

PEMBUATAN BIOETANOL DARI LIMBAH KULIT SINGKONG MELALUI PROSES HIDROLISA ASAM DAN ENZIMATIS

Nopita Hikmiyati dan Noviea Sandrie Yanie

Jurusan Teknik Kimia, Fak. Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Abstrak

Dewasa ini masalah keterbatasan Bahan Bakar Minyak (BBM) di dunia terjadi karena bahan baku yang berasal dari fosil sudah mulai habis. Bioetanol merupakan bahan bakar alternatif yang berpotensi menggantikan BBM. Bioetanol adalah etanol hasil proses fermentasi biomassa dengan bantuan mikroorganisme. Bahan baku pembuatan bioetanol adalah bahan bergula, berpati dan berserat. Penelitian ini mencoba membuat bioetanol dari kulit singkong yang merupakan bahan berserat. Selama ini kulit singkong ini hanya masih menjadi limbah atau hanya dimanfaatkan sebagai campuran pakan ternak. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan konsentrasi H_2SO_4 optimum pada proses hidrolisa dan menentukan waktu fermentasi optimum pada proses fermentasi. Proses pembuatan bioetanol melalui dua tahap, yaitu hidrolisa asam dan fermentasi. Kulit singkong dihidrolisa dengan menggunakan larutan H_2SO_4 dalam berbagai variabel konsentrasi (0,2; 0,3; 0,4; 0,5 M) pada suhu $120^\circ C$ selama 30 menit. Kemudian larutan hasil hidrolisa difermentasi dengan berbagai variabel waktu (24; 48; 72; 96; 120 jam). Dari hasil penelitian diperoleh konsentrasi larutan H_2SO_4 yang optimum untuk reaksi hidrolisa yaitu 0,3 M dan waktu fermentasi yang optimum pada proses fermentasi adalah 96 jam dimana dihasilkan etanol sebesar 1,95 % v/v dengan densitas 1,052 gr/ml.

Kata kunci : bioetanol, kulit singkong, hidrolisa, fermentasi

Pendahuluan

Dewasa ini masalah keterbatasan Bahan Bakar Minyak (BBM) di dunia terjadi karena bahan baku yang berasal dari fosil sudah mulai habis. Semakin berkurangnya sumber bahan bakar minyak di Indonesia sedangkan laju penggunaannya semakin meningkat mengakibatkan pemerintah harus memangkas subsidi BBM. Selain pemangkasan subsidi BBM, pemerintah juga melakukan langkah-langkah penghematan energi dan mencari sumber-sumber energi baru untuk menggantikan minyak bumi. Karena itu pemerintah mengeluarkan Perpres No. 5 Tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional, dimana pemanfaatan BBN (biofuel) ditargetkan 2% pada tahun 2010 dan 5% pada 2025. Untuk mengurangi konsumsi BBM jenis bensin, dapat dilakukan dengan menambahkan 10% bioetanol atau sering disebut E-10. Bioetanol dapat dengan mudah diproduksi dari bahan bergula, berpati dan berserat. Salah satu bahan berpati yang berpotensi untuk pembuatan etanol yaitu singkong, mengingat singkong dapat tumbuh di lahan kritis, mudah ditanam dan masyarakat telah mengenal dengan baik tanaman singkong ini. Pada tahun 2005 Indonesia mampu menghasilkan singkong sebanyak 19.7 juta ton (sumber: BPS, 2006). Dari produk pengolahan singkong yang begitu besar dihasilkan limbah berupa kulit singkong yang biasanya hanya dibuang atau untuk campuran pakan ternak. Kulit singkong merupakan salah satu sumber bioetanol dari bahan berserat. Kulit singkong bisa berpotensi untuk diproduksi menjadi bioetanol yang digunakan sebagai pengganti bahan bakar minyak. Adapun kulit singkong merupakan limbah dari tanaman singkong yang memiliki kandungan serat yang dapat digunakan sebagai sumber energi. Persentase jumlah limbah kulit bagian luar (berwarna coklat dan kasar) sebesar 0,5-2% dari berat total singkong segar dan limbah kulit bagian dalam (berwarna putih kemerah-merahan dan halus) sebesar 8-15%. Teknologi pembuatan bioetanol dari limbah kulit singkong melalui proses hidrolisa asam dan enzimatis merupakan suatu alternatif dalam rangka mendukung program pemerintah tentang penyediaan bahan bakar non migas yang terbarukan yaitu BBN (bahan bakar nabati) sebagai pengganti bensin, sehingga perlu dilakukan penelitian tentang proses pembuatan bioetanol dari limbah kulit singkong melalui proses hidrolisa asam dan enzimatis yang berkualitas baik dan ramah lingkungan.

