawah menunjukkan bahwa intensitas radiasi memiliki pengaruh signifikan pada perolehan gula.



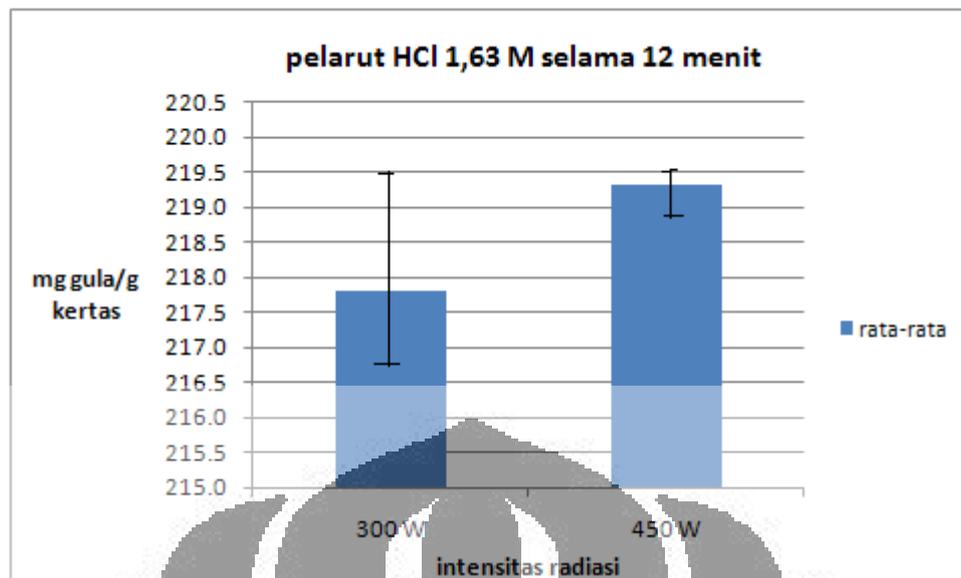
(a)



(b)



(c)



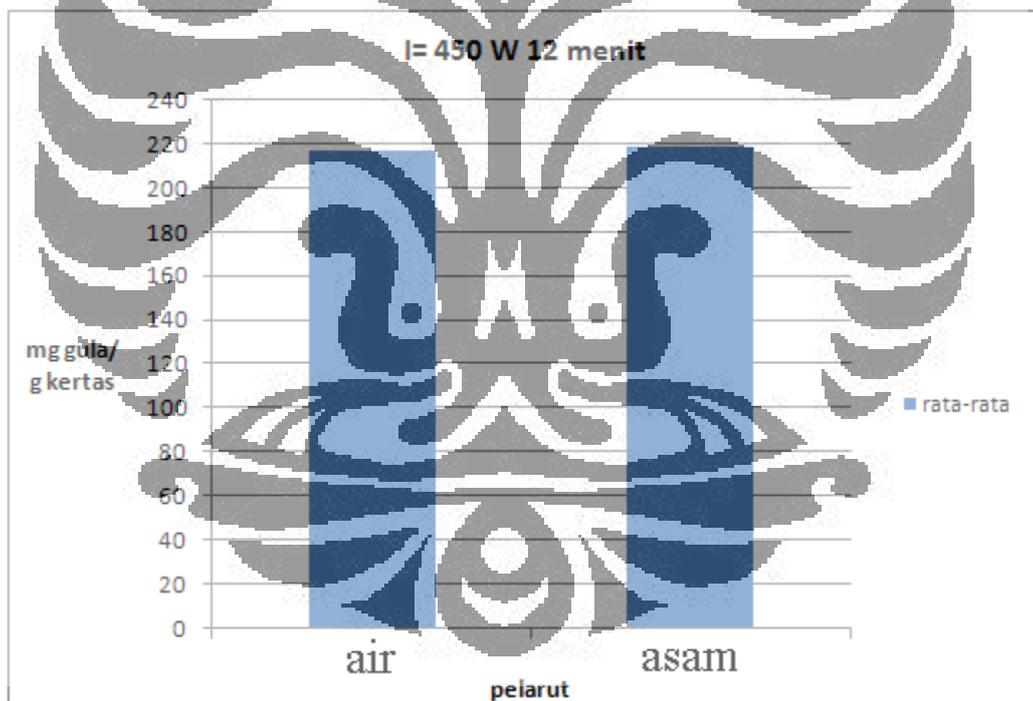
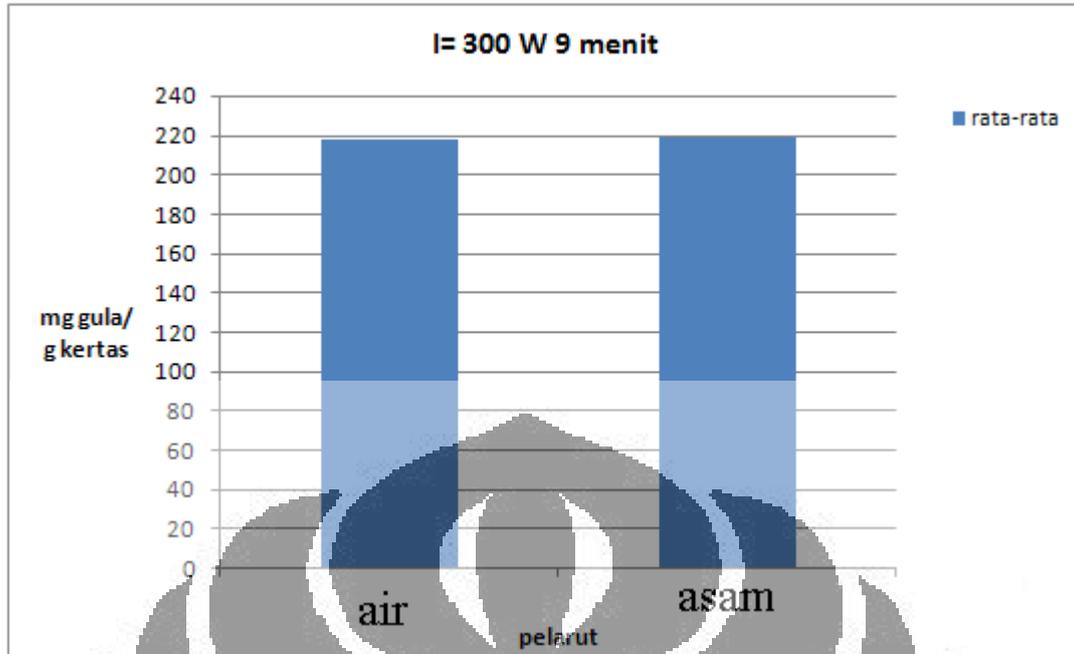
(d)

