

OPTIMASI JENIS ASAM KUAT DALAM PROSES HIDROLISIS SELULOSA JERAMI DALAM UPAYA UNTUK MENDAPATKAN BIOETANOL

Gading Wilda Aniriani¹, Eko Sulistiono², Nurul Fitri Apriliani³

^{1,2}Program Studi Kesehatan Lingkungan, Fakultas Teknik, Universitas Islam Lamongan

³Program Studi Teknik Informatika, Fakultas Teknik, Universitas Islam Lamongan

Email : gading@unisla.ac.id

ABSTRAK

Hidrolisis merupakan proses pemecahan polisakarida (gula kompleks) menjadi polimer yang lebih sederhana, karena syarat utama dari proses fermentasi untuk produksi bioetanol adalah gula monomer atau dimer. Polisakarida yang digunakan yakni hasil pretreatment dan ekstraksi jerami. Penggunaan cara kimiawi pada proses hidrolisis ini bertujuan untuk mendapatkan hasil yang optimum dengan waktu yang singkat. Metode penelitian yang digunakan adalah hidrolisis asam dengan membandingkan dua jenis larutan asam kuat yaitu asam sulfat (H_2SO_4) dan asam klorida (HCl) dengan konsentrasi masing-masing sebesar 0.5 N. Hidrolisis dilakukan dalam kondisi pada suhu $115\text{ }^{\circ}C$ selama 60 menit pada tekanan 1 atm. Gula sederhana yang dihasilkan akan diuji dengan uji gula total, dengan asumsi bahwa gula pereduksi diketahui dari selisih gula total pada kontrol tanpa perlakuan dengan perlakuan. Uji gula total dilakukan menggunakan metode Dubois, pengujian ini dilakukan pada hasil optimum dari hidrolisis yaitu asam klorida (HCl). Sampel yang diujikan yaitu, selulosa (XI) dan kontrol (-) selulosa (k-x). Hasil gula total selulosa yakni sebanyak 4.922 mg/L (SI) dan sebanyak 1.197 mg/L untuk (k-s), dengan asumsi perolehan gula pereduksi sebesar 3.725 mg/L. Selisih hasil gula total yang dihasilkan antara perlakuan dan kontrol mengindikasikan bahwa proses hidrolisis berhasil mendapatkan gula pereduksi.

Kata Kunci: gula kompleks, hidrolisis asam, gula sederhana, gula pereduksi dan gula total.

PENDAHULUAN

Proses hidrolisis merupakan mekanisme pemecahan polisakarida gula kompleks menjadi gula sederhana (monomer dan atau dimer). Hidrolisis Kecepatan hidrolisis oleh asam pada konsentrasi tinggi tidak tergantung pada struktur kristal selulosa, sehingga lebih dari 90% glukosa dapat dihasilkan. Kelemahan dari hidrolisis asam encer adalah degradasi gula hasil di dalam reaksi hidrolisis dan pembentukan produk samping yang tidak diinginkan. Degradasi gula dan produk samping ini tidak hanya akan mengurangi hasil panen gula, tetapi produk samping juga dapat menghambat pembentukan etanol pada tahap fermentasi selanjutnya (Taherzadeh dan Karimi 2007). Hidrolisis dilakukan dengan menggunakan asam pekat akan mempercepat proses hidrolisis tetapi akan menurunkan hasil hidrolisis karena glukosa mudah sekali diuraikan.

