TINJAUAN

PERKEMBANGAN TEKNOLOGI DAN
TANTANGAN DALAM RISET BIOETANOL DI INDONESIABIOETHANOL TECHNOLOGY ADVANCEMENT AND THE CHALLENGES
ON RESEARCH IN INDONESIA

Syahrul Aiman

Pusat Penelitian Kimia – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Komplek PUSPIPTK, Tangerang Selatan, 15314
Email: syah001@lipi.go.id

Diterima : 17 Nopember 2014, Revisi : 28 Nopember 2014, Disetujui : 01 Desember 2014

ABSTRAK

Bioetanol merupakan andalan untuk mengurangi penggunaan BBM non diesel untuk transportasi. Penelitian untuk mencari bahan baku dan proses yang ekonomis serta ramah lingkungan menjadi kegiatan riset di berbagai Negara, terutama sejak terjadinya krisis BBM akibat peningkatan konsumsi BBM diseluruh dunia diawal tahun 1970an. Berdasarkan bahan baku yang dipakai, bioetanol dikelompokkan menjadi bioetanol generasi pertama yang dibuat dari gula, atau pati, dan generasi kedua adalah yang dibuat dari lignoselulosa, disebut sebagai Etanol Selulosa. Generasi ketiga dibuat dari alga disebut sebagai Etanol Alga, dan generasi keempat dibuat dari bahan hasil modifikasi genetika atau bahan lainnya, disebut sebagai *Advanced Bioethanol* dalam kelompok *Advanced Biofuels*. Indonesia, sebagai Negara beriklim tropis, memiliki berbagai tanaman penghasil pati, lignoselulosa, alga dan berbagai limbah organik untuk pembuatan bioetanol. Industri bioetanol di Indonesia masih memanfaatkan komoditi pangan seperti ubi kayu dan molase tebu sebagai bahan baku, sedangkan lembaga litbang dan perguruan tinggi sudah melakukan penelitian membuat bioetanol generasi kedua maupun ketiga. Pemerintah Indonesia berupaya untuk meningkatkan penggunaan bioetanol sebagai campuran bahan bakar kendaraan non diesel sampai mencapai 15 % etanol dalam campuran (E-15) pada tahun 2025. Dibanyak Negara, pemanfaatan etanol untuk bahan bakar kendaraan sudah bervariasi dari campuran E-10 sampai dengan E-85. Tinjauan ini mengungkap perkembangan teknologi pada setiap generasi, dan mengindikasikan tantangan yang dihadapi lembaga litbang di dalam negeri dalam mengembangkan teknologi pembuatan bioetanol dari biomasa lokal. Area penelitian yang prospektif dalam bidang ini juga dikemukakan.

Kata kunci : bioetanol, generasi, perkembangan teknologi, tantangan riset

ABSTRACT

Bioethanol is a potential energy source to reduce gasoline utilization for transportation. Research activities to find out raw material and environmentally and economically process have been conducted in many countries especially after the oil crisis in early 1970s. Based on raw material processed, bioethanol is grouped into first, second, third and fourth generations. The first generation is derived from sugar or starch, the second generation is derived from lignocellulosic biomass, called as cellulosic ethanol. The third generation is produced from algae, called as Ethanol Algae, while the fourth generation is grouped as advanced biofuels. Indonesia, as a tropical country, possesses various kind of starchy plant, lignocellulosic materials, various species of algae, and organic wastes for ethanol production. Local bioethanol industries utilize food materials such as cassava and sugarcane molasse as feedstock, while universities and R&D institutions have conducted researches to produce the second or the third generations bioethanol. The government of Indonesia has planned to increase utilization of bioethanol in bioethanol-gasoline mixture for transportation up to 15 % (E-15) by 2025. In many countries, utilization of bioethanol for transportation vary in a range from E10 to E 85. This review shows technology development at each generations, and indicates challenges for local R&D institutions in order to develop technology for bioethanol production utilizing local biomass. Prospectives research areas in the field are also highlighted.

Keywords : bioethanol, generations, technology development, research challenges

PENDAHULUAN

Peningkatan kebutuhan akan bahan bakar minyak (BBM), semakin berkurangnya cadangan minyak bumi, serta peningkatan polusi udara akibat dari pembakaran BBM menyebabkan munculnya berbagai

upaya untuk mencari bahan bakar alternatif pengganti BBM. Bahan alternatif, terutama untuk transportasi, yang menjadi perhatian banyak Negara adalah bahan bakar nabati (BBN), biofuels, salah satunya Bioetanol⁽¹⁻³⁾. Sejak awal 1990an pasar bioetanol berkembang dengan signifikan, dan bahan ini diperhitungkan akan menjadi bahan pengganti potensial untuk bahan bakar kendaraan^(3,4). Antara tahun 2000 sampai 2007, produksi etanol dunia untuk transportasi meningkat dari 17 juta kiloL (kL) menjadi 52 juta kL, dan tahun 2012 dan 2013 menjadi sebesar 82,6 dan 87,2 juta kL^(1,3). Diperhitungkan, peningkatan ini akan semakin besar karena kebutuhan bahan bakar, serta semakin terbatasnya bahan bakar fosil^(1,3). Semakin besarnya kebutuhan ini akan mendorong muncul industri besar bioetanol. Sebagai contoh pabrik bioetanol baru dan berukuran besar, kapasitas 54 juta kL/tahun, dibuka pada Januari 2013 di Filipina⁽⁵⁾.

Bioetanol menjadi target dibanyak Negara karena berbagai alasan antara lain hasil pembakaran ramah lingkungan, nilai oktan tinggi, dan yang lebih penting lagi adalah bahan baku biomassa tersedia di dalam negeri masing-masing, baik dalam bentuk produk pertanian mengandung gula dan pati, biomassa yang berasal dari berbagai limbah hasil pengolahan pertanian, perkebunan, kehutanan, sampah kota, serta biomassa lain dalam bentuk rumput laut, mikroalga, limbah industry kertas, dsb^(2,6-8). Sampai saat ini, campuran bahan mulai dari campuran 10 % (v/v) etanol dengan 90 % BBM (E-10) sampai E-85, telah dipakai sebagai bahan bakar kendaraan di beberapa Negara^(1,4,9).

Di Indonesia, rencana pemanfaatan BBN tertuang dalam Rencana Bauran Energi 2025 dan Instruksi Presiden untuk Pemanfaatan BBN^(10,11). Sampai 2013 pencampuran bioetanol dalam BBM non diesel di dalam negeri masih dibawah 5 % (E-5). Disamping untuk pencampuran BBM untuk kendaraan, bioetanol diprogramkan untuk pengganti minyak tanah (*kerosene*) yang disebut Program MITANOL (minyak tanah dari etanol)⁽¹²⁾.