Gambar 4. 8. Perbandingan perolehan gula antara $I=300\text{ W}$ dan $I=450\text{ W}$

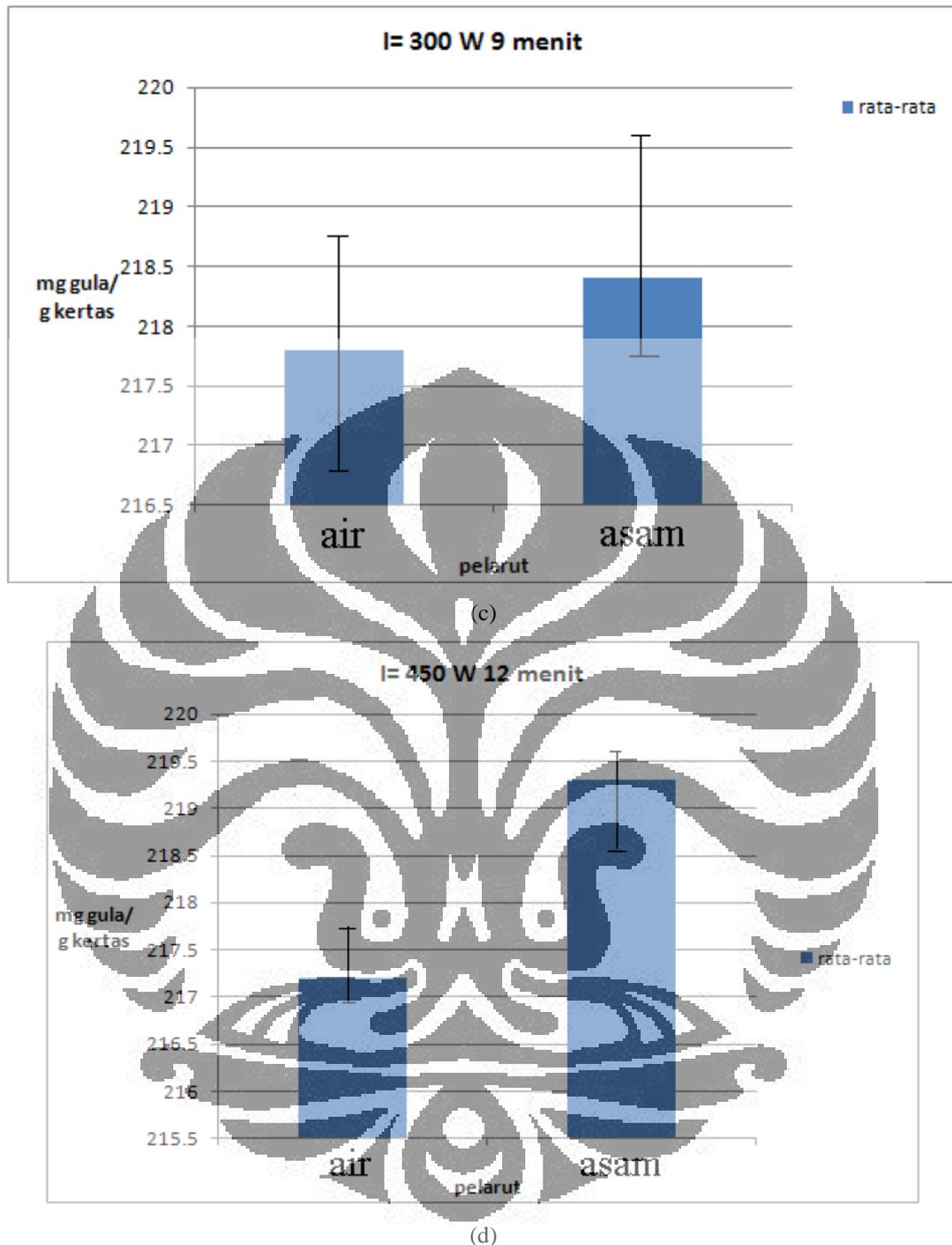
4.4 Pengaruh Variasi Jenis Pelarut

Ada dua jenis pelarut yang digunakan dalam penelitian ini, yakni pelarut air hasil *Reverse Osmosis* dengan kadar TDS 50, dan larutan HCl 1,63 M. Penggunaan asam bertujuan untuk menghidrolisis polisakarida yang tidak atau belum terhidrolisis selama proses MAE. Hasil yang diduga adalah bahwa penggunaan asam akan membuat proses hidrolisis lebih baik dan diharapkan tingkat perolehan gula menjadi lebih besar.

Penggunaan air sebagai pelarut didasarkan pada konstanta dielektrik ϵ' dan faktor *dielectric loss* ϵ'' yang dimilikinya. Energi elektromagnetik yang diserap tergantung pada faktor disipasi δ , dimana $\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$. Faktor *dielectric loss* ϵ'' menunjukkan efisiensi transformasi energi elektromagnetik menjadi panas. Komponen yang memiliki faktor *dielectric loss* ϵ'' tinggi secara prinsip adalah komponen polar (Lettelier&Budzinsky, 1999). Air memiliki nilai $\epsilon' = 76,7$ dan $\epsilon'' = 12,0419$ (Zlotorzynsky dalam Lettelier&Budzinsky, 1999). Nilai ϵ'' air yang relatif tinggi membuat air menjadi medium yang baik untuk menerima energi elektromagnetik gelombang mikro dan mengubahnya menjadi panas.



(b)



Gambar 4. 9. Perbandingan perolehan gula antara pelarut air dan asam

Dari grafik di atas, terlihat bahwa secara umum metode MAE dengan pelarut asam lebih unggul dibandingkan dengan pelarut air biasa. Ini sesuai dengan dugaan sebelumnya. Keberadaan asam dalam pelarut membuat proses hidrolisis lebih baik. Ini dibuktikan dengan perolehan gula dalam pelarut asam lebih banyak dibandingkan dalam air biasa. Uji ANOVA yang dilakukan juga menunjukkan bahwa jenis pelarut turut andil dalam menentukan banyaknya gula yang diekstrak.

Tabel 4. 4. Hasil uji ANOVA terhadap pengaruh jenis pelarut

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	6.615	1	6.615	24.5	0.007763	7.708647
Within Groups	1.08	4	0.27			
Total	7.695	5				

Perlakuan awal dengan asam encer adalah dengan merendam bahan dalam larutan asam encer dan memanaskannya pada suhu 140-200°C untuk beberapa waktu. Hemiselulosa terhidrolisis dan hasil utamanya biasanya adalah monomer gula. Namun penelitian menunjukkan bahwa hasil perlakuan dengan asam ini mungkin sulit difermentasikan karena adanya kandungan racun (Galbe dan Zacchi, 2007).