Berdasarkan penelitian Taherzadeh dan Karimi 2007, proses hidrolisis dipengaruhi oleh ukuran partikel, rasio asam dengan substrat, jenis dan konsentrasi asam, suhu dan waktu hidrolisis. Peningkatan konsentrasi asam yang digunakan akan menurunkan jumlah glukosa yang dihasilkan karena glukosa yang terbentuk akan terdegradasi lebih lanjut. Hasil degradasi glukosa yang dapat mengganggu dan merusak hasil hidrolisis diantaranya HMF (hidroksi metil furfural). Oleh karena itu dalam penelitian ini akan menggunakan hidrolisis asam pekat dengan variasi konsentrasi untuk mengetahui hasil gula sederhana yang optimal. Untuk mendapatkan hasil hidrolisis yang ideal maka gula yang dihasilkan harus segera dipisahkan dari medium hidrolisisnya. Pada hidrolisis suhu sedang, proses hidrolisis bisa memberikan hasil yang lebih rendah karena proses dekomposisi. Suhu yang tinggi sering digunakan untuk

menghidrolisis selulosa (Sun dan Cheng 2002).

Proses hidrolisis yang dilakukan dapat menghasilkan gula pereduksi untuk difermentasi menjadi etanol (Sun and Cheng 2002). Sesuai dengan sifatnya, karbohidrat manapun dapat dihidrolisis dengan asam. Proses hidrolisis terjadi saat struktur kristal selulosa rusak sehingga selulosa terurai menghasilkan serangkaian oligosakarida dan monosakarida termasuk selobiose, selotriose, dan selotetraose (Feller 1986). Selain itu, hemiselulosa turut terurai menjadi senyawa gula sederhana menjadi glukosa, manosa, xilosa dan arabinosa (Mosier *et al.* 2005). Hidrolisis yang sempurna dari selulosa akan menghasilkan glukosa, sedangkan hemiselulosa menghasilkan beberapa monomer gula pentose (C5) dan heksosa (C6). Polisakarida yang didapatkan dari proses pretreatment limbah lignoselulosa merupakan hasil dari ekstraksi dalam penelitian sebelumnya.

TINJAUAN PUSTAKA

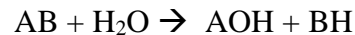
Gula sederhana

Gula sederhana terdiri dari beberapa macam yakni, oligosakarida, disakarida, dan monosakarida. Selulosa merupakan heteropolimer yang terdiri atas ikatan β -1,4 D-xilose dan cabang-cabang arabinose, asam glukuronat dan residu manosa atau asetil. Hidrolisis sempurna dari selulosa biasanya membutuhkan peran endo β -1,4-selulosaase, β -xilosidase, L arabinofuranosidase, glukuronidase dan asetilselulosa esterase (Prakash *et al.* 2011).

Hidrolisis asam

Hidrolisis berasal dari bahasa Greek dari kata hydor yang berarti air dan lisis yang berarti kehilangan. Hidrolisis adalah pemecahan kimiawi suatu molekul karena pengikatan air, menghasilkan molekul-molekul yang lebih kecil. Proses

ini dinyatakan dengan persamaan reaksi sebagai berikut :



Proses hidrolisis dapat dilakukan dengan enzim dan asam. Beberapa asam yang umum digunakan untuk hidrolisis asam antara lain adalah asam sulfat (H_2SO_4), asam perklorat, dan HCl. Asam sulfat merupakan asam yang paling banyak diteliti dan dimanfaatkan untuk hidrolisis asam. Hidrolisis asam dapat dikelompokkan menjadi hidrolisis asam pekat dan hidrolisis asam encer (Taherzadeh dan Karimi 2007).

Gula Total

Gula total merupakan campuran gula reduksi dan non reduksi yang merupakan hasil hidrolisa pati. Semua monosakarida dan disakarida kecuali sukrosa berperan sebagai agensia pereduksi dan karenanya dikenal sebagai gula reduksi. Kemampuan senyawa gula mereduksi agensia pereduksi pengoksidasi mendasari pelbagai cara pengujian untuk glukosa dan gula-gula reduksi lainnya (Wilda 2014).

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian dilakukan pada bulan April 2018 sampai dengan Desember 2018 di Universitas Islam Lamongan dan di Laboratorium PT. Angler Biochemlab. tbk Surabaya.