Pembuatan bioetanol dari limbah kulit singkong melalui dua tahap yaitu proses hidrolisa asam yang kemudian dilanjutkan dengan proses fermentasi. Proses hidrolisa dilakukan untuk mengubah selulosa dari kulit singkong menjadi glukosa. Hidrolisa dengan asam akan memutuskan ikatan polisakarida dan sekaligus memasukkan elemen H_2O . Fermentasi alkohol merupakan proses pembuatan alkohol dengan memanfaatkan

aktivitas yeast (*Saccharomyces cerevisiae*). Proses fermentasi etanol ini dilakukan secara anaerob, yaitu mengubah glukosa menjadi alkohol tanpa adanya oksigen tetapi dalam pembuatan starter dibutuhkan suasana aerob dimana oksigen diperlukan untuk pembiakan sel.

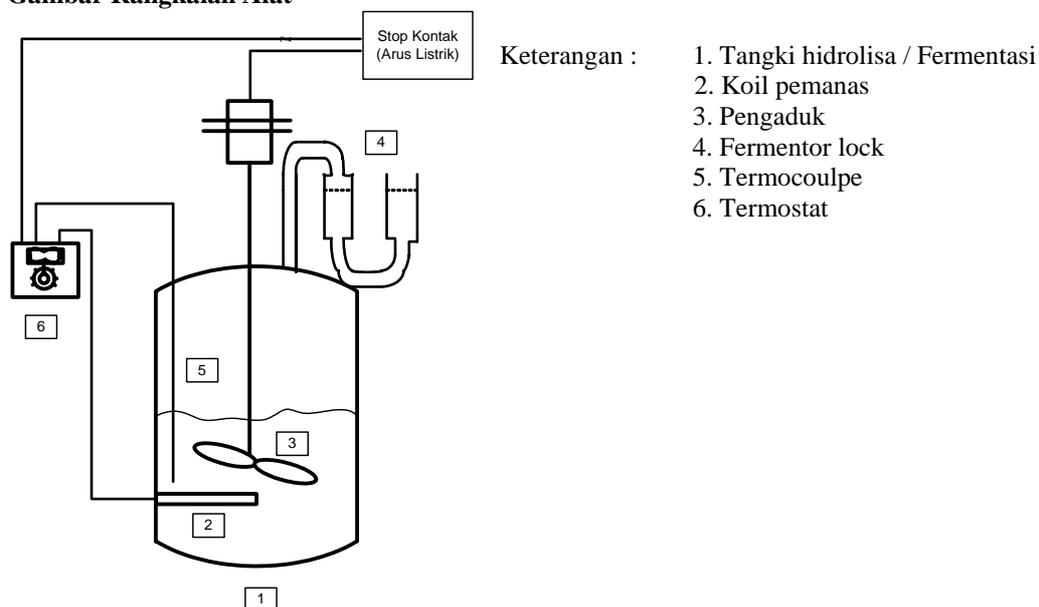
Tujuan penelitian ini secara umum untuk menghasilkan bioetanol dari limbah kulit singkong melalui proses hidrolisa asam dan enzimatis sebagai bahan bakar terbarukan dan ramah lingkungan. Secara khusus penelitian ini bertujuan untuk menentukan variabel konsentrasi asam sulfat optimum pada proses hidrolisa kulit singkong menjadi glukosa dan untuk menentukan variabel lama waktu fermentasi optimum pada proses fermentasi untuk mendapatkan bioetanol dari kulit singkong