Memperhatikan potensi dan peran penting bioetanol sebagai bahan pengganti untuk mengurangi ketergantungan pada BBM, maka dilakukan kajian ini untuk menelaah perkembangan teknologi pembuatan bioetanol, serta tantangan yang perlu dicermati dalam litbang bioetanol terutama yang ditujukan untuk pembuatan bioetanol sebagai pencampur BBM.

METODOLOGI

Kajian (review) ini dilakukan sebagian besar melalui penelusuran informasi dan literatur

terpublikasi, serta hasil kuesioner tahun 2011 yang dikirimkan kepada satuan-satuan kerja di lingkungan LIPI yang melakukan penelitian dalam bidang energi terbarukan.

HASIL KAJIAN DAN PEMBAHASAN

Sifat Kimia dan Perkembangan Penggunaan Bioetanol sebagai Bahan Bakar.

Penggunaan etanol sebagai bahan bakar kendaraan bermotor telah lama menjadi perhatian industri kendaraan yakni sejak 1896 dimana Ford menggunakan etanol murni untuk bahan bakar kendaraan, dan kemudian tahun 1908 memperkenalkan Ford Model T sebagai mobil berbahan bakar etanol dari jagung⁽¹³⁾. Upaya yang intensif untuk pemanfaatan bahan bakar terbarukan ini baru berkembang sejak terjadinya krisis minyak dunia, diawal tahun 1970an^(1,9).

Penggunaan etanol untuk bahan bakar kendaraan menjadi perhatian karena sifat bakarnya yang baik yaitu bilangan oktan tinggi, tekanan uap rendah, tidak beracun dan ramah lingkungan karena pembakaran menghasilkan CO₂ yang jauh lebih kecil dari pembakaran BBM. Eriksen⁽¹⁴⁾ menyatakan bahwa pemanfaatan bioetanol generasi pertama mengurangi 30-70 % emisi CO₂, sedangkan penggunaan bioetanol generasi kedua akan dapat mengurangi kurang lebih 90 % emisi CO₂ dibandingkan dengan *gasoline*. Sifat-sifat pembakaran dari etanol dibandingkan dengan BBM (premium) diperlihatkan dalam Tabel 1.

Karena terdapatnya perbedaan sifat bahan, maka sampai sekarang kinerja mesin serta pengujian sifat bakar bioetanol dan dampaknya pada mesin non diesel, terutama bila bioetanol dicampur dengan *gasoline*, masih menjadi perhatian para peneliti. Pencampuran bioetanol dengan *gasoline* sampai pada komposisi dibawah 15 % etanol, dinyatakan tidak memerlukan perubahan pada mesin, meskipun energi yang dihasilkan sedikit berbeda. Sedangkan komposisi bioetanol diatas 15% memerlukan mesin tertentu. Oleh karena itu, saat ini telah banyak diproduksi kendaraan dengan mesin berbahan bakar fleksibel (*flexible fuel vehicles*, FFV) yang bisa menggunakan bahan bakar E15 sampai E85⁽¹⁵⁻¹⁸⁾.

Perkembangan Teknologi Pembuatan Bioetanol.

Berdasarkan bahan baku yang dipakai, bioetanol dikelompokkan menjadi generasi pertama (G1), kedua (G2), ketiga (G3), dan keempat (G4). Meskipun, beberapa peneliti tidak setuju dengan pengelompokkan ini⁽¹⁹⁾, akan tetapi sampai saat ini pengelompokkan G1-G4 ini masih banyak dipakai.

Tabel 1. Perbandingan sifat fisik dan kimia bioetanol dengan Gasoline⁽⁵⁾.

No	Sifat	Bioetanol	Gasoline (*)
1	Berat molekul	46,07	100-105
2	C, Karbon (% berat)	52,2	85-88
3	H, Hidrogen (% berat)	13,1	12-15
4	O, Oksigen (% berat)	34,7	2,7
5	Densitas (pd 15 °C), (kg/L)	0,79	0,72-0,77
6	Titik didih (°C)	78	27-225 (**)
7	Tekanan Uap (pd 38 °C), kPa	15,9	48-103
8	Viskositas (pd 20 °C), (mPa s)	1,19	0,37-0,44
9	Panas pembakaran, 10 ³ (kJ/L)	21,1	30-33
10	Auto ignition temp (°C)	423	257
11	Bilangan Oktan (research)	108,6	98
12	Bilangan Oktan (motor)	92	87
13	Komposisi capuran stokiometris (udara/bahan bakar)	9	14,7

Keterangan: (*) setara Premium Pertamina (Oktan 90).
(**) karena multi komponen, tergantung komponen

Meskipun alur proses pembuatan bioetanol sangat tergantung pada bahan baku yang digunakan, tetapi tahap proses utamanya dapat dikelompokkan menjadi persiapan bahan baku, konversi umpan menjadi etanol, dan pemurnian etanol untuk menghasilkan kualitas bahan bakar. Karena tahap persiapan bahan baku seperti pengeringan, penghalusan bahan, serta tahap pemurnian etanol melalui destilasi dan dehidrasi adalah teknologi yang sudah relatif mapan, maka kompetisi dalam pembuatan bioetanol adalah mencari a) bahan baku yang sesuai dalam arti dapat diubah menjadi etanol, dan tersedia dalam jumlah yang dibutuhkan, b). proses yang relatif ekonomis sehingga etanol bisa kompetitif untuk menjadi sumber energi pengganti BBM dan c). tidak menghasilkan limbah yang berbahaya, atau limbah dapat diubah menjadi produk samping^(1,6).

Bioetanol Generasi Pertama (G1).

Pembuatan bioetanol, melalui fermentasi gula adalah salah satu proses yang diketahui manusia sejak lama⁽¹³⁾. Bioetanol yang dibuat dari pati serta fermentasi bahan mengandung gula dikategorikan sebagai bioetanol generasi pertama, G1⁽⁶⁾. Bahan baku yang umum dipakai adalah gula tebu, gula beet, molase gula tebu dan beet, atau pati dari ubi kayu, jagung, sorghum, gandum, barley, ataupun dari umbi-umbian lainnya^(1,6,8). Di Indonesia, industri etanol untuk bahan bakar umumnya menggunakan bahan baku ubi kayu dan molasse gula tebu^(20,21). Pembuatan bioetanol G1 skala kecil dilakukan di banyak laboratorium penelitian dengan bahan baku, selain dari ubi kayu dan jagung, antara lain dari pati talas atau garut^(22,23).