Hidrolisis Asam

Hidrolisis dilakukan dengan dua jenis larutan yakni asam sulfat (H_2SO_4) dan asam klorida (HCl). Larutan polisakarida dibuat dengan menimbang 0,1 gr selulosa/selulosa yang dilarutkan dengan 10 mL akuades. Kemudian ditambahkan ditambahkan 0.5 N HCL/ H_2SO_4 sebanyak 2.5 mL. Larutan kemudian dihidrolisis pada suhu 115 $^{\circ}C$ selama 1 jam pada tekanan 1 atm. Larutan

diangkat, didinginkan dan dinetralisasi dengan Na_2CO_3 10 %. Hasil dari hidrolisis kemudian dianalisis kadar gula reduksi dan gula total.

Uji Gula Total

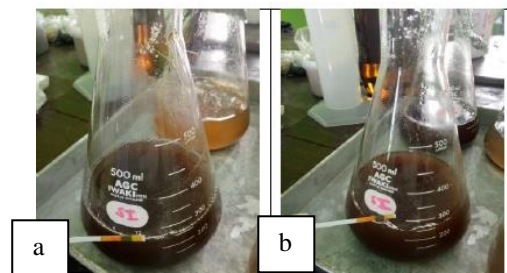
Pengukuran Kadar Selulosa atau Selulosa (Gula Total) dengan Metode Phenol-Sulphuric Acid (Asam Fenol Sulfat) (Dubois *et al.*, 1956). Hasil pengambilan sampel dari kedua jenis hasil hidrolisis, kemudian disentrifugasi pada 6000 rpm selama 5 menit. Supernatant kemudian diencerkan 100 kali. Kemudian diambil 0.5 mL dari larutan hasil pengenceran tersebut ke dalam tabung reaksi kecil, setelah itu ditambahkan fenol 5 % sebanyak 0.5 mL dan 2.5 mL larutan H_2SO_4 lalu dikocok dengan vortex. Setelah dikocok lalu didiamkan 10 menit dan diletakkan di dalam water bath dengan suhu 40°C selama 20 menit. Kadar glukosa (gula total) dalam sampel dianalisis dengan diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer Vis 490 nm. Sebelumnya dibuat standar glukosa dengan konsentrasi 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, dan 200 ppm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses hidrolisis dilakukan dengan melarutkan serbuk polisakarida dari perolehan *yield* tertinggi yakni jerami dalam 0.5 N larutan asam kuat hidrogen peroksida (H_2SO_4) dan Hidrogen klorit (HCl). Hal tersebut dilakukan untuk mengetahui kondisi optimum dalam proses hidrolisis. Kelebihan dari proses hidrolisis menggunakan asam ini mempunyai waktu yang cepat dengan hasil yang optimum dibandingkan dengan hidrolisis secara enzimatis yang membutuhkan waktu yang lama dan hasil yang kurang optimum.

Perbandingan hasil yang diperoleh diantara hidrolisis menggunakan asam H_2SO_4 dengan HCl mempunyai hasil optimasi yang berbeda, dengan proses perlakuan yang sama yaitu merendam dalam masing-masing larutan asam selama

60 menit pada suhu 115°C dengan tekanan 1 atm. Perbedaan optimasi dapat dilihat pada saat penetralan pH menggunakan Na_2CO_3 10 %, pada larutan yang terhidrolisis oleh HCl lebih membutuhkan penambahan Na_2CO_3 10 % dalam jumlah yang lebih sedikit jika dibandingkan larutan yang terhidrolisis oleh H_2SO_4 . Hal tersebut mengakibatkan, proses penetralan pH membutuhkan waktu yang lama dan jumlah Na_2CO_3 yang banyak. Sehingga dapat disimpulkan bahwa proses hidrolisis yang optimum adalah menggunakan larutan asam HCl, dengan pertimbangan efisiensi waktu dan murah karena membutuhkan bahan penetral dengan jumlah yang sedikit. Indikator pH yang telah netral ditunjukkan dari perubahan warna menjadi coklat tua (Gambar 1).