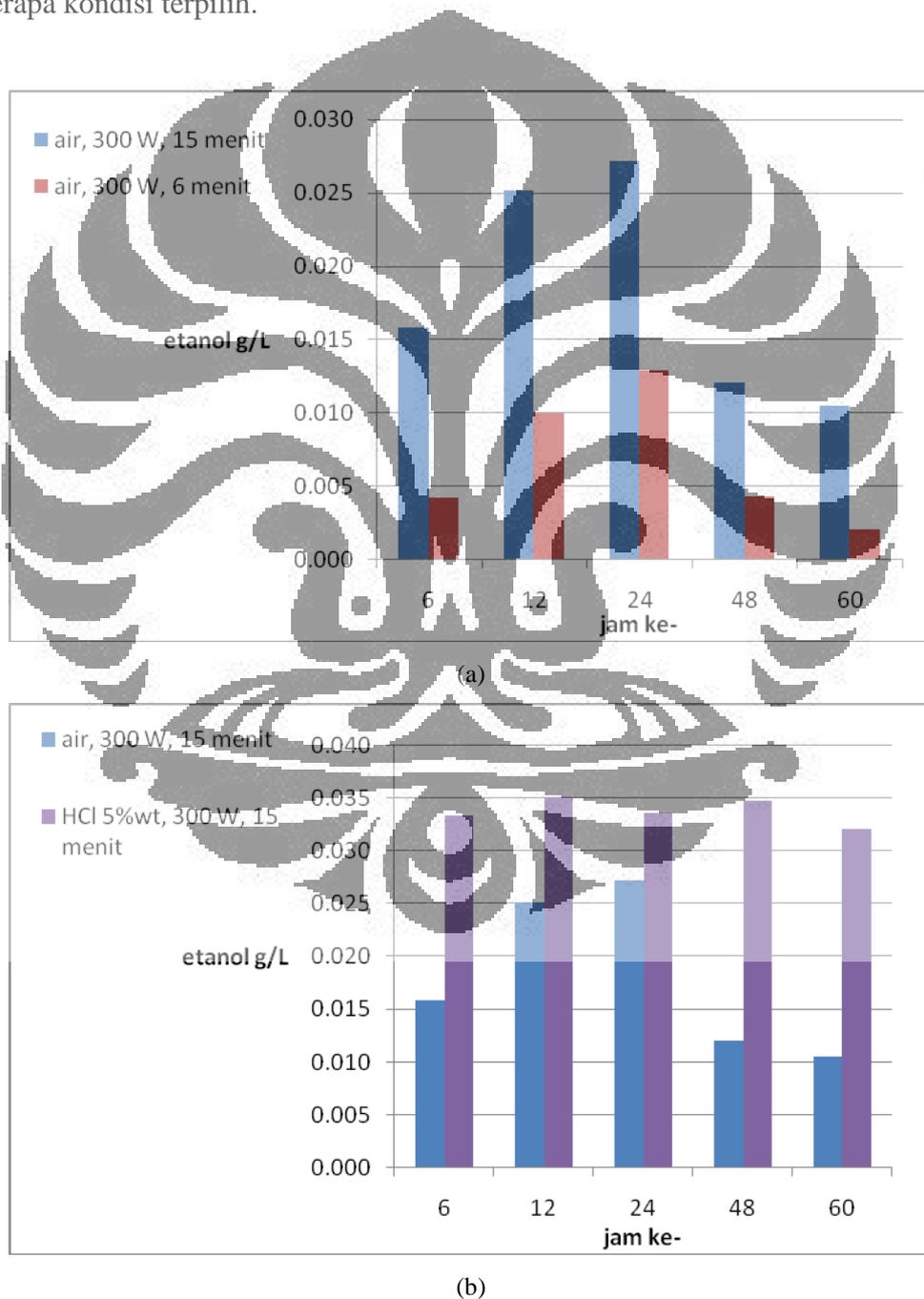
4.5 Analisa kandungan etanol

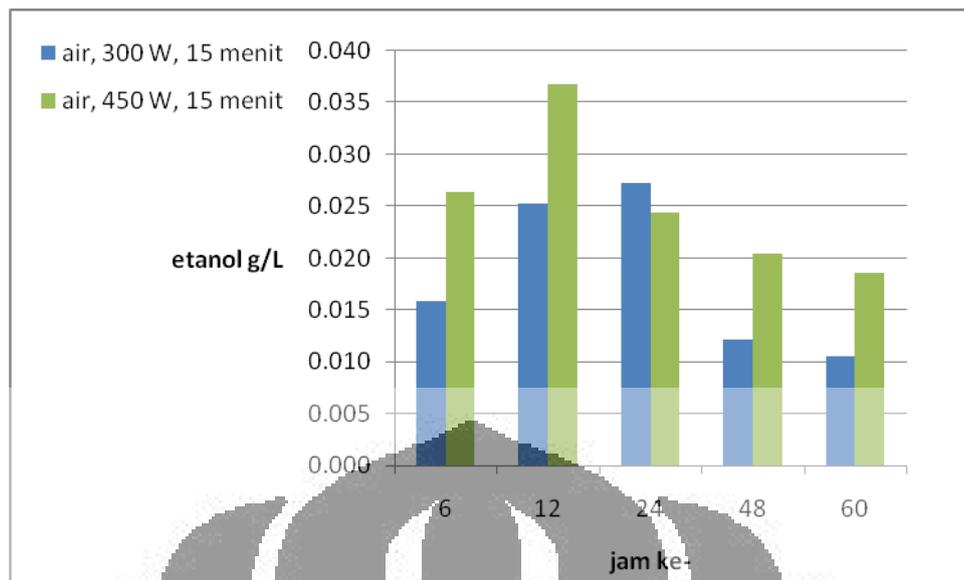
Analisis ini bertujuan untuk mendukung kesimpulan yang telah ditarik pada pembahasan sebelumnya. Mengingat potensi kesalahan titrasi yang cukup besar pada metode Somogyi-termodifikasi, maka pembuatan bioetanol dirasa perlu untuk melihat sejauh mana keberhasilan ataupun kegagalan titrasi yang dilakukan saat analisis gula.

Proses pembuatan bioetanol dilakukan dengan metode SSF dengan yeast *S. cerevisiae* dan enzim selulase dari *Aspergillus niger* pada pH 4,5. Gula yang telah diperoleh dari perlakuan awal MAE dikonversi menjadi proses ini. Tujuan dilanjutkannya penelitian ini hingga mendapatkan etanol adalah untuk mendukung kesimpulan-kesimpulan yang ditetapkan pada subbab-subbab sebelumnya.