Alur proses dalam pembuatan bioetanol G1 ini adalah persiapan bahan baku seperti penghalusan ukuran umpan, pemisahan pati dari serat, hidrolisa pati menjadi gula, fermentasi gula menjadi alkohol, proses destilasi dan dehidrasi sehingga dihasilkan etanol untuk

bahan bakar. Hidrolisa dapat dilakukan dengan bantuan asam atau enzim. Dengan berkembang teknologi enzim, proses hidrolisa dari pati lebih banyak mengandalkan pada enzim. Proses enzimatik ini semakin berkembang dan efisien. Kecuali perkembangan pada teknologi enzim, teknologi proses pembuatan bioetanol generasi pertama sudah tidak banyak berkembang^(6,24).

Proses penghilangan air melalui destilasi dan adsorpsi, atau proses dehidrasi lainnya menjadi kunci penting dalam produksi bioetanol untuk keperluan bahan bakar⁽²⁴⁾, karena proses ini harus mampu mengatasi sifat azeotropik campuran etanol dan air, sehingga dihasilkan etanol kemurnian diatas 99,6 %.

Pembuatan bioetanol generasi pertama pada akhir-akhir ini banyak dikaji kembali karena a) berkompetisi dengan bahan pangan, sehingga akan mendorong kenaikan harga komoditi pangan, b). hanya menggunakan pati, membuang lignoselulosa yang ada dalam bahan baku awal, sehingga limbah berjumlah besar, c) mendorong peningkatan produksi pupuk, yang akhirnya juga akan berujung pada biaya komoditi pangan, d). Keterbatasan geografi daerah penghasil^(1,6,8,24).

Bioetanol Generasi Kedua, G2, Etanol Selulosa.

Bioetanol yang dikategorikan sebagai G2 dibuat dari komponen biomasa seperti selulosa dan hemiselulosa, sehingga sering disebut Etanol Selulosa. Biomasa yang pernah diteliti adalah berbagai jenis rumput, kayu lunak, dan limbah biomasa terutama yang berupa limbah pertanian, perkebunan, pengolahan hasil hutan, serta sampah padat kota^(6,8). Proses produksi G2 menjadi perhatian besar di banyak lembaga litbang diberbagai Negara karena bahan baku tidak berkompetisi dengan bahan untuk pangan, terbarukan, memanfaatkan limbah yang belum dimanfaatkan, dan biaya bahan baku diperhitungkan akan lebih murah, karena bahan terkonsentrasi sekitar industri pengolahan^(2,6,8,24). Di Indonesia, bioetanol G2 dibuat pada skala laboratorium dari eceng gondok, tandan kosong kelapa sawit, bagasse tebu, jerami padi, kulit jeruk manis^(22,25-31).

Kandungan komponen hemiselulosa, selulosa dan lignin didalam biomassa bervariasi tergantung jenis sumbernya. Gambaran jenis bahan baku yang banyak diteliti untuk memproduksi bioetanol G2 serta komposisinya diperlihatkan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Biomasa Berpotensi untuk Produksi Bioetanol.

Bahan Baku	Komponen (% berat basah)			Referensi
	Selulosa	Hemiselulosa	Lignin	
Tanda kosong kelapa sawit	28,2	14,8	36,6	[27]
Bagasse tebu	32-48	19-24	23-32	[6].
Tongkol jagung	35	28	16-21	[6]
Sorghum	27	25	11	[6]
Rumput (Switch grass)	44-51	42-50	13-20	[6]
Bambu	41-49	24-28	24-26	[32]
Enceng Gondok	18,2	48,7	nd	[25]
Jerami	31.37	18.14	7.76	[29]

Biokonversi dari komponen lignoselulosa menjadi etanol dihambat oleh struktur dan kompleksitas senyawa kimia biomasa itu sendiri. Agar biomasa dapat dimanfaatkan, matrix biomasa yang terutama terdiri dari lignin, hemiselulosa, dan selulosa harus dipecah dan komponen dipisah-pisahkan. Selulosa dan hemiselulosa dikonversi menjadi senyawa gula yang dapat difermentasi menjadi etanol, sedangkan lignin yang jumlahnya cukup besar serta relatif sulit dihancurkan secara mikrobiologis, akan menjadi limbah.

Berdasarkan tahap proses untuk menghasilkan bahan yang siap dikonversikan menjadi etanol, maka produksi etanol G2 dapat dibedakan atas 2 kelompok proses yaitu^(6,33).

Proses Konversi Termo-Kimia.

Dalam proses ini biomasa, melalui proses gasifikasi, diubah menjadi gas sintesa yaitu campuran H_2 dan CO , dan kemudian gas sintesa melalui proses katalisis diubah menjadi alkohol, antara lain etanol⁽³⁴⁾. Proses gasifikasi campuran biomasa dan uap air dilakukan pada kondisi yang sangat terbatas oksigen dan pada suhu tinggi sampai $1200\text{ }^{\circ}C$. Proses ini telah lama dikenal untuk menghasilkan gas sintesa dari biomasa^(35,36). Proses pembuatan bioetanol dengan cara ini mirip dengan proses pembuatan etanol sintetis yang menggunakan minyak bumi atau batubara sebagai bahan baku untuk pembuatan gas sintesa. Karena menggunakan bahan baku biomasa, maka etanol yang dihasilkan dinyatakan sebagai bioetanol, etanol selulosa^(33,34). Proses ini digunakan oleh Enerkem, Canada, sebagai perusahaan yang pertama di dunia menghasilkan bioetanol dari gasifikasi sampah kota, terutama memanfaatkan bahan organik yang tidak dapat dijadikan kompos⁽³⁷⁾.

Proses ini menarik perhatian para peneliti di banyak Negara karena waktu proses untuk menghasilkan etanol jauh lebih cepat dibandingkan dengan melalui tahap fermentasi, dan tidak ada limbah lignin, karena lignin ikut dikonversi menjadi gas sintesa.

Proses Konversi Termo-Biokimia.

Proses ini dapat dibedakan atas dua pendekatan yaitu (i) konversi biomasa melalui gasifikasi menjadi gas sintesa, kemudian diikuti dengan konversi gas sintesa menjadi etanol secara mikrobiologis, dan (ii) penghancuran matrix biomasa, diikuti dengan hidrolisa selulosa menjadi gula, dan fermentasi gula menjadi etanol.

Pada pendekatan pertama, biomasa melalui

proses gasifikasi diubah menjadi gas sintesa, dan kemudian gas sintesa melalui proses mikrobiologis, dengan menggunakan bakteri tertentu, menghasilkan etanol. Dalam proses ini, mikroba yang digunakan mengkonsumsi CO dan H_2 dan menghasilkan etanol dan air. Proses seperti ini dimanfaatkan oleh industri Ineos Bio dari Swiss yang memproduksi etanol dari bahan organik berupa sampah kota organik, sisa pengolahan kayu, maupun limbah pertanian⁽³⁸⁾.