Metodologi Penelitian

Bahan dan Alat yang Digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah kulit singkong, H_2SO_4 , KH_2PO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, fermipan, aquadest, NaOH, DNS, KOH. Sedangkan alat yang digunakan adalah tangki hidrolisa yang dilengkapi pengaduk, koil pemanas dan termostat serta tangki fermentasi dengan fermentor lock.

Gambar Rangkaian Alat



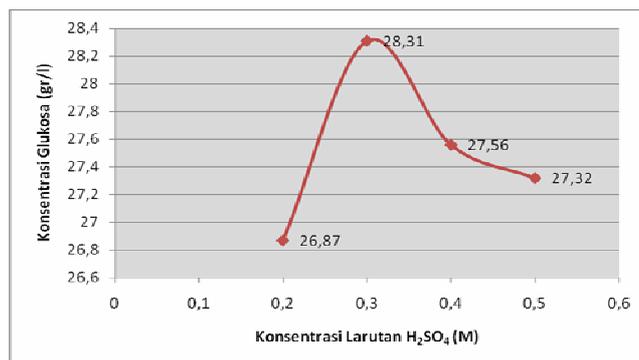
Gambar 1. Rangkaian Alat Hidrolisa/Fermentasi

Prosedur Percobaan

Kulit singkong dicuci bersih, dipotong kecil-kecil, dikeringkan dan dihaluskan seperti tepung. Sebanyak 500gr tepung kulit singkong dihidrolisa dengan 5 liter larutan H_2SO_4 dengan berbagai variabel konsentrasi H_2SO_4 (0,2; 0,3; 0,4; 0,5 M) pada suhu $120^{\circ}C$ selama 30 menit. Kemudian hasil hidrolisa dianalisa kadar glukosanya dengan spektrofotometer. Dari hasil analisa glukosa, konsentrasi asam yang menghasilkan kadar glukosa tertinggi digunakan untuk menghidrolisa tepung kulit singkong, lalu dilanjutkan dengan proses fermentasi cairan hasil hidrolisa menggunakan fermipan (ragi roti) dengan variasi waktu fermentasi yaitu 24; 48; 72; 96; 120 jam. Sebelum dilakukan proses fermentasi, larutan hasil hidrolisa disaring dan diatur pHnya sampai 4,5-5 dan ditambahkan nutrient KH_2PO_4 dan $(NH_4)_2SO_4$ masing-masing sebanyak 3 gr/l. Sebelum proses fermentasi dilakukan inokulasi yeast, fermipan 5 gram dimasukkan dalam larutan hasil hidrolisa sebanyak 5% dari volume total, kemudian diaerasi selama 24 jam. Inokulum ditambahkan ke dalam sisa larutan hidrolisa dan dilakukan proses fermentasi secara anaerob. Pada hasil fermentasi akan terbentuk 3 lapisan yaitu lapisan protein dan etanol-air pada 2 lapisan teratas. Lapisan etanol-air dipisahkan dengan endapannya (protein), kemudian campuran etanol-air dianalisa menggunakan GC (Gas Chromatography) untuk mengetahui kadar etanol (% v/v) yang dihasilkan. Selain itu juga dilakukan uji densitas untuk mengetahui kemurnian.