Gambar 1. Hasil penetralan pH menggunakan Na_2CO_3 10 %. (a) selulosa terhidrolisis oleh 0.5 N HCl, (b) selulosa terhidrolisis 0.5 N H_2SO_4 ,

Uji Gula Total

Hasil dari proses hidrolisis paling optimum akan dianalisis gula total menggunakan metode (Gula Total) dengan Metode Phenol-Sulphuric Acid (Asam Fenol Sulfat) (Dubois *et al.*, 1956) yakni perlakuan XI (Selulosa HCl) dan Kontrol (-) selulosa. Standart gula yang digunakan dalam metode ini adalah gula monomer xilosa pada perolehan gula total selulosa. Analisis perlakuan kontrol negatif bertujuan agar dapat membandingkan hasilnya dengan perlakuan sehingga dapat dibuat kesimpulan. Perolehan hasil analisis gula total pada perlakuan XI jika dibandingkan

dengan kontrol masing-masing mengalami kenaikan total gula (mg/L). Perolehan gula total pada polisakarida selulosa tanpa perlakuan (kontrol (-)) yakni sebesar 782 mg/L, dan pada selulosa terhidrolisis (XI) sebesar 2906 mg/L (Tabel 1). Artinya proses hidrolisis berhasil dengan dibuktikannya kenaikan jumlah total gula sebanyak 2124 mg/L. Aniriani, GW. (2014) menyatakan bahwa gula total merupakan campuran gula reduksi dan non reduksi yang merupakan hasil hidrolisa pati. Semua monosakarida dan disakarida kecuali sukrosa berperan sebagai agensia pereduksi dan karenanya dikenal sebagai gula reduksi. Maka, sebanyak 2124 mg/L diindikasikan sebagai gula reduksi hasil hidrolisis (pemecahan gula).

Tabel 1. Hasil analisis gula total dari proses hidrolisis menggunakan metode Dubois.

No.	Pengukuran	Hasil (mg/L)
1.	Selulosa HCl (XI)	4922
2.	Kontrol (-) selulosa	1197

Apabila dibandingkan dengan penelitian Hayuningtyas *et al.*, (2014), polisakarida jerami hasil pretreatmen yang telah dilakukan hidrolisis asam menggunakan H_2SO_4 selama 1 jam pada suhu $120^\circ C$ tekanan 1 atm menghasilkan gula reduksi 21,7 g/100 g serbuk jerami padi. Berdasarkan penelitian tersebut jika dibandingkan, maka memiliki hasil yang lebih besar. Mengingat pada penelitian Hayuningtyas *et al.*, (2014) tersebut menggunakan NaOH sebagai pengekstrak dalam proses pretreatmen, maka *yield* yang dihasilkan sama yakni berupa gula selulosa. Sedangkan hidrolisis jerami padi tanpa penambahan asam (kontrol) selama 1 jam pada suhu $120^\circ C$ tekanan 1 atm menghasilkan gula reduksi sebesar 5,16 g/100 g serbuk jerami padi. Sama hal nya

dengan perlakuan, untuk kontrol hasilnya pun lebih besar. Artinya, penggunaan asam HCl lebih efektif dibandingkan dengan H_2SO_4 .

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan yang didapat dari penelitian ini adalah,

1. Kondisi optimum proses hidrolisis asam pada polisakarida selulosa dibuktikan dari hasil optimasi jenis asam kuat terbaik yang digunakan adalah HCl, karena memiliki efisiensi penambahan Na_2CO_3 10 % lebih sedikit untuk mencapai pH netral dibandingkan dengan H_2SO_4 . Selain itu HCl juga dapat mendapatkan jumlah gula reduksi yang lebih banyak jika dibandingkan dengan hidrolisis menggunakan H_2SO_4 .
2. Jumlah perolehan gula reduksi dari proses hidrolisis asam yang paling optimum (HCl) pada polisakarida selulosa sebesar 3725 mg/L.