Pada pendekatan kedua, merupakan proses yang banyak diteliti oleh berbagai lembaga riset di Indonesia, biomasa yang telah dikeringkan dan dihaluskan pada tahap persiapan bahan, kemudian pada tahap *pretreatment* biomasa dihancurkan untuk memisahkan lignin dari selulosa dan hemiselulosa. Tahap berikutnya adalah hidrolisa selulosa (dengan asam, atau enzim) untuk memecah selulosa menjadi senyawa gula, yang selanjutnya gula melalui fermentasi menjadi etanol⁽⁶⁾. Secara skematis, alur berbagai proses konversi termo-kimia dan termo-biokimia digambarkan pada Gambar 1.

(Keterangan : Et-OH : etanol, L : lignin, alur proses diolah dari sumber^(34,31,39)).

Gambar 1. Skema Tahapan Proses Konversi Termokimia dan Termobiokimia.

Berdasarkan kemungkinan kombinasi antara proses hidrolisa dan fermentasi, teknologi konversi biomasa menjadi etanol melalui proses biokimia ini berkembang mengikuti berbagai pendekatan yaitu proses Hidrolisa dan Fermentasi Terpisah (*Separate Hydrolysis and Fermentation*, SHF), Sakarifikasi dan Fermentasi Simultan (*Simultaneously Saccharification and Fermentation*, SSF), Sakarifikasi dan Co-Fermentasi Simultan (*Simultaneously Saccharification and co-fermentation*, SSCF), dan Bioproses Terkonsolidasi (*consolidated Bioprocessing*, CBP)^(24,39). Alur kombinasi proses hidrolisa dan fermentasi bahan setelah pretreatment, diperlihatkan pada Gambar 2.

Keterangan :G = Glukosa, CF = co-fermentasi. En = enzim,
Et-OH = etanol, FG = fuel grade, L=Lignin.

Gambar 2. Skematis Alur Proses Etanol dari lignoselulosa melalui berbagai kemungkinan cara fermentasi⁽³⁹⁾.

Gambar 2 memperlihatkan biomasa yang terdiri dari Selulosa (S), Hemiselulosa (H) dan Lignin (L) setelah mengalami *pretreatment* menghasilkan fraksi cair dan fraksi padat. Fraksi cair, hasil pemecahan hemiselulosa, berupa campuran dari pentosa (P) dan berbagai inhibitor (I) yang mungkin dihasilkan selama *pretreatment*. Fraksi padat berupa lignin yang inert dan selulosa yang belum hancur. Kedua fraksi ini melalui salah satu dari pendekatan SHF, SSF, SSCF, atau CBP diubah menjadi etanol dan menyisakan lignin sebagai limbah. Kondisi proses dan variasi kombinasi hidrolisa dan fermentasi ini berkembang terus tergantung pada bahan baku yang digunakan^(6,24,39).

Karena proses pengolahan awal membutuhkan bahan kimia dan energi yang besar, maka keberhasilan *pretreatment* ini menjadi sangat penting dalam proses pembuatan bioetanol G2 untuk menciptakan teknologi proses yang ekonomis dan ramah lingkungan⁽²⁴⁾. Oleh karena itu pencarian proses pengolahan awal yang sesuai untuk berbagai jenis bahan lignoselulosa masih banyak dilakukan di berbagai Negara.

Perkembangan Teknologi Pengolahan Awal.

Pengolahan awal dapat dibedakan yakni pengolahan secara fisika, kimia dan biologi, serta proses gabungan diantara dua atau ketiganya⁽²⁴⁾. Proses pengolahan awal ini diperlukan untuk mengubah biomasa dari ukuran makroskopi menjadi mikro atau bahkan submikroskopi, sehingga proses hidrolisa bisa dilakukan secara efisien dan cepat. Tabel 3 memperlihatkan berbagai proses pengolahan awal untuk pembuatan bioetanol G2.

Tabel 3. Pengolahan Awal Biomasa untuk Pembuatan Bioetanol^(24,32,40,41-43).

Fisik	Kimia	Biologi
Mekanis : • Penggilingan halus.	Bahan bersifat Basa : • NaOH.	Jamur putih, Jamur coklat atau soft-root fungi :
Termal : • uap air tekanan tinggi, • Air panas (LHW), • Pirolysa suhu tinggi.	Bahan bertekanan (explosion) : • SO ₂ explosion • CO ₂ explosion	White-root fungi : • <i>phanerochaete</i> <i>chrysosporium</i> , • <i>Trametes versicolor</i> .
Termokimia: • asam lemah • dan suhu tinggi.	• Ammonia-fibre expansion (AFEX)	• <i>basidiomycetes</i> <i>stereum hisutum</i>
• Gelombang Mikro, • irradiasi, • ultrasonik	Delignifikasi : • Ozon • H ₂ O ₂	Enzim : • peroksidase, • laccase
	Supercritical fluid (SCF)	
	Pelarut organik (Organosolv process)	
	Wet oxidation	
	Larutan ionic.	

Pengolahan secara fisika umumnya dilakukan dengan memanfaatkan energi yang terkandung dalam uap air bertekanan tinggi (steam explosion) atau air panas (liquid hot water, LHW) atau proses penghancuran secara mekanis^(24,32). Disamping itu, berkembang pula teknologi pemecahan matrik biomasa dengan menggunakan energi radiasi, ultrasonik atau gelombang mikro. Meskipun penggunaan energi radiasi atau gelombang mikro ini masih dianggap mahal, akan tetapi potensi untuk penggunaan dimasa depan masih terbuka^(24,40).

Pengolahan awal secara kimia, merupakan proses yang paling banyak dan paling lama dikenal, dan paling banyak variasinya. Paling tidak terdapat tujuh teknik *pretreatment* yaitu penggunaan campuran uap air dan bahan kimia tekanan tinggi, menggunakan senyawa asam, basa, campuran ammonia-serat bertekanan (ammonia fiber explosion, AFEX), penggunaan pelarut organik, air panas dengan pH terkontrol, dan *pretreatment* menggunakan larutan ionic⁽²⁴⁾.

Pengolahan awal secara biologis memanfaatkan berbagai jenis jamur atau bakteri. Beberapa jenis dari jamur putih, jamur coklat atau soft-root fungi bahkan mampu mendegradasi lignin. Salah satu contoh white-root fungi yaitu *basidiomycetes* dan *stereum hisutum* dianggap yang paling potensial dan paling banyak dikaji⁽²⁴⁾.