Derajat keasaman (pH) optimum untuk enzim adalah 4,8 dan untuk ragi adalah antara 4-5. Oleh karena itu, proses SSF dijaga agar pHnya berkisar 4,5 agar kondisi enzim dan ragi optimum. Selain pH, suhu pada proses SSF juga berpengaruh pada proses SSF. Suhu untuk media pertumbuhan ragi biasanya 30-35°C, sedangkan suhu optimum untuk enzim selulase adalah 50°C. Itulah sebabnya suhu dijaga agar berkisar 38-41°C. Jika suhunya lebih rendah dari 37°C, maka laju sakarifikasi akan berkurang.

Polisakarida yang terkandung dalam kertas bukan hanya polisakarida dari gula heksosa, namun juga dari gula pentosa. Metode MAE mengurai polisakarida-polisakarida menjadi dua jenis gula tersebut. Namun, *yeast S. cerevisiae* yang digunakan tidak memiliki kemampuan memfermentasi gula pentosa seperti xylosa (van Maris, et al., 2006). Oleh karena itu, semua monomer gula yang dihasilkan pada metode MAE dianggap gula heksosa. Gula heksosa yang dimaksud di sini adalah glukosa. Gambar 4.11 menggambarkan konsentrasi etanol yang diperoleh pada beberapa kondisi terpilih.





(c)

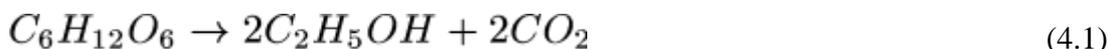
Gambar 4. 10. Perbandingan konsentrasi etanol

Terlihat pada grafik (a) di atas bahwa waktu memiliki pengaruh signifikan terhadap jumlah etanol yang dihasilkan. Secara tidak langsung, jumlah etanol ini juga menunjukkan banyaknya gula yang diperoleh. Artinya, waktu memiliki peranan penting atas banyaknya gula yang dapat diekstrak. Ini sesuai dengan kesimpulan yang diambil pada subbab selanjutnya. Grafik (b) menunjukkan peranan pelarut. Sekali lagi grafik ini mendukung kesimpulan pada subbab sebelumnya. Jenis pelarut ternyata ikut menentukan jumlah gula yang dapat diekstrak. Pada grafik (b) terlihat jelas bahwa HCl 1,63 M lebih unggul dibanding air. Sementara itu, grafik (c) menunjukkan pengaruh intensitas radiasi terhadap perolehan gula. Grafik tersebut memperlihatkan bahwa intensitas radiasi 450 Watt secara umum lebih unggul dibandingkan dengan 300 Watt dalam perolehan gula.

Secara umum, konsentrasi etanol meningkat dari jam k-0 hingga jam ke-24, namun konsentrasi etanol ini kemudian turun setelah melewati jam ke-24. Pada kondisi dimana konsentrasi gula sangat kecil yakni pada waktu ekstraksi 6 menit, konsentrasi etanol bahkan hampir mencapai 0 g/L. Pada rentang waktu ekstraksi hanya 6 menit, perolehan gula memang sangat sedikit. Ini mengakibatkan, pada subbab-subbab sebelumnya, metode Somogyi-termodifikasi mengidentifikasi konsentrasi gula sebesar 0. Penurunan konsentrasi etanol bisa diakibatkan karena penggunaan etanol itu sendiri oleh ragi untuk metabolisme kembali.

Grafik di atas mendukung kesimpulan yang telah disebutkan dalam subbab-subbab sebelumnya, yakni metode MAE dengan pelarut asam memberikan hasil terbaik dalam penelitian ini. Hasil terbaik selanjutnya didapat pada intensitas radiasi 450 Watt.

Fermentasi oleh ragi dapat digambarkan dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Sementara respirasi glukosa oleh ragi digambarkan sebagai berikut:



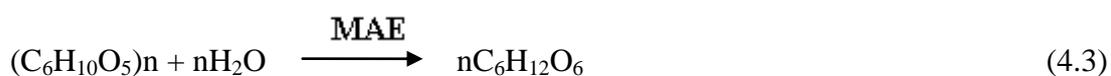
Kedua reaksi di atas menghasilkan energi, dengan respirasi menghasilkan paling tinggi sejauh ini. Respirasi dilakukan ragi untuk reaksi sintesis seperti asimilasi dan pertumbuhan. Selain, etanol yang terbentuk, sejumlah kecil, bahkan kadang-kadang juga besar, produk samping juga terbentuk. Produk samping ini misalnya asam organik, ester, glikol aldehyd, dan alkohol rantai lebih panjang. Ketika kultur ragi fermentasi terkena udara, laju reaksi fermentasi berkurang dan laju respirasi naik. Fenomena ini disebut efek Pasteur (Fell&Phaff, 2007).

Dombek dan Ingram pada tahun 1987 meneliti tentang penyebab turunnya laju etanol selang beberapa saat tertentu. Hasil penelitian mereka menunjukkan bahwa etanol memiliki pengaruh inhibisi terhadap sel. Etanol dapat merusak sel dengan jalan tertentu pada konsentrasi tertentu. Hal inilah yang juga menjadi alasan mengapa pada grafik 4.11 di atas, produksi etanol turun setelah beberapa saat.

4.6 Neraca Massa Selulosa dan Glukosa

Pembuatan neraca massa bertujuan untuk melihat lebih jelas efisiensi ekstraksi menggunakan metode MAE ini. Berikut ini adalah reaksi ekstraksi glukosa dengan prosedur MAE

Basis = 100 gram kertas



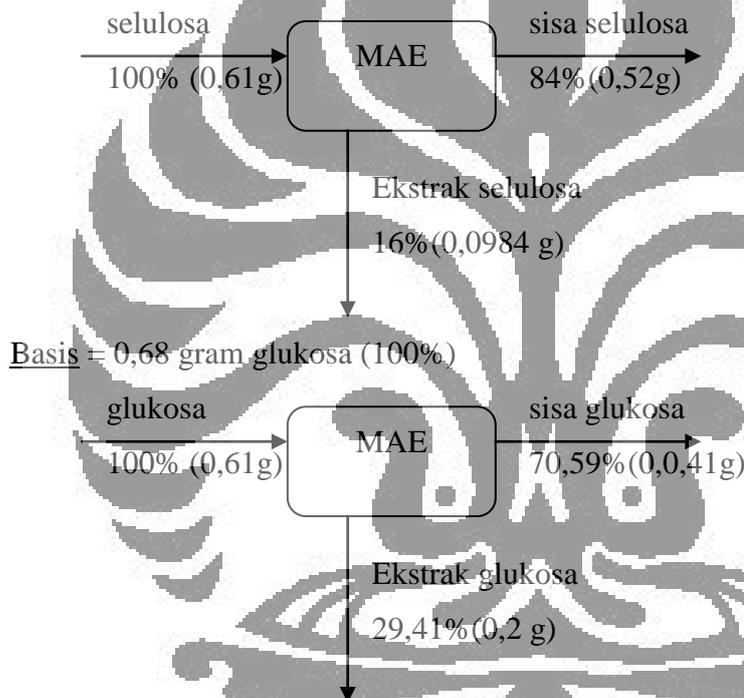
$$\text{mol selulosa} = \frac{\text{berat selulosa}}{\text{Mr selulosa}} = \frac{60,98}{162n \frac{\text{gram}}{\text{mol}}} = \frac{0,376}{n} \text{ mol selulosa}$$

$$\text{Mol glukosa} = \frac{0,376}{n} \times n \text{ mol} = 0,376$$

$$\text{Berat glukosa} = 0,376 \text{ mol} \times 180 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} = 67,75 \text{ gram}$$