SARAN

Saran yang diberikan dalam laporan kemajuan penelitian ini adalah,

1. Penetralkan pH pada proses hidrolisis oleh asam kuat sebaiknya menggunakan Natrium Hidroksida (NaOH), bukan Natrium Karbonat (Na_2CO_3) karena proses penetralan akan membutuhkan jumlah yang lebih banyak dibandingkan NaOH.
2. Seharusnya dilakukan uji gula pereduksi selain uji gula total, untuk membuktikan secara semi kuantitatif hasil gula yang telah tereduksi atau terhidrolisis.
3. Perlu dilakukan uji kuantitatif yakni HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) untuk mengetahui jenis gula hasil hidrolisis atau gula pereduksi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada DRPM DIKTI yang telah mendanai penelitian ini. Ucapan terima kasih pula tidak lupa kami sampaikan kepada PT. Angler Biochemlab dalam membantu analisis gula total.

DAFTAR PUSTAKA

- Delmer DP and Haigler CH. 2002. The regulation of metabolic flux to cellulose, a major sink for carbon in plants. *Metab. Eng.* 4:22-28.
- Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, and Smith F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Division of Biochemistry, University of Minnesota, St. Paul, Min. Vol.28, no. 3.
- Feller RL, Lee SB, and Bogaard J. 1986. The kinetic of cellulose deterioration. *Advances in Chemistry, ACS series.* 212:329-347.
- Gray KA, Zhao L, and Emptage M. 2006. Bioethanol. Elsevier (Current Opinion in Chemical Biology). 10: 141-146.
- Hayuningtyas, SK. *et al.* 2014. Produksi Bioetanol dari Jerami (*Oryza sativa*) melalui Hidrolisis Asam dan Fermentasi dengan *Saccharomyces cereviceae*. *Bioteknologi* 11 (1): 1-4. ISSN: 0216-6887, EISSN: 2301-8658, DOI: 10.13057.
- Harry WL and Christopher JM. 1989. *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice.* WileyBlackwell. Pp. 159 – 173. ISBN 978-0-632-02017-1.
- Iranmahboob J, Nadim F, Monemi S. 2002. Optimizing acid-hydrlysis: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips. *Biomass and Bioenergy*, 22: 401 – 404.
- Lavarack BP, Griffin GJ, Rodman D. 2002. The acid hydrolysis of sugarcane bagas hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass Bioenergy*, 23, 367-380.
- Miller GL. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal Chem* (31):426-428.
- Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee YY, Holtzapple M, Ladisch M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technol.*, 96, 673-686.
- Prakash P, Jayalaksmi SK and Prakash B. 2012. Production of alkaliphilic, halotolerent, thermostable cellulosefree xylanase by *Bacillus halodurans* PPKS-2 using agro waste: single step purification and characterization. *World J Microbiol Biotechnol* (2012) 28:183–192.
- Reginaldo *et al.* 2007. *Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants.* Biotechnology Researcher Center, USA.
- Riyanti EI. 2008. Biomassa sebagai bahan baku bioethanol. *Jurnal Litbang Pertanian*, 28(3).
- Sun Y and Cheng J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technol.*, 83, 1-11.
- Taherzadeh MJ and Karimi K. 2007. Enzymes-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *Bioresources* 2(4), 707-738.
- Vogel AR, Tatchell BS, Hannaford AJ, and Smith PWG. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry.* 2013. ISBN 0-582-46236-3.
- Wilda AG. *et al.* 2014. Hidrolisis Selulosa Bagas Menggunakan Selulosaase *Bacillus subtilis* 28 dan Karakterisasi Enzimnya. *Jurnal Biologi Indonesia.* 11(1): 1-9.



Seminar Nasional Unisla 2018, 3 Oktober 2018
Litbang Pemas – Universitas Islam Lamongan