Berbagai parameter selama *pretreatment* ini menjadi perhatian para peneliti, karena akan menentukan keberhasilan proses produksi etanol dari lignoselulosa secara ekonomi. Parameter tersebut antara lain adalah⁽⁴¹⁻⁴³⁾:

1. Jumlah maksimum karbohidrat yang dapat difermentasi yang diperoleh dari pengolahan awal,
2. Jumlah minimum dari inhibitor yang dihasilkan dari pemecahan matrix biomasa selama pengolahan awal,

3. Jumlah minimal air dan bahan kimia yang dipakai pada pengolahan awal,
4. Sedikit/minimal biaya proses ikutan yang diperlukan setelah pengolahan awal seperti pencucian, netralisasi, atau detoksifikasi, agar biaya operasi bisa ditekan,
5. Energi yang digunakan sepadan, jangan sampai energi yang diperlukan lebih besar dari energi akhir yang akan dihasilkan oleh produk akhir,
6. Kecepatan proses pengolahan, semakin cepat akan semakin menguntungkan,
7. Menghasilkan produk samping yang bernilai.
8. Dampak lingkungan yang rendah.

Bioetanol Generasi Ketiga (Etanol Alga)

Bioetanol yang dikelompokkan sebagai G3 adalah yang dibuat dari alga, baik mikro ataupun makro alga, sehingga sering disebut sebagai Etanol Alga^(7,44). Mikroalga, dengan ribuan jenisnya, dapat hidup diberbagai kondisi seperti air tawar, air asin, baik daerah topis maupun di daerah gurun. Alga mengandung minyak (lipida), karbohidrat, protein dengan variasi komposisi sangat luas, tergantung jenis alga dan kondisi lingkungan hidupnya. Secara garis besar, alga bisa mengandung sampai 50 % (dari berat sel kering) karbohidrat, atau 25-77 % asam lemak, dan sejumlah protein⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾. Memperhatikan kandungan bahan ini serta kemungkinan untuk dibudidayakan, maka dalam dua dekade terakhir alga menjadi bahan kajian di banyak laboratorium energi industri besar karena potensinya untuk menjadi bahan baku berbagai bentuk sumber energi seperti biodiesel, bioetanol, biogas, atau hidrogen⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾.

Pembuatan bioetanol dari alga dilakukan melalui dua pendekatan yaitu a). menciptakan kondisi sedemikian rupa sehingga mikroalga tertentu, misalnya *Chloccum littorale*, *Chlamydomonas reinhardtii*, menghasilkan etanol melalui proses intraselular, atau b) memanfaatkan masa mikroalga itu sendiri sebagai bahan baku untuk menghasilkan etanol⁽⁴⁴⁾.

Pada pendekatan pertama, alga yang ditumbuhkan dalam fotobioreaktor, melalui proses fotosintesa, memanfaatkan CO₂, nutrient lain, sinar matahari menghasilkan etanol. Etanol yang dihasilkan ini keluar dari dinding sel, menguap dan kemudian terkondensasi pada tutup bioreaktor. Etanol ini kemudian dimurnikan melalui proses distilasi dan/atau dehidrasi⁽⁴⁷⁾.

Pada pendekatan kedua, pembuatan etanol dari biomassa alga adalah pemanenan alga, pemisahan air, pengeringan, konversi komponen karbohidrat yang terdapat pada mikroalga menjadi gula, dan fermentasi gula menjadi alkohol. Tahap penting dan yang banyak menjadi perhatian, disamping proses pembudidayaan

adalah proses pemanenan dan pemisahan air. Tahap ini memerlukan energi besar mengingat ukuran (mikro alga), dan sifat-sifat fisik alga itu sendiri^(44,45).

Dari berbagai teknologi pembuatan bioetanol yang berkembang dalam 4 dekade terakhir, bioetanol generasi kedua merupakan penelitian yang paling banyak dilakukan serta menghasilkan paling banyak publikasi dan teknologi baru yang dipatenkan⁽⁴⁸⁾. Pembuatan bioetanol generasi ke tiga sebagian besar masih dalam tahap penelitian, baik skala lab maupun pilot. Gambar 3 dan 4 berikut memperlihatkan perkembangan jurnal ilmiah dan paten dari ketiga kelompok proses tersebut sampai tahun 2009. Peneliti lain melaporkan pembuatan bioetanol generasi ketiga telah dilakukan pada skala industri percobaan^(44,45).

Gambar 3. Perkembangan Jumlah Jurnal dan Paten dari Riset Bioetanol⁽⁴⁸⁾.

Gambar 4. Perkembangan jumlah paten (% dari total paten terkait produksi etanol)⁽⁴⁸⁾.

Bioetanol Generasi ke Empat atau *Advanced Biofuel*.

Meskipun bahan baku tersedia dalam jumlah besar, dua tantangan besar dalam proses pemanfaatan bahan lignosellulosa untuk pembuatan etanol yaitu a) proses pengolahan awal yang membutuhkan bahan kimia dan energi yang besar, serta b). limbah lignin dan bahan kimia berjumlah besar. Oleh karena itu dalam beberapa tahun terakhir muncul berbagai penelitian untuk mengatasi hal-hal tersebut yang akan sangat

menentukan tingkat ekonomi produk yang dihasilkan. Etanol yang dihasilkan dari proses baru ini, ada yang dinyatakan sebagai bioetanol G4⁽⁴⁹⁾, tetapi ada pula yang menyebutkan sebagai 'Etanol Lanjut' (*advanced biofuel*)⁽⁵⁴⁾.

Salah satu contoh bioetanol G4 atau 'Etanol Lanjut' adalah bioetanol yang dihasilkan melalui biomasa yang telah mengalami modifikasi genetika (GMO), dimana didalam matrix biomasa terdapat enzim yang akan membantu penghancuran matrix biomasa itu sendiri (autohydrolysis), sehingga akan mempermudah proses *pretreatment*. Brazilia mengembangkan tanaman tebu yang telah mengalami modifikasi genetika, sehingga dalam batang tebu menghasilkan suatu enzim yang mampu melakukan autohydrolysis⁽⁴⁹⁾.

Penggunaan, Produksi dan Riset Bioetanol di Indonesia.

Pemerintah melalui PP 32/2008 merencanakan penggunaan bioetanol untuk campuran BBM, dengan mewajibkan penggunaan (Minimum) Bioetanol sebagai bahan bakar dinaikkan secara bertahap sejak tahun 2008 seperti pada Tabel 4.

Tabel 4. Rencana Penggunaan Etanol dalam Campuran Biopremium⁽¹³⁾.

	2010	2015	2020	2025
Transpor, PSO	3 %	5 %	10 %	15 %
Transpor Non PSO	7	10	12	15
Industri	7	10	12	15

(PSO : public service obligation)

Bila penggunaan BBM (Premium) pada tahun 2013 sebanyak 29,26 juta kiloliter (kL)⁽⁵⁰⁾, dan bila dianggap rata penggunaan 3 % etanol dalam biopremium, maka diperlukan 877.000 kL etanol. Bila penggunaan etanol dalam BBM menjadi 10 % pertahun (pada 2020), dan asumsi penggunaan premium meningkat hanya 5 % pertahun, maka kebutuhan etanol pada 2020 adalah sekitar 5,27 jutakL.

