

PENGARUH WAKTU FERMENTASI DAN EFEKTIVITAS ADSORBEN DALAM PEMBUATAN BIOETANOL FUEL GRADE DARI LIMBAH POD KAKAO (THEOBROMA CACAO)

A. Rachman Fauzi, Didik Haryadi, Slamet Priyanto *)

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

Abstrak

Kelangkaan bahan bakar minyak secara global perlu menggunakan biofuel sebagai bahan bakar alternatif.Salah satu biofuel tersebut adalah bioetanol. Bioetanol adalah etanol yang dihasilkan dari fermentasi gula. Umumnya bioetanol terbuat dari tanaman bergula seperti tebu dan sorgum manis. Padahal tanaman tersebut mempunyai nilai guna sebagai bahan pangan. Hal tersebut dapat menyebabkan harga pangan merambat naik seiringtingginya minat pabrik dan produsen bahan bakar nabati untuk mengolah bahan tersebut menjadi bioetanol. Kakao merupakan komoditas perkebunan yang peranannya cukup penting bagi perekonomian nasional. Komponen limbah pod kakao yang paling besar adalah pod kakao yaitu 75%. Pod kakao tersebut mempunyai serat kasar yang terdiri dari 27,8278 % lignin, 22,8521 % selulosa, dan 11,9482 % hemiselulosa. Kandungan selulosa dan hemiselulosa pada pod kakao dapat diolah lebih lanjut menjadi bioetanol dengan cara hidrolisis, fermentasi, distilasi dan adsorbsi (pemurnian). Untuk pemurnian bioetanol digunakan metode adsorbsi, untuk memisahkan air dari senyawa etanol.

Penelitian dilakukan menggunakan metode eksperimental dan dilakukan di laboratorium teknik kimia Universitas Diponegoro. Tahapan penelitian yaitu persiapan bahan, hidrolisis, fermentasi, distilasi, adsorbsi,dan analisis hasil. Variabel berubah pada percobaan yaitu waktu fermentasi (144; 168; 192; 216) jam, selain itu jenis adsorben pada saat distilasi yaitu molecular sieve 3A, silica gel dan campuran antara molecular sieve 3A dan silica gel. Variabel tetap yaitu pada tahap hidrolisis adalah serbuk pod kakao 100 gram, H₂SO₄ 2N, Aquadest Iliter, waktu hidrolisis 4 jam, suhu hidrolisis 100°C. Pada tahap fermentasi yaitu S. Cerevisiae 0,23%w, kadar gula 18%, Urea 0,5%w, NPK 0,06%w, pH 5. Pada tahap distilasi yaitu temperatur 85°C, volume 600ml, waktu distilasi 1,5 jam dan pada tahap dehidrasi yaitu berat adsorben 90gram, Temperatur 78°C. Respon yang diamati yaitu kadar etanol yang dihasilkan terhadap waktu fermentasi dan kemampuan molecular sieve 3A atau silica gel dalam memurnikan etanol.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu fermentasi pod kakao yang paling baik yaitu pada 192 jam. Molecular sieve 3A merupakan adsorbent yang lebih baik daripada silica gel maupun campuran molecular sieve 3A + silica gel. Etanol fuel grade diperoleh dengan proses adsorbsi dari kadar etanol 95,87% menjadi 99,16% menggunakan molecular sieve 3A.

Kata Kunci: Pod Kakao, Bioetanol, Adsorbsi

Abstract

The scarcity of fuel oil globally will need to use biofuels as a alternative fuel. One of it is bioethanol. Bioethanol is ethanol produced from sugar fermentation. Generally bioethanol made from crops like sugar cane and sweet sorghum. Though the plant has a use value as food. This can cause food prices creeping up highly interest in plants and biofuel producers to process the material into bioethanol. Cocoa plantation commodities whose role is quite important to the national economy. Components of the cocoa pod waste is the largest cocoa pod which is 75%. The cocoa pod has a coarse fiber which consists of 27,8278 % lignin, 22,852 % cellulose, and 11,9482

¹⁷⁹

% hemicellulose. The content of cellulose and hemicellulose in the cocoa pod can be further processed into bioethanol by hydrolysis, fermentation, distillation and adsorption (purification). Method for the purification of bioethanol used adsorption, to separate water from ethanol compound.