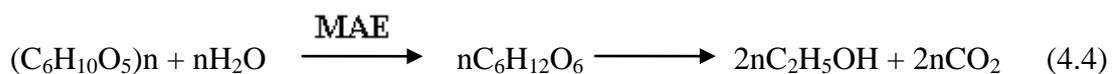
Secara teoritis, glukosa yang dapat dihasilkan dari seluruh selulosa adalah 67,75 gram atau 0,68 gram per gram kertas. Namun, ekstraksi dengan MAE hanya menghasilkan selulosa sebanyak 26% saja dari total selulosa keseluruhan. Berdasarkan teori di atas, maka dapat dibuat neraca massa sebagai berikut:

Basis = 0,61 gram selulosa (100%)



Glukosa yang diperoleh setelah prosedur MAE ternyata hanya sekitar 29,41% saja dari total gula yang dapat diekstrak dari selulosa per gram kertas.

Secara teoritis, jumlah etanol yang dapat dihasilkan dari total gula secara keseluruhan dapat dilihat sebagai berikut:



$$\text{Berat glukosa} = 0,376 \text{ mol} \times 180 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} = 67,75 \text{ gram}$$

$$\text{Mol glukosa} = \frac{0,376}{n} \times n \text{ mol} = 0,376$$

$$\text{Mol etanol yang dapat terbentuk} = \frac{2n}{n} \times 0,376 \text{ mol glukosa} = 0,752 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat etanol yang dapat terbentuk} &= 0,752 \text{ mol} \times 46 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} \\ &= 34,59 \text{ gram etanol} \end{aligned}$$

$$\text{Volume etanol yang dihasilkan} = \frac{34,59 \text{ gram}}{0,79 \frac{\text{gram}}{\text{mL}}} = 43,78 \text{ mL}$$

$$\text{Yield etanol (berbasis kertas)} = \frac{34,59 \text{ gram}}{0,61 \text{ gram}} = 56,7\%$$

$$\text{Konversi etanol dari glukosa} = \frac{34,59 \text{ gram etanol}}{67,75 \text{ gram}} \times 100\% = 51,05\%$$

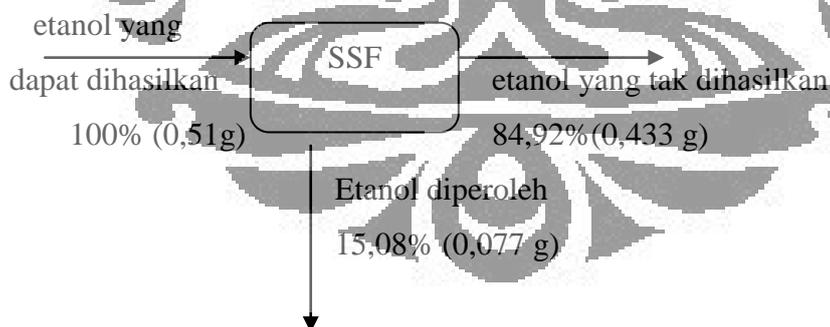
Etanol yang dihasilkan

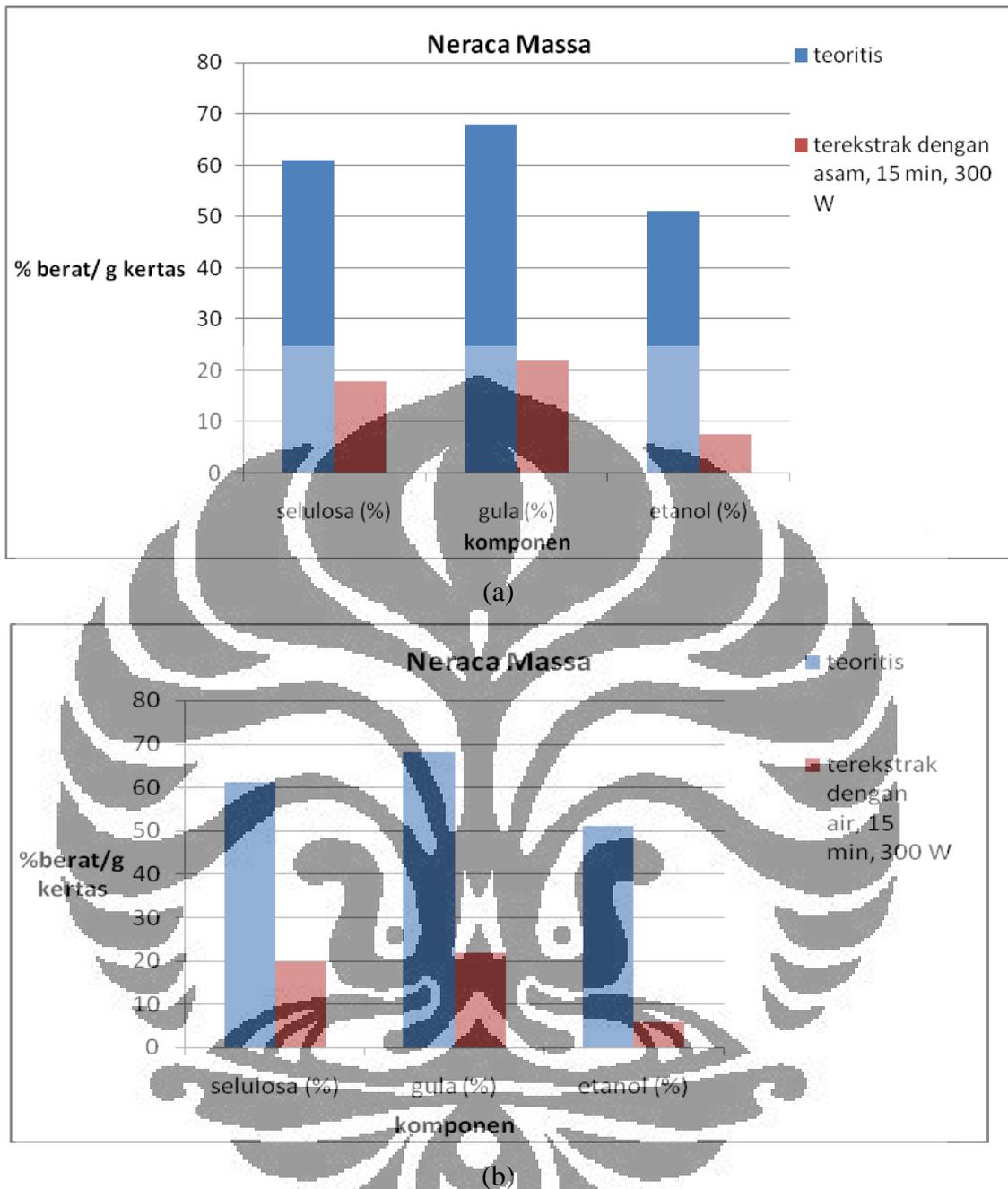
$$\begin{aligned} &= 0,035 \frac{\text{gram}}{\text{L substrat}} \times 0,22 \text{ L substrat} \times \frac{1}{3 \text{ gram kertas}} \\ &\times 30 \text{ kali pengenceran} = 77 \text{ mg} \frac{\text{etanol}}{\text{gram kertas}} \end{aligned}$$

$$\text{yield etanol} = \frac{0,077 \text{ g etanol}}{1 \text{ gram kertas}} \times 100\% = 7,7\%$$

$$\begin{aligned} \text{persentase etanol dari etanol yang dapat dihasilkan} &= \frac{7,7\%}{51,05\%} \times 100\% \\ &= 15,08\% \end{aligned}$$

Basis = 0,51 gram etanol (100%)





Gambar 4. 11. Perbandingan konversi hasil neraca massa

Batang biru menunjukkan hasil teoritis, sementara batang merah menandai hasil penelitian. Secara umum, hasil penelitian mewakili kecenderungan hasil teoritis dalam skala lebih kecil. Ini berarti, penelitian ini terbelang sejalan dengan teori stoikiometri dalam mendapatkan etanol.

Grafik hasil neraca massa di atas memperlihatkan bahwa hasil yang didapat dari penelitian ini belum maksimal. Penelitian lebih lanjut harus dilakukan untuk

mempelajari metode perlakuan awal dengan MAE ini lebih dalam lagi, sehingga konversi glukosa dan etanol menjadi lebih tinggi lagi.

4.7 Analisa kesalahan

Berdasarkan hasil dan pembahasan di atas, belum ada kesimpulan kuat yang dapat ditarik dari penelitian ini. Ini dapat dilihat dari titik-titik pada grafik hasil yang saling berhimpit, sehingga menimbulkan kesulitan penarikan kesimpulan. Adapun hal-hal yang dapat menjadi faktor penyebab fenomena ini adalah kurangnya jumlah kertas yang diteliti atau jumlah pelarut yang digunakan terlalu berlebihan.

Tingkat keakuratan buret yang digunakan dalam penelitian ini adalah 0,05 mL. Nilai ini setara dengan 21,69 mg gula berdasarkan persamaan 3.8. Gula sejumlah 21,69 mg menunjukkan nilai terkecil akurasi yang didapat dari titrasi dengan buret. Hasil yang bisa dibilang valid haruslah melampaui angka ini.

Berdasarkan persamaan 3.8. tentang stoikiometri analisa metode Somogyi-termodifikasi, didapatkan persamaan sebagai berikut:

$$\text{m glukosa} = 180(0,12 + 0,01x) \text{ mgram}$$

Nilai x terukur pada penelitian adalah antara 0,1-0,3. Jika angka-angka ini dimasukkan ke dalam persamaan di atas, maka berat glukosa yang diperoleh adalah antara 21,78-22,14. Nilai-nilai ini tidak jauh bedanya dengan angka akurasi terendah buret (21,69). Oleh karena itu, pada penelitian selanjutnya disarankan agar mengubah metode analisis gula dengan metode lain. Metode yang disarankan adalah metode yang tidak menggunakan titrasi pada prosesnya. Selain karena faktor kesalahan manusia yang besar, tingkat akurasi titrasi juga rendah. Adapun metode yang disarankan adalah metode menggunakan HPLC untuk glukosa.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, hasil yang didapatkan adalah sebagai berikut:

1. Perolehan gula terbanyak didapatkan pada kondisi:
jenis pelarut : HCl 1,63 M
radiasi : 450 W
lama radiasi : 12 menit
dengan banyaknya gula yang berhasil diekstrak adalah 219,3 mg gula/g kertas.
2. Variabel waktu radiasi, intensitas radiasi, dan jenis pelarut berpengaruh terhadap perolehan gula berdasarkan hasil SSF. Namun kesimpulan ini tidak cukup kuat pada analisa metode Somogyi-termodifikasi.
3. Berdasarkan neraca massa, perolehan selulosa, glukosa, dan etanol belum maksimal pada penelitian ini. Penelitian selanjutnya dapat diarahkan untuk mencari kondisi tepat agar perolehan tiga komponen ini menjadi maksimal.
4. Adapun untuk penelitian selanjutnya, disarankan agar analisis gula dilakukan dengan HPLC ataupun spektrofotometer. Analisa Somogyi-termodifikasi seperti pada penelitian ini ternyata memiliki tingkat akurasi rendah.
5. Saran lain untuk penelitian selanjutnya adalah memperbanyak jumlah kertas yang dianalisis agar hasil analisis lebih banyak dan mudah.

DAFTAR REFERENSI

- Aden, A., M. Ruth, M., Ibsen, K., Jechura, J., Neeves, K., Sheehan, J., Wallace, B. ” Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover”. National Renewable Energy Laboratory: Technical Report Juni 2002, 1-154.
- Ahring, B. K., Westermann, P., “Coproduction of Bioethanol with Other Biofuels”. *Adv Biochem Engin/Biotechnol* (2007):289-302.
- Anonim.”Indonesia berpotensi produksi bioetanol 117 juta liter.”<http://www.bppt.go.id>. (20 Februari 2008).
- _____”Greenhouse effect”. <http://www.wikipedia.org> (7 April 2008).
- _____”Greenhouse gasses”t. <http://www.wikipedia.org> (7 April 2008).
- _____”Bioethanol”. <http://www.wikipedia.org> (7 April 2008).
- _____”Ethanol”. <http://www.wikipedia.org> (7 April 2008).
- _____”Ethanol fuel in Brazil”. <http://www.wikipedia.org> (7 April 2008).
- _____”Garbage Composition at DKI Jakarta”. Dinas Kebersihan DKI (1994/1995):1
- _____”*Saccharomyces cerevisiae*”. <http://www.wikipedia.org> (7 April 2008).
- Arbianti, R., Utami, T. S., Hermansyah, H., Kodir. “Pemanfaatan Limbah Kertas Bertinta Menjadi Etanol”. *Jurnal Teknologi*. (2008): 133-138.
- Arato, C., Pye, E.K., Gjermestad, G. “The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals”. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. (2005):871-882.
- Chandra, R.P., Bura R., Mabee, W.E., Berlin A., Pan, X., Saddler J.N. “Substrate Pretreatment: The Key to Effective Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosics?”. *Adv Biochem Engin/Biotechnol* (2007): 67-93.
- Chen, X., Jiang, X., Zeng, F. “Microwave-assisted extraction of polysaccharides from *solanum nigrum*”. *J. Cent. South. Univ. Technol* (2005):1-5.
- Dody Hidayat. “*Bensin Dioplos Singkong*”. <http://www.tempo.co.id> (20 Februari 2008).

- Dombek, K.M., Ingram, L.O. "Ethanol Production during Batch Fermentation with *Saccharomyces cerevisiae*: Changes in Glycolytic Enzymes and Internal pH". *Applied and Environmental Biology* (1987): 1286-1291.
- Egizabal, A., Zuloaga, O., Etxebarria, N., Fernandez, A., Madariaga, J. M. "Comparison of Microwave-assisted Extraction and Soxhlet Extraction for Phenols in Soil Samples Using Experimental Designs". *Analyst* (1998):1679-1684.
- Fell, J. W., Phaff, H. J. "Yeast". *McGraw-Hill Accessscience* (2007).
- Galbe, M., Zacchi, G., "Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production". *Adv Biochem Engin/Biotechnol* (2007)": 41-65.
- Ghosh, P., Ghose, T.K. "Bioethanol in India: Recent Past and Emerging Future". *J Ind Microbiol Biotechnol* (2003) :1-27.
- Gozan, M., Wijanarko, A., Hermansyah, H. , Wulan, P.P.D.K., Dianursanti, Nasikin, M., Samsuri, M., Prasetya, B. "Hydrolysis of Bagasse by Cellulase and Xylanase for Bioethanol Production in Simultaneous Saccharification and Fermentation". 14th Regional Symposium on Chemical Engineering. Yogyakarta.4-5 Desember.2007.
- Handayani, S. U "Pemanfaatan Bioethanol Sebagai Bahan Bakar Pengganti Bensin". Universitas Diponegoro (2006):99-102.
- Kaar, W.E., Gutierrez, C. V., Kinoshita, C.M. "Steam Explosion of Sugarcane Bagasse as a Pretreatment for Conversion to Ethanol". *Biomass and Bioenergy* Vol. 14, No. 3 (1998): 277-287.
- Kumar, R., Singh, S., Singh, O.V., "Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives". *J Ind Microbiol Biotechnol* (2008) :377-391.
- Letellier, M., Budzinsky, H."Microwave-assisted Extraction of Organic Compounds". *EDP Science, Wiley* (1999):49-61.
- Lin, Y., Tanaka, S. "Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects". *Appl Microbiol Biotechnol* (2006) : 627-642.
- Mardhias, R. "Produksi Bioetanol dari Bagas". Universitas Indonesia (2004):30-42.
- Otero, J.M., Panagiotou G., Olsson, L." Fueling Industrial Biotechnology Growth with Bioethanol". *Adv Biochem Engin/Biotechnol* (2007)"1-40.

- Prasetya, B. "Dibalik Secarik Kertas". *BioTrends vol.2 no.1*(2007): 6-7.
- Pramono, S.S."Studi Mengenai Komposisi Sampah di Negara-Negara Berkembang". Universitas Gunadarma (2004): 1-8.
- Rini, D.S. "Minimasi limbah dalam industri pulp dan paper". <http://www.terranet.or.id> (20 Februari 2008).
- Sassner, P., Galbe, M., Zacchi, G. "Steam Pretreatment of *Salix* with and without SO₂ Impregnation for Production of Bioethanol". *Applied Biochemistry and Biotechnology*. (2005):1101-1118.
- van Maris, A. J. A., Abbott, D. A., Bellissimi, E., van den Brink, J., Kuyper, M., Luttik, M. A.H., Wisselink, H. W., Scheffers, W.A., van Dijken, J.P., Pronk, J. T. "Alcoholic fermentation of carbon sources in biomass hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*: current status" *Antonie van Leeuwenhoek* (2006):391-418.
- van Wyk, J. P. H., Mogale, M. A., Seseng, T. A. "Saccharification of used paper with different cellulases". *Biotechnology Letters*. (2000): 491-494.
- Viikari, L., Alapuranen, M., Puranen, T., Vehmaanperä, J., Siika, M. "Thermostable Enzymes in Lignocellulose Hydrolysis". *Adv Biochem Engin/Biotechnol* (2007):121-145.
- Wah."Ford Focus Jajal Bioetanol 20 persen". <http://www.kompas.com> (26 Mei 2008).
- Zamanian, Ali., Hardiman, Cy. "Electromagnetic Radiation and Human Health: A Review of Sources and Effects". *High Frequency Electronics* (2005): 16-26.

LAMPIRAN

Lampiran 1

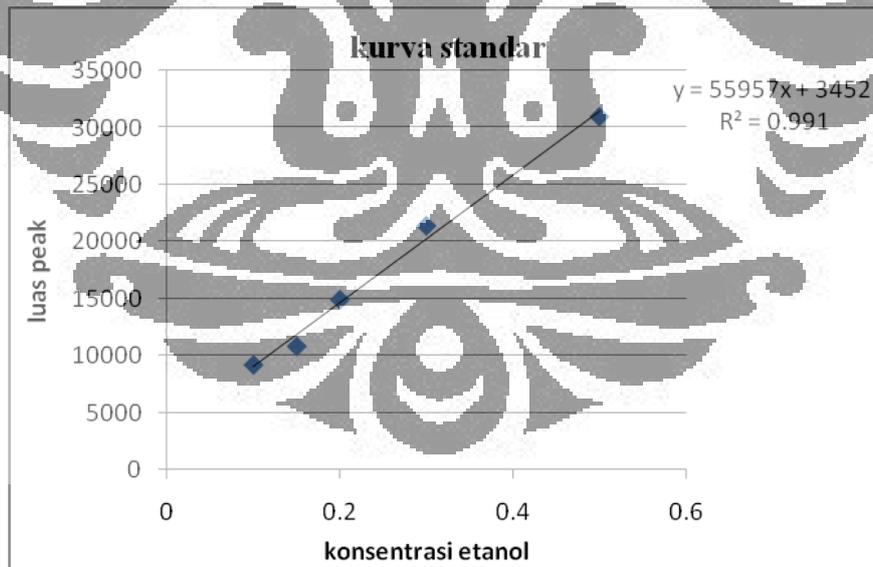
Perhitungan Larutan Standar & Konsentrasi Etanol

- Perhitungan Standar

Standar yang digunakan adalah etanol dengan konsentrasi seperti ditunjukkan tabel berikut:

standar	
Konsentrasi etanol %berat	luas peak
0.1	9189
0.15	10816
0.2	14905
0.3	21368
0.5	30930

Data-data ini kemudian dibuat dalam persamaan garis linear ditunjukkan gambar di bawah. Persamaan garis linear yang ditunjukkan adalah persamaan yang dipakai seterusnya untuk menentukan konsentrasi etanol. Nilai y menunjukkan *peak area*, sementara nilai x menunjukkan konsentrasi etanol



- Perhitungan Konsentrasi Etanol

Misalnya pada hasil analisis GC diperoleh *peak area* untuk sampel a sebesar 9964. Substitusi angka ini ke dalam persamaan linear di atas akan memberikan hasil konsentrasi sebesar 0,116.

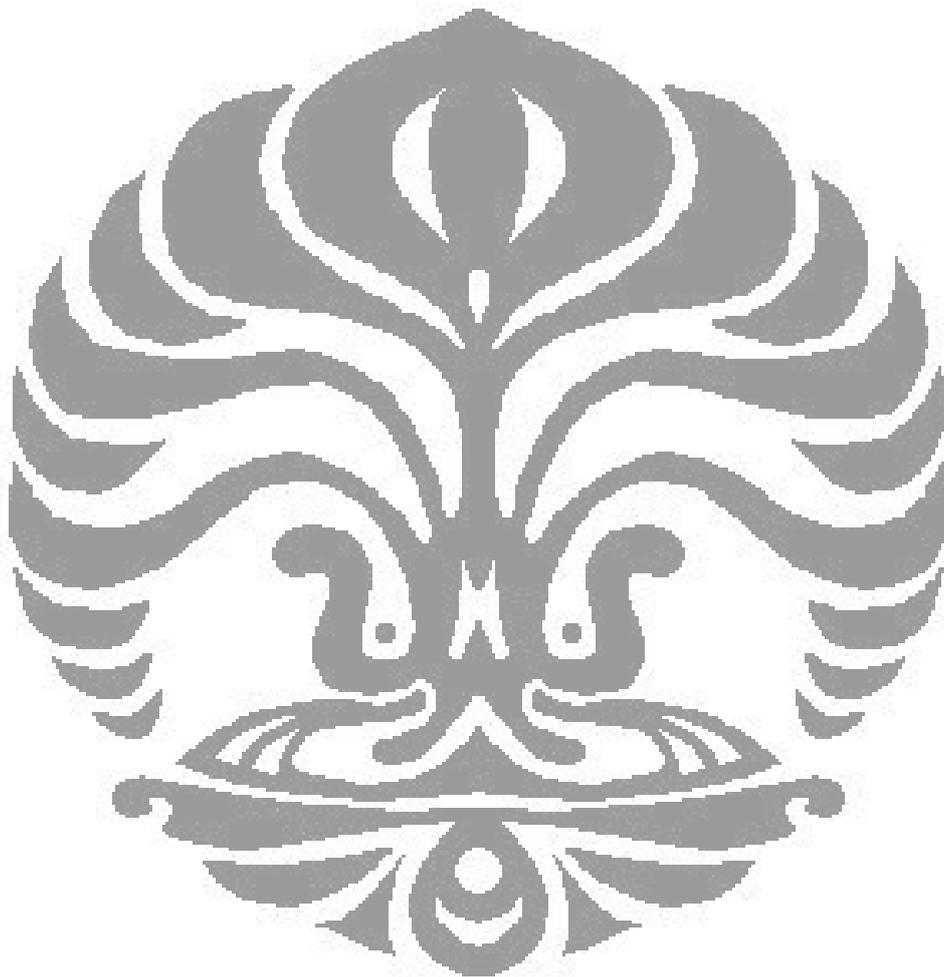
Konsentrasi substrat pada SSF

$$\frac{3 \text{ gram kertas}}{220 \text{ mL}} = \frac{3 \text{ gram kertas}}{0,22 \text{ L}} = 13,63 \text{ g/L}$$

Maka konsentrasi etanol untuk sampel dalam g/L adalah

$$\left(\frac{0,116}{100}\right) \times 13,63 \text{ g/L} = 0,0158 \text{ g/L}$$

Dan seterusnya.



Lampiran 2

- Data perolehan gula

demin 300 Watt			
Time	mgr glu a	mgr glu b	mgr glu c
6	0.000	0.000	0.000
9	217.800	216.900	218.700
12	218.700	218.700	217.800
15	219.600	217.800	216.900

demin 450 Watt			
Time	mgr glu a	mgr glu b	mgr glu c
6	0.000	0.000	0.000
9	217.800	217.800	218.700
12	216.900	216.900	217.800
15	217.800	217.800	217.800

asam HCl 5%wt 300 Watt			
Time	mgr glu a	mgr glu b	mgr glu c
6	217.800	0.000	0.000
9	219.600	217.800	217.800
12	219.600	216.900	216.900
15	218.700	218.700	216.900

asam HCl 5%wt 450 Watt			
Time	mgr glu a	mgr glu b	mgr glu c
6	0.000	0.000	0.000
9	219.600	217.800	217.800
12	219.600	219.600	218.700
15	217.800	218.700	217.800

- Data dan hasil analisis GC untuk konsentrasi etanol

- a : sampel 300 W, 15 menit, pelarut air
- b : sampel 300 W, 6 menit, pelarut air
- c : sampel 450 W, 15 menit, pelarut air
- d : sampel 300 W, 15 menit, pelarut HCl 5%wt

DATA				
jam ke	sampel			
	a	b	c	d
6	9964	5184	14245	17151
12	13789	7561	18520	17877
24	14622	8759	13432	17257
48	8401	5225	11837	17736
60	7772	4294	11033	16655

HASIL				
jam ke	sampel			
	a	b	c	d
6	0.116	0.031	0.193	0.245
12	0.185	0.073	0.269	0.258
24	0.200	0.095	0.178	0.247
48	0.088	0.032	0.150	0.255
60	0.077	0.015	0.135	0.236

HASIL				
jam ke	sampel			
	a	b	c	d
6	0.016	0.004	0.026	0.033
12	0.025	0.010	0.037	0.035
24	0.027	0.013	0.024	0.034
48	0.012	0.004	0.020	0.035
60	0.011	0.002	0.018	0.032