Hasil dan Pembahasan

Proses hidrolisa dilakukan tiap variabel konsentrasi asam H_2SO_4 (0,2; 0,3; 0,4; 0,5 M). Proses hidrolisa asam dilakukan untuk mengubah selulosa dalam kulit singkong yang berupa serat kasar sebesar 10,5952% (Tabel 3.1) menjadi glukosa. Kadar glukosa (gr/l) yang didapat untuk tiap variabel konsentrasi asam H_2SO_4 (M) dapat dilihat pada gambar di bawah ini :



Gambar 2. Kurva Hubungan Konsentrasi Larutan H₂SO₄ dengan Kadar Glukosa

Dari hasil gambar di atas diketahui bahwa kadar glukosa terbanyak hasil hidrolisa dicapai pada saat konsentrasi larutan H₂SO₄ 0,3 M. Dalam proses hidrolisa gugus H⁺ dari H₂SO₄ akan mengubah gugus serat dari kulit singkong menjadi gugus radikal bebas. Gugus radikal bebas serat yang kemudian akan berikatan dengan gugus OH⁻ dari air dan bereaksi pada suhu 120°C selama 30 menit yang akan menghasilkan glukosa. Pada saat konsentrasi larutan H₂SO₄ 0,2 M kebutuhan H⁺ dari H₂SO₄ belum mencukupi sehingga tidak banyak terbentuk gugus radikal bebas dari serat kulit singkong dan glukosa yang dihasilkan belum maksimal. Namun jika dilakukan penambahan konsentrasi larutan H₂SO₄ terlalu banyak justru glukosa yang dihasilkan semakin menurun. Penambahan konsentrasi larutan H₂SO₄ akan terbentuk lebih banyak gugus radikal bebas serat, tetapi penambahan konsentrasi larutan H₂SO₄ menyebabkan semakin sedikit air dalam komposisi larutan hidrolisa. Sehingga kebutuhan OH⁻ sebagai pengikat radikal bebas serat berkurang dan glukosa yang dihasilkan semakin sedikit. Dengan demikian konsentrasi asam yang paling optimum saat reaksi hidrolisa untuk menghidrolisa serat dari kulit singkong menjadi glukosa yang terbanyak adalah 0,3 M. Semakin tingginya konsentrasi glukosa maka etanol yang akan terbentuk akan semakin besar pula karena bahan yang akan difermentasi menjadi etanol adalah glukosa. Sehingga konsentrasi larutan H₂SO₄ sebesar 0,3 M inilah yang digunakan untuk menghidrolisa kulit singkong sebelum dilakukan tahap selanjutnya yaitu fermentasi dengan variabel lama waktu fermentasi.

Kadar glukosa yang dihasilkan dari proses hidrolisa larutan H₂SO₄ tidak terlalu banyak, karena kandungan serat yang terdapat dalam kulit singkong hanya sebesar 10,5952 % berat kering (Tabel 1) sehingga serat yang dapat diubah menjadi glukosa pun juga sedikit.

Tabel 1. Komposisi Kulit Singkong

Komponen	(% BK)
Air	67,7438
Abu	1,8629
Lemak Kasar	1,4430
Serat Kasar	10,5952
Protein Kasar	6,0360

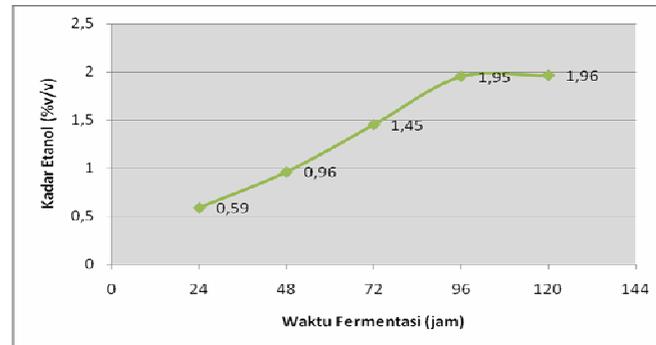
(Sumber : Laboratorium Fakultas Peternakan, Universitas Diponegoro, 2008)

Proses Fementasi dilakukan tiap variabel waktu fermentasi yaitu 24; 48; 72; 96; 120 jam. Setelah proses fermentasi selesai akan terjadi kenaikan volume dalam fermentor karena akan terbentuk 3 lapisan yaitu protein pada lapisan terbawah lalu etanol dan air pada 2 lapisan teratas. Semakin lama waktu fermentasi terdapat kecenderungan pertambahan volume hasil fermentasi. Hasil fermentasi lebih lengkap telah ditabelkan seperti di bawah ini :

Tabel 2. Hasil Proses Fermentasi Pada Berbagai Variabel Waktu

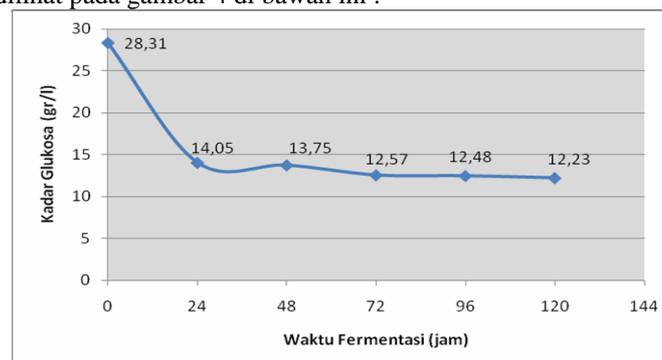
Waktu fermentasi (jam)	Kadar glukosa setelah fermentasi (gr/l)	Volume larutan (ml)		Densitas larutan (gr/ml)		Kadar Etanol (% v/v)	pH	
		sebelum	setelah	sebelum	setelah		sebelum	setelah
24	14,05	5250	5240	1,05455	1,05105	0,59	5	7
48	13,75	5250	5440	1,05455	1,05091	0,96	5	6
72	12,57	5250	5470	1,05455	1,05053	1,45	5	7
96	12,48	5250	5520	1,05455	1,0502	1,95	5	6
120	12,23	5250	5530	1,05455	1,0501	1,96	5	6

Untuk mengetahui kadar kemurnian dari lapisan etanol air ini maka dilakukan uji kadar etanol pada tiap variabel waktu fermentasi menggunakan GC (Gas Chromatography). Berdasarkan hasil analisa GC tersebut didapat bahwa semakin lama variabel waktu fermentasi, kadar etanol (% v/v) yang terkandung juga semakin besar dan cenderung konstan pada variabel waktu fermentasi 96 dan 120 jam. Hal ini terlihat pada gambar 4 di bawah ini :



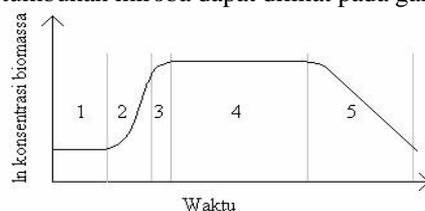
Gambar 3. Kurva Pengaruh Waktu Fermentasi Terhadap Etanol yang Dihasilkan

Etanol yang didapat dari hasil uji GC memiliki kadar etanol yang semakin besar dengan bertambahnya waktu fermentasi. Hal ini juga berhubungan dengan jumlah pengurangan glukosa (reducing sugar) pada tiap waktu fermentasi. Dari hasil penelitian didapat bahwa semakin lama waktu fermentasi, jumlah pengurangan glukosa (reducing sugar) juga semakin besar. Hal ini dikarenakan pada proses fermentasi terjadi pengurangan glukosa sebagai substrat. Glukosa digunakan sebagai makanan untuk pertumbuhan mikroba dan pembentukan etanol sebagai produk fermentasi. Semakin besar jumlah pengurangan glukosa maka etanol yang terbentuk pun semakin banyak, sehingga kadar (% v/v) dari etanol pun semakin besar. Hasil reducing sugar untuk tiap variabel waktu fermentasi dapat dilihat pada gambar 4 di bawah ini :



Gambar 4. Kurva Pengaruh Waktu Fermentasi Terhadap Pengurangan Kadar Glukosa

Berdasarkan kadar % v/v dari etanol dan reducing sugar pada gambar 3 dan 4 di atas dapat dijelaskan bahwa pada saat 96 jam mikroba (*Saccharomyces cerevisiae*) memiliki aktivitas paling besar atau berada pada logarithmic phase. Logarithmic phase merupakan fase untuk pembentukan produk etanol yang terbesar. Kemudian setelah 96 jam mikroba akan mengalami stationary phase, dimana jumlah mikroba yang tumbuh sama banyaknya dengan mikroba yang mati sehingga tidak ada penambahan jumlah mikroba yang akan mengubah substrat menjadi etanol sehingga etanol yang terbentuk cenderung konstan. Setelah mikroba mengalami stationary phase maka akan berlanjut menjadi death phase / fase kematian. Hal ini sesuai dengan kurva pertumbuhan mikroba (gambar 6). Pada saat 24; 48 dan 72 jam etanol yang dihasilkan belum optimal karena yeast *Saccharomyces cerevisiae* berada pada tahap lag phase dan exponential phase. Tahap lag phase merupakan tahap adaptasi mikroba terhadap lingkungan dan exponential phase adalah tahap dimana mikroba mulai melakukan pertumbuhan. Dengan demikian aktivitas untuk pembentukan produk etanol belum optimal. Kurva tahap pertumbuhan mikroba dapat dilihat pada gambar 5 di bawah ini :



- Keterangan :
1. Lag phase
 2. Exponential phase
 3. Logarithmic phase
 4. Stationer phase
 5. Death phase

Gambar 5. Kurva Pertumbuhan Mikroba

Penutup

Kesimpulan :

1. Konsentrasi larutan H₂SO₄ yang paling optimum pada proses hidrolisa adalah 0,3 M dengan kadar glukosa yang dihasilkan sebesar 28,31 gram/liter.
2. Waktu fermentasi optimum dicapai pada saat 96 jam dengan kadar etanol 1,95 % v/v dan densitas sebesar 1,052 gr/ml.

Saran :

Untuk penelitian selanjutnya, disarankan mencoba bervariasi variabel berubah yang dapat mempengaruhi proses fermentasi seperti pH, suhu, dan jenis yeast culture agar didapat kadar etanol yang lebih tinggi.

Ucapan Terima Kasih

Puji syukur kehadirat Allah SWT penulis panjatkan atas limpahan rahmat dan hidayah-Nya sehingga tugas penelitian ini dapat terselesaikan dengan baik. Tak lupa penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Ir. Hantoro Satriadi, MT dan Ibu Silviana, ST, MT selaku dosen pembimbing, Dinas Pendidikan Nasional Jawa Tengah selaku pemberi dana dan semua pihak yang telah membantunya terselesaikannya penelitian ini yang tidak dapat kami sebutkan satu-persatu.

Daftar Pustaka

- Dhewanto, Wawan, (21 September 2007), "*Bioetanol dan Swasembada Energi*", Harian Bisnis Indonesia, Jakarta
- Khudori, (18 September 2007), "*Masa Depan Bahan Bakar Nabati*", Harian Pikiran Rakyat, Jakarta.
- Prihandana, Rama., dkk., (2007), "*Bioetanol Ubi Kayu, Bahan Bakar Masa Depan*", Agromedia Pustaka, Jakarta
- Agu, R.,C., Amadife, A., E., Ude, C., M., Onyia, A.,(1997), "*Combined Heat Treatment and Acid Hydrolysis of Cassava Grate Waste (CWG) Biomass for Ethanol Production*", Vol. 17, Elsevier Science Ltd, Britain, pp. 91-96
- Soedarmadji, (2002), "*Diktat Kuliah Mikrobiologi*", Jurusan Teknik Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang, Hal 1-18
- Widodo, (24 Agustus 2006), "*Perspektif Pengembangan Biofuel di Indonesia*", Indeni, Jakarta
- Yuliadinasir, Rachmad, (12 Maret 2008), "*Bahan bakar nabati dan Kebijakan Energi Nasional*", Jakarta