The study was conducted using experimental methods and performed in the laboratory of chemical engineering, University of Diponegoro. Phases of the study are preparation materials, hydrolysis, fermentation, distillation, adsorption, and analysis of results. Variables change at the time of fermentation experiments (144: 168: 192: 216) hours, but it's kind of adsorbent during the distillation of molecular sieve 3A, silica gel and a mixture of molecular sieve 3A and silica gel. Variables fixed at the stage of hydrolysis is 100 grams of cocoa pod powder, 2N H2SO4, 1 liter distilled water, 4 hours of hydrolysis time, hydrolysis temperature 100OC. Variables fermentation stage are 0.23% w S. cerevisiae, 18% glucose, 0.5% w Urea, 0.06% w NPK, pH 5. At this stage of the distillation temperature of 85 °C, the volume of 60 ml, 1.5-hour distillation time and at this stage of dehydration is 90gram weight of adsorbent, temperature 78OC. Responses were observed levels of ethanol that is produced on fermentation time and the ability of molecular sieve 3A or silica gel in ethanol purification.

The result showed that the fermentation of the cocoa pod is the best at 168 hours. Molecular sieve 3A is a better adsorbent than silica gel or molecular sieve 3A + mixture of silica gel. Fuel grade ethanol is obtained by the adsorption of the ethanol content of 95.87% to 99.16% using molecular sieve 3A.

Keywords: Cocoa Pod, Bioethanol, Adsorption

1. Pendahuluan

Kelangkaan yang disertai tingginya harga bahan bakar minyak secara global beberapa tahun terakhir membuat banyak negara di dunia meningkatkan upayanya untuk menggunakan biofuel sebagai bahan bakar alternatif. Biofuel (bahan bakar cair dari pengolahan tumbuhan) yang paling banyak digunakan adalah bioetanol.

Bioetanol adalah etanol yang dihasilkan dari fermentasi glukosa (gula) yang dilanjutkan dengan proses distilasi. Bioetanol umumnya terbuat dari tanaman bergula semisal tebu, sorgum manis, dan bit. Bisa pula dibuat dari tanam-tanaman berpati seperti singkong, ubi, sagu, jagung dan sorgum. Padahal tanaman ini mempunyai nilai guna lain sebagai bahan pangan. Seperti yang kita ketahui, harga bahan pangan ini di pasaran terus merambat naik seiring tingginya minat pabrik dan produsen Bahan Bakar Nabati (BBN) lain untuk mengolah bahan tersebut menjadi bioetanol.

Berdasarkan fakta-fakta yang terdapat di atas, muncul sebuah gagasan dalam memanfaatkan sampah organik yang berasal dari perkebunan yaitu pod kakao untuk diekstrak menjadi sumber energi alternatif yaitu etanol.

Kakao merupakan salah satu komoditas perkebunan yang peranannya cukup penting bagi perekonomian nasional, khususnya sebagai penyedia lapangan kerja, sumber pendapatan dan devisa negara. Komoditas kakao menempati peringkat ketiga ekspor sektor perkebunan dalam menyumbang devisa negara, setelah komoditas karet dan CPO. Pada 2006 ekspor kakao mencapai US\$ 975 juta atau meningkat 24,2% dibanding tahun sebelumnya (Suryani dan Zulfebriansyah, 2005).

Semakin meningkatnya produksi kakao baik karena pertambahan luas areal pertanaman maupun yang disebabkan oleh peningkatan produksi per satuan luas, akan meningkatkan jumlah limbah buah kakao. Komponen limbah buah kakao yang terbesar berasal dari kulit buahnya atau biasa disebut pod kakao, yaitu sebesar 75 % dari total buah (Ashadi, 1988). Jika dilihat dari data produksi buah kakao pada tahun 2006 yang mencapai 779,5 ribu ton, maka limbah pod kakao yang dihasilkan sebesar 584,6 ribu ton. Apabila limbah pod kakao ini tidak ditangani secara serius maka akan menimbulkan masalah lingkungan contohnya bau yang tidak sedap.

Pod kakao merupakan limbah perkebunan kakao yang sangat potensial dan mempunyai nilai produktif yang bisa dikembangkan para petani. Pod kakao merupakan limbah lignoselulosik yang mengandung lignin, selulosa dan hemiselulosa. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Laboratorium Ilmu Makanan Ternak UNDIP (2012) mengenai analisa pod kakao didapatkan data mengenai komposisi buah kakao dan kandungan kimiawi pod kakao. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa pada pod kakao mengandung 27,8278 % lignin, 22,8521 % selulosa, dan 11,9482 % hemiselulosa. Kandungan selulosa dan hemiselulosa pada pod kakao ini yang berpotensi untuk diolah lebih lanjut menjadi etanol dengan proses hidrolisis.

Untuk mengubah pod kakao yang kaya akan selulosa menjadi etanol *fuel grade* dapat dilakukan proses hidrolisis terlebih dahulu dengan penambahan asam, seperti asam sulfat . Selulosa akan terