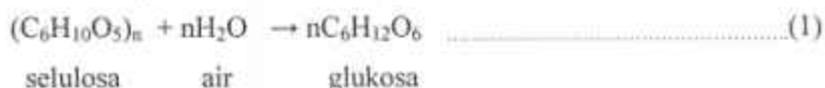


## BAB II STUDI PUSTAKA

Hidrolisis adalah proses pemecahan senyawa menjadi senyawa yang lebih sederhana dengan bantuan air. Senyawa polimer dapat dirubah menjadi senyawa-senyawa monomer dengan cara hidrolisis. Selulosa dan hemiselulosa dapat dipecah dengan proses hidrolisis menjadi monomer gula dengan bantuan asam atau enzim. Proses enzim lebih ramah lingkungan daripada proses asam. Proses hidrolisis juga bisa dilakukan secara murni hanya dengan air, tetapi prosesnya berjalan lambat. Proses dengan penambahan katalis bisa dilakukan dengan asam sulfat atau klorida maupun enzim. Degradasi selulosa secara kimiawi dapat dilakukan melalui proses hidrolisis dengan katalisator asam. Mekanisme reaksi terjadi melalui beberapa tahap (Xiang, 2003), yaitu: proton dari asam berinteraksi secara cepat dengan ikatan glikosida. Oksigen yang menghubungkan dua molekul glukosa membentuk suatu asam konjugat. Selanjutnya terjadi pemotongan ikatan C-O dan pemecahan asam konjugat menjadi cincin ion karbonium. Penambahan H<sub>2</sub>O akan melepaskan molekul glukosa dan proton.

### Hidrolisis Asam

Kelemahan proses hidrolisis secara kimia adalah: membutuhkan energi yang cukup besar, membutuhkan proses netralisasi dan membutuhkan peralatan yang tahan korosi. Secara umum reaksi hidrolisis selulosa yang menghasilkan glukosa dituliskan pada Reaksi (1) sebagai berikut:



### Hidrolisis Enzimatis

Hidrolisis enzimatis merupakan proses hidrolisis dengan bantuan enzim. Enzim adalah katalisator biologis yang bisa membantu mempercepat reaksi-reaksi biokimia. Enzim mempunyai kinerja yang luar biasa, misalnya 1 bagian enzim amylase mampu menghidrolisis 20.000 bagian pati (Sherman, 1962). Hidrolisis enzimatis lebih menarik jika dipandang dari penggunaan energi karena dapat dilangsungkan pada suhu rendah (De Vrije dkk, 2002), sedangkan hidrolisis kimiawi memerlukan suhu tinggi (Xiang dkk, 2003) serta dapat mencemari

lingkungan. Kelemahan hidrolisis enzimatik adalah memerlukan waktu lebih lama.

Hidrolisis selulosa terdiri dari dua tahap, pertama degradasi selulosa menjadi selobiosa oleh endo- $\beta$ -1,4-glukanase dan ekso- $\beta$ -1,4-glukanase kedua pemecahan selobiosa oleh  $\beta$ -1,4-glukosidase. Umumnya selulase yang dihasilkan oleh jamur selolitik, jumlah  $\beta$ -glikosidasenya kurang dari yang dibutuhkan untuk hidrolisis selulosa menjadi glukosa, sehingga produk utama hidrolisisnya bukan glukosa melainkan selobiosa (Juhasz dkk, 2003; Martins dkk, 2008; Ahmed dan Vermette, 2008). Selobiosa merupakan inhibitor kuat terhadap endo- $\beta$  1,4-glukanase dan ekso- $\beta$ -1,4-glukanase dalam mendegradasi selulosa. *Trichoderma reesei* mampu menghasilkan endo- $\beta$ -1,4-glukanasenya sampai 80 %, tetapi  $\beta$ -glukosidasenya rendah (Martins dkk, 2008) sedangkan *Aspergillus niger* dapat menghasilkan  $\beta$ -glukosidasenya tinggi tetapi endo- $\beta$ -1,4-glukanase dan ekso- $\beta$ -1,4-glukanasenya rendah.

Enzim-enzim seperti selulase, selobiose dan xilanase adalah golongan enzim hidrolase. Enzim-enzim ini dapat menghidrolisis senyawa berantai panjang melalui reaksi hidrolitik. Hidrolisis menggunakan enzim dapat bekerja pada kondisi: pH 4,5-5 dan suhu 30-50°C. Kondisi ini sangat menguntungkan, karena bisa mengurangi resiko terjadinya korosi, mengurangi konsumsi energy serta menurunkan kandungan senyawa-senyawa yang berbahaya.

Keberhasilan hidrolisis selulosa menggunakan enzim atau mikrobia sangat ditentukan oleh: derajat kristalin selulosa, komposisi enzim selulase, luas permukaan kontak, rasio antara inokulum dengan substrat, dan kemurnian substrat. Menurut Sarkar (2004), lignoselulosa dengan derajat kristalin tinggi lebih sulit untuk didegradasi dibandingkan struktur amorphous. Penggilingan selulosa dapat menaikkan laju degradasi karena menurunkan derajat kristalin dan memperluas permukaan kontak selulosa-enzim.

Komposisi enzim selulase atau enzim yang dihasilkan oleh *Trichoderma reesei* sangat berpengaruh terhadap laju degradasi selulosa. Komposisi ini juga dipengaruhi oleh kondisi seperti pH, pengadukan, dan aerasi. Pada pH mendekati 4, *Trichoderma reesei* cenderung memproduksi selulase dan pada pH 7 cenderung

memproduksi xylanase. Pengadukan optimum untuk pertumbuhan *Trichoderma reesei* adalah 200 rpm dan aerasi yang baik didapat pada kisaran 0,5-1 vvm (volume udara per volume medium per menit) (Hairong, 2004).

### **Sampah Kertas**

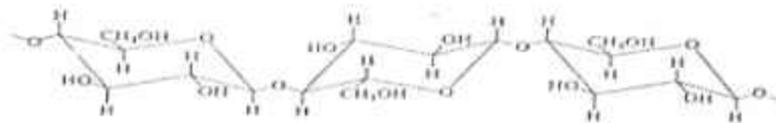
Sampah kertas jenisnya bermacam-macam. Secara umum, kandungan selulosa di kertas sangat tinggi. Kandungan selulosa yang tinggi ini sangat menguntungkan dalam proses hidrolisis untuk menghasilkan gula. Hidrolisis senyawa lignoselulosa seperti jerami, bagas mempunyai tingkat kesulitan yang tinggi, sehingga perlu langkah awal sebelum proses hidrolisis. Hal ini disebabkan adanya lignin yang melindungi selulosa secara kuat. Menurut Kruger kandungan lignin dalam kayu bervariasi antara 20 hingga 40% (Fengel dan Wegener, 1983).

Pertumbuhan kebutuhan pulp secara global diperkirakan akan terus meningkat dalam *compounded annual growth rate* (CAGR) sekitar 2,6% setiap tahun. Sementara CAGR kebutuhan kertas diprediksi akan naik sekitar 1,3% per tahun. Data Asosiasi Pulp dan kertas Indonesia (APKI) mencatat kebutuhan kertas di negara-negara maju diyakini akan mencapai 394 juta ton pada 2015 mendatang (<http://agro.kemenperin.go.id>). Meningkatnya kebutuhan kertas ini secara otomatis juga akan meningkatkan jumlah kertas bekas. Secara ekonomis, harga kertas bekas sangat murah, yaitu di sekitar Rp 1000/kg. jika kertas bekas ini diproses menjadi glukosa misalnya diperoleh konversi 70%, maka setiap 1 kg kertas akan diperoleh 0,7 kg glukosa. Jika dilanjutkan dengan proses fermentasi dengan konversi 90%, maka akan diperoleh etanol 0,63 kg. Harga etanol di daerah sentra produksi alkohol di Bekonang sekitar Rp 20000/kg, dengan kemurnian 90%. Jadi, 1 kg kertas bekas dengan harga Rp 1000,- bisa dirubah menjadi alkohol 0,63 kg yang nilainya menjadi sekitar Rp 13000,-.

### **Selulosa**

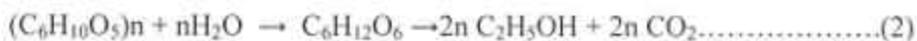
Menurut Wardrop, selulosa merupakan struktur dasar sel-sel tanaman yang terdapat pada semua tanaman dari pohon bertingkat tinggi sampai organisme primitif seperti rumput laut, flagelata dan bakteri (Dence & Reeve, 1996).

Selulosa merupakan penyusun utama kayu, kandungannya di dalam kayu umumnya berkisar antara 40-50%. Selulosa bisa dinyatakan sebagai polimer linier glukosa yang berantai panjang terikat satu sama lain terutama dengan ikatan  $\beta(1-4)$  glukosidik. Selulosa mudah terdegradasi oleh mikroba, yang hanya memerlukan sedikit enzim untuk memutuskannya (Sarker,2007)



Gambar 1. Rumus Struktur Selulosa

Selulosa merupakan polisakarida terbanyak di bumi dapat diubah menjadi glukosa dengan cara hidrolisis asam (Groggins,1985). Glukosa adalah karbohidrat gula monosakarida yang digunakan sebagai sumber tenaga bagi hewan, tumbuhan maupun manusia. Bentuk alami (D-glukosa) disebut juga dekstroza, terutama pada industri pangan (Winarno, 1984). Glukosa bisa dirubah menjadi etanol melalui proses fermentasi dengan bantuan *yeast Saccharomyces cerevisiae*, seperti Persamaan reaksi (2) berikut:



Fermentasi adalah suatu proses perubahan kimia pada substrat organik, baik karbohidrat, protein, lemak atau lainnya melalui kegiatan katalis biokimia yang dikenal sebagai enzim dan dihasilkan oleh jenis mikroba spesifik (Prescott, 1959). Bioetanol diperoleh dari hasil fermentasi bahan yang mengandung gula. Tahap inti produksi bioetanol adalah fermentasi gula, baik yang berupa glukosa, sukrosa, maupun fruktosa oleh ragi (*yeast*) terutama *Saccharomyces* sp. atau bakteri *Zymomonas mobilis*. Pada proses ini gula akan dikonversi menjadi etanol dan gas karbondioksida (Fardiaz, 1988).

**Roadmap Penelitian**

Penelitian yang berkaitan dengan upaya-upaya untuk mendapatkan sumber energi alternatif telah banyak dilakukan. Hal ini disebabkan kebutuhan energi yang terus meningkat serta cadangan minyak bumi yang terus menipis. Hasil penelusuran

pustaka, penelitian yang memanfaatkan berbagai bahan baku untuk memproduksi glukosa dan bioetanol ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. *Roadmap* penelitian

Jenis Penelitian	Uraian Penelitian	Komentar
Latifah (2008): bagas menjadi etanol	Selulosa dalam bagas dirubah menjadi glukosa dengan menggunakan enzim selulase, selobiiose dan xilanase. Selanjutnya, glukosa dirubah menjadi etanol dengan bantuan <i>yeast Saccharomyces cerevisiae</i> . Sekitar 70% dari kadar lignoselulosa yang ada didalam dapat dikonversi menjadi bioetanol.	Di dalam bagas mengandung lignin. Proses hidrolisis perlu didahului dengan proses treatment awal untuk memurnikan selulosa. Sebagaimana kayu pada umumnya, kadar selulosa berkisar 40-50%. Jumlah glukosa yang diperoleh sangat tergantung kandungan selulosa yang ada di dalam bahan.
Sari (2010): Rumpun gajah menjadi etanol	Glukosa yang diperoleh dari hidrolisis rumput gajah diperoleh sekitar 2,84% dari rumput gajah kering.	Hasil glukosa yang diperoleh sangat kecil, yaitu 2,84% dari berat kering, jika didasarkan dari berat basah akan sangat kecil, sekitar 1 %.

Berdasarkan beberapa penelitian yang disajikan di Tabel 1, maka setiap bahan yang mengandung selulosa bisa dimanfaatkan sebagai bahan baku glukosa. Lignoselulosa, termasuk bahan yang bisa dimanfaatkan untuk membuat glukosa. Treatment awal untuk melepaskan lignin dan hemiselulosa bisa meningkatkan hasil hidrolisis selulosa (Sun dan Cheng, 2001). Kertas bekas mempunyai keunggulan, disamping kadar selulosa yang tinggi, kadar lignin yang rendah harganya pun sangat murah.