Pada tahun 2014, kapasitas produksi industri bioetanol untuk bahan bakar di Indonesia 77.000 kL/tahun. Salah satu produsen besar adalah PTPN X dengan kapasitas 30.000 kL/tahun bioteanol (minimum) 99,5 % (fuel grade), yang akan meningkatkan kapasitas produksi dalam negeri⁽⁵¹⁾. Bila dibandingkan dengan kebutuhan etanol untuk pencampuran premium sebesar prediksi diatas, maka kapasitas industri didalam negeri ini masih belum cukup.

Perbedaan antara kebutuhan dan kapasitas produksi ini memperlihatkan potensi pasar yang masih terbuka. Ubi kayu dan molase tebu masih menjadi bahan baku andalan bagi industri bioetanol dalam negeri⁽²⁰⁾, sedangkan biomasa non pangan belum ada yang menggunakan. Hal ini memberi kesempatan pada

lembaga riset untuk memunculkan teknologi pembuatan bioetanol yang menggunakan bahan non pangan untuk diangkat menjadi industri Etanol Selulosa pertama di Indonesia.

Tantangan Riset Bioetanol untuk Mendukung Program Bioetanol Nasional.

Kajian ini memperlihatkan bahwa banyak penelitian pembuatan bioetanol G1 dan G2 yang dilakukan oleh berbagai pihak di Indonesia, dan sedikit penelitian terkait G3. Bahan baku yang telah diteliti untuk dijadikan bioetanol, selain ubi kayu dan molase tebu, adalah talas, nira aren, tandan kosong kelapa sawit, bagase tebu, daun/batang sorgum, papaya, kulit jeruk manis^(21-23, 27-31). Hampir semua penelitian tersebut hanya sampai skala kecil/laboratorium, dan satu kegiatan yang menggunakan tandan kosong kelapa sawit dilakukan sampai skala pilot⁽²⁷⁾.

Memperhatikan bahwa kebutuhan etanol untuk bahan bakar dalam jumlah besar yaitu skala ratusan ribu kiloliter per tahun, serta proses yang dipakai harus berdampak sekecil mungkin pada lingkungan, maka tantangan yang dihadapi oleh pelaku riset dalam pengembangan teknologi pembuatan bioetanol adalah :

- a) Bahan baku yang dipergunakan tersedia dalam jumlah yang cukup dan berkesinambungan. Bahan yang sulit untuk dikumpulkan, atau bahan yang tersedia hanya dalam jumlah terbatas, akan sulit untuk dipakai sebagai bahan baku industri skala besar. Bila bahan baku harus ditanam, atau diproduksi khusus, maka pertimbangan biaya penyediaan lahan pertanian dan biaya penyediaan bahan baku akan menjadi penting. Oleh karena itu, kajian terkait ketersediaan bahan baku merupakan area penelitian untuk berbagai pelaku riset bioetanol di berbagai daerah.
- b) Karena tujuan adalah menghasilkan bahan sumber energi, maka proses harus sedemikian rupa dimana neraca energi harus positif, dalam arti energi input harus jauh lebih kecil dari energi output. Oleh karena itu, dalam proses pembuatan bioetanol, jumlah energi yang digunakan menjadi faktor penting yang perlu diperhatikan dalam penelitian agar proses bisa ekonomis.
- c) Proses sedemikian rupa sehingga menghasilkan bioetanol dengan harga yang memungkinkan digunakan sebagai bahan pencampur BBM. Oleh karena itu kajian terkait teknoekonomi proses pembuatan etanol, dari berbagai bahan baku yang diteliti, menjadi tantangan bagi semua lembaga riset yang melakukan penelitian bioetanol. Tidak akan ada gunanya kalau penelitian hanya menghasilkan teknologi yang bisa menghasilkan bioetanol dari bahan baku tertentu, akan tetapi secara ekonomi tidak mungkin digunakan untuk berproduksi pada skala industri.

- d) Proses harus tidak menghasilkan limbah atau walaupun menghasilkan limbah, maka limbah harus dapat diubah menjadi produk samping. 'Proses bersih' ini akan mengurangi beban lingkungan dan sekaligus meningkatkan nilai ekonomi dari teknologi yang digunakan. Oleh karena itu, tantangan dalam penelitian adalah tidak hanya ditujukan untuk menghasilkan etanol secara ekonomis, tetapi juga untuk mengolah atau memanfaatkan limbah, bila proses menghasilkan limbah. Sebagai contoh, bila lignin yang berkisar antara 15-25 % dari masa bahan baku tidak bisa dimanfaatkan, berarti jumlah bahan baku yang akan menjadi limbah sangat signifikan. Oleh karena itu, penelitian yang diarahkan untuk produksi bioetanol G2, tanpa memperhatikan penanganan limbah, pasti akan menimbulkan masalah lingkungan yang akan membuat produksi bioetanol skala besar sulit direalisasikan.
- e) Tantangan dalam pembuatan bioetanol G1 adalah persaingan untuk mendapatkan bahan baku, karena bahan yang dipakai juga digunakan untuk pangan atau lainnya. Disamping itu dikhawatirkan produksi bioetanol ini akan mendorong terjadi kompetisi penggunaan lahan pertanian antara lahan untuk komoditi pangan dan untuk sumber energi, dan akan meningkatkan penggunaan pupuk, yang pada akhirnya menyebabkan harga pangan akan naik^(1,2). Tetapi dilain pihak, peningkatan penggunaan bahan baku pangan untuk bahan energi akan mendorong dan memberikan lapangan pekerjaan bagi petani ubi kayu, jagung dan petani tebu di Indonesia. Kajian akan hal ini merupakan tantangan penelitian bagi lembaga penelitian dalam bidang energi terbarukan dan pertanian.
- f) Memperhatikan bahwa di Indonesia terdapat banyak sekali jenis biomassa lokal yang bisa digunakan untuk bahan baku bioetanol, dan bahan tersebut seperti eceng gondok, limbah pengolahan kelapa sawit, jerami belum banyak ditelaah secara dalam. Oleh karena itu kajian dasar untuk mendapatkan *fundamental understanding* terkait mekanisme *pretreatment* dan hubungan antara struktur biomassa dan proses hidrolisis enzimatis, termasuk pengaruh inhibitor dalam proses hidrolisis dan fermentasi masih terbuka.
- g). Sebagai Negara beriklim tropis, maka mikroalga merupakan bahan baku yang potensial untuk digunakan untuk produksi bioetanol G3 di Indonesia. Tantangan yang dihadapi adalah teknologi terutama dalam pemilihan jenis yang sesuai, pembudidayaan, pemanenan yang efisien dan efektif, dalam arti pemisahan bahan dari air. Proses pemisahan biomassa dari air ini meskipun pada skala kecil kelihatan sederhana, akan tetapi pada skala besar akan membutuhkan energi tinggi, sehingga pencarian proses yang input-output energi

yang positif, menjadi tantangan besar bagi lembaga litbang di dalam negeri.

KESIMPULAN

Kajian ini memperlihatkan bahwa Indonesia mempunyai potensi bahan baku dan pasar etanol yang besar. Pemerintah telah mencanangkan untuk meningkatkan penggunaan etanol sebagai campuran bahan bakar, sedangkan produksi bioetanol di Indonesia sampai saat ini masih menggunakan bahan pangan seperti ubi kayu dan molase tebu, yang berkompetisi dengan penggunaan untuk hal lain. Memperhatikan perkembangan ketersediaan dan penggunaan bahan pangan ini, maka pemanfaatan bahan non pangan untuk produksi bioetanol di dalam negeri menjadi sangat perlu untuk segera dilakukan. Oleh karena itu, teknologi yang sesuai untuk memanfaatkan biomassa non pangan menjadi penting.

Berbagai alur proses telah dicoba oleh berbagai lembaga litbang dan industri di berbagai Negara, tetapi penggunaan biomassa yang tersedia di Indonesia seperti limbah pengolahan kelapa sawit, jerami, limbah hasil pertanian seperti limbah dari palawija masih memerlukan penelaahan baik ketersediaan maupun proses yang sesuai untuk diterapkan didalam negeri.

Beberapa lembaga penelitian dan perguruan tinggi di dalam negeri telah melakukan penelitian pembuatan etanol generasi pertama, kedua, ataupun ketiga akan tetapi sebagian besar penelitian ini berhenti pada skala kecil. Penelaahan atas ketersediaan bahan bila akan digunakan pada skala industri dan kajian teknoekonominya masih harus dilakukan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih pada Bpk Tupan dari PDII-LIPI atas bantuannya dalam melakukan penelusuran berbagai referensi untuk kajian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. B. Stefan, H. Schutz, M. O'Brien, L. Kauppi, R.W. Howarth, dan J. McNeely., *Towards Sustainable Production and Use of Resources: Assessing Biofuels*, United Nation Environmental Program (UNEP) Report, section 3, 2009.
2. E. Anselm (Editor), *Sustainable Production of Second Generation Biofuels : Potential and Perspectives in Major Economies and Developing Countries*, OECD and International Energy Agency (IEA), Information Paper, OECD-France, 2012.
3. REN21, *Renewables 2014 : Global Status Report*, Renewable Energy Policy Network 21, 2014, hal 15-16.

4. Anonim, 2008, *Ethanol 2020 : Global Market Survey, Next -Generation Trends, and Forecasts*, Published by Emerging Markets Online, Houston, TA, USA. www.emerging-markets.com, akses 11 Des 2013.
5. F. Montila, 2014, Biofuels : Economic point, <http://www.economicpoint.com/biofuels>, akses 12 Agustus, 2014.
6. Anonim, *Comprehensive Cellulosic Ethanol Report : A Detail Report on Cellulosic Ethanol*, Biozio.Com, Anugraha Buildings, Chennai, Taminaldu, India, 2010, hal. 10-19, dan hal 21-24.
7. G. Dragone, B. Fernandes, A.A. Vicente, dan J.A. Teixeira, Third generation biofuels from microalgae, Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre of Biological Engineering, University of Minho, Braga, Portugal, 2010.
8. K. Ritslaid, A. Kuut, dan J. Olt, 2011, State of the art in bioethanol production, A paper by Estonian Aviation Academy, Tartu, Estonia, www.agronomy.emu.ee/vol08Spec1/p08s127.pdf, akses Des 2012.
9. R. Smigins, Biofuel for internal combustion engines, Latvia University of Agriculture, at Green and Safe Road Transport in Local Communities : Erasmus Intensive Program, 2013.
10. Peraturan Presiden No5 Tahun 2006, tentang Bauran Energi Nasional.
11. Instruksi Presiden No. 1 Tahun 2006, tentang Penyediaan dan Pemanfaatan Bahan Bakar Nabati (BBN/biofuel) Sebagai Bahan Bakar Lain.
12. Ditjen Energi Baru dan Terbarukan-ESDM, Development of new and renewable energy and energy conservation in Indonesia, Makalah pada Global Workshop on Clean Energy Development, Washington DC, 2012, 3-8 Desember.
13. Anonim, 2011, Ethanol history—from alcohol to car fuel, www.ethanolhistory.com, akses 11 Des 2012.
14. N. Eriksen, 2008, 3rd Generation Biofuels, Starch & Biofuel DK, Novozymes A/S, http://www.atv.dk/admin/fckeditor/editor/filemanager/connectors/php/userfiles/file/pdf/enery_nina_eriksen.pdf, akses Januari 2013.
15. P. Sementa, B.M. Vaglieco dan F. Catapano, Thermodynamic and optical characterizations of a high performance GDI engine operating in homogeneous and stratified charge mixture conditions fuelled with gasoline and bio-ethanol, *Fuel*, 96, June, hal. 204-219 (2012).
16. D. Turner, H. Xu, R.F. Cracknell, V. Natarajan dan X. Chen, Combustion Performance of bio-ethanol at various blend ratios in a gasoline direct injection engine, *Fuel*, Vol 90, Issue 5, May, pp 1999-2006, (2011).
17. F. Catapano, P. Sementa dan B.M. Vaglieco, Optical Characterization of bio-ethanol injection and combustion in a small DISI engine for two wheels vehicles, *Fuel*, Vol 106, hal. 651-666, (2013).
18. M.K. Balki, C. Sayin, dan M. Canakci, The effect of different alcohol fuels on the performance, emission and combustion characteristics of a gasoline engine, *Fuel*, Vol 115, January, hal. 901-906, (2014).
19. J.V. Gerpen, 2010, Forget generational biofuels, Biodiesel Education Program at University of Idaho. <http://opal.cals.uidaho.edu/biodiesel/forum.php?itemid=12,18> oktober, akses, Mei 2014.
20. S. Aiman, M. Simamora dan S. Hendarana, Program on developing, promoting and utilization of renewable energy in Indonesia, LIPI Report for APCTT – UNESCAP in Program on 'Supporting the Development of Institutional Cooperation Mechanisms to Promote Renewable Energy', Jakarta, 23 November 2009.
21. E. Hermiati, D. Mangunwidjaja, T.C. Sunarti, O. Suparno, dan B. Prasetya, Pemanfaatan biomasa lignoselulosa ampas tebu untuk produksi bioetanol, *Jurnal Litbang Pertanian*, 29(4), hal. 121-130, (2010).
22. A. Mustafa, *Pemanfaatan Pati Garut, (Maranta Arundinaceae) sebagai Bahan Baku Pembuatan Bioetanol dengan Fermentasi oleh Saccharomyces Cereviceae*, Tugas Akhir, D3-Teknik Kimia, Fak Teknik, UNDIP, 2012.
23. A. Setiasih, *Pemanfaatan Talas (calocasia esculenta L.schott) sebagai Bahan Baku Pembuatan Bioetanol*, Tugas Akhir, D3-Teknik Kimia, Fak Teknik-UNDIP, 2011.
24. Y. Zheng, P. Zhongli, dan R. Zhang, Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production, *Int J Agric & Biol Eng*, September, Vol 2, No.3, 2009, pp 51-68.
25. F. Merina, Y. Trihadiningrum, Produksi bioetanol dari eceng gondok (*Eichornia crassipes*) dengan *Zymomonas mobilis* dan *Saccharomyces cerevisiae*, prosiding Seminar Nasional Manajemen Teknologi XIII, Program Studi MMT-ITS, Surabaya, Feb 2011.
26. I G. Wiratmaja, I.G.B.W. Kusuma, I.N.S. Winaya, Pembuatan etanol generasi kedua dengan memanfaatkan limbah rumput laut *Euchema Cottonii* sebagai bahan baku, *Jurnal Ilmiah Teknik Mesin Cakra*, Universitas Udayana, Vol 5, No 1. April, hal 75-84, (2011).

27. H. Abimanyu, Penelitian Konversi Energi (Prioritas Nasional 8)-Pengembangan *Pilot Plant Bioetanol* Berbasis Lignoselulosa sebagai Bahan Bakar Nabati, Laporan Kemajuan Riset Puslit Kimia LIPI, Tahun 2012.
28. R. Maryana, D. Ma'rifatun, A. Wheni, K.W. Satriyo, W.A. Rizal, Alkaline pretreatment on sugarcane bagasse for bioethanol production, *Energy Procedia*, 47, hal 250-254, (2014).
29. F.R. Dehani, B.D. Argo, R. Yulianingsih, Pemanfaatan iradiasi gelombang mikro untuk memaksimalkan proses preteratment degradasi lignin jerami padi pada produksi bioetanol, *Jurnal Bioproses Komoditas Tropis*, Unibraw, Vol 1, No 1, April, hal 13-20, (2013).
30. H. Hidayat dan H.M. Ika, Produksi xilosa dari jerami padi oleh enzim xilanase, Lab. Teknologi Biokimia, Jurusan Teknik Kimia, ITS, 2010.
31. F.H. Poetranto, *Limbah Kulit Jeruk Manis sebagai Bahan Baku Pembuatan Bioetanol*, Skripsi, PS Teknik Lingkungan, Fak Teknil Sipil dan Perencanaan-Universitas Pembangunan Nasional "Veteran"-Jatim, Surabaya, 2012.
32. J. Littlewood, L. Wang, C. Turnbull dan R.J. Murphy, Techno-economic potential of bioethanol from bamboo in China, *Biotechnology for Biofuels*, 6:173, hal 1-13, (2013).
33. C. Joshi, 2014, Second Generation Biofuels: Bioethanol, <http://biofueluptodate.com/second-generation-biofuels-bioethanol/> akses 18 Agustus 2014.
34. D.G. Rowe, 2008, Boosting Cellulosic Biofuels :A catalytic process could improve thermochemical routes to ethanol, NREL dan Dow Chemical, <http://www.technologyreview.com/news/410518/boosting-cellulosic-biofuels/>. akses Juni 2013.
35. S. Aiman dan J.F. Stubington, The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates, *Biomass and Bioenergy*, Vol 5, No2, (1993).
36. J.F. Stubington dan S. Aiman, The pyrolysis kinetics of bagasse at high heating rates, *Energy and Fuels*, Vol 8, (1994).
37. C. Joshi, 2014, Cellulosic ethanol from municipal solid waste, 9 Agustus, <http://biofueluptodate.com/cellulosic-ethanol-municipal-solid-waste/> akses 9 September 2014.
38. C. Joshi, 2014, Bioethanol from waste biomass: Ineos Bio, 15 Agustus, <http://biofueluptodate.com/bioethanol-waste-biomass-ineos-bio/>, akses 15 September 2014
39. A. Carlos, C. Oscar, J. Sanchez, Review : Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities, *Bioresource Technology*, 98, hal. 2415-2457, (2007).
40. G.M. Walker, *Bioethanol : Science and Technology of Fuel Alcohol*, Ventus Publishing Aps, 2010, hal. 31-55.
41. T.A. Hsu, " Pretreatment of biomass". Dalam : Wyman C E (Editor). *Handbook on Bioethanol, Production and Utilization*. Washington, DC: Taylor & Francis, 1996, hal. 179 - 212.
42. B. Yang, C.E. Wyman, Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol, *Biofuels Bioprod Bioref*, 2, hal. 26 - 40, (2008).
43. C.M. Drapcho, N.P. Nhuan, T.H. Walker, *Ethanol Production. Biofuels Engineering Process Technology*, New York, McGraw-Hill, 2008, hal. 158 - 174.
44. S.S. Oncel, Microalgae for macroenergy world, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 26, hal. 241-264, (2013).
45. L. Brennan, P. Owende, Biofuels from microalgae- A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, hal. 557-577, (2010).
46. P. Schlagermann, Composition of algal oil and its potential as Biofuel, *J of Combustion*, January, hal. 1-12, (2012).
47. C. Joshi, 2014, Ethanol production from algae: Algenol, 8 Agustus, <http://biofueluptodate.com/ethanol-production-from-algae-algenol/>, akses 15 September 2014.
48. CAS 2010, China takes leads in the commercialization of bioethanol, CAS - chemistry research report, www.cas.org. akses, 9 Agustus 2014,
49. Anonim, 2009, Bioethanol in Brazil : Sugacane bioethanol - Our strategy in four generations, (akses 30 mei 2012.
50. Antara News, 2014, Konsumsi Solar Subsidi Lampau Kuota 2014, <http://www.antaranews.com/berita/418832/konsumsi-solar-subsidi-lampau-kuota-2014>. akses 9 Agustus 2014.
51. N. Martinus, 2014, PTPN X Ekspor Perdana Bioetanol ke Filipina, www.jaringnews.com/ekonomi/umum/63999/.... akses 20 Agustus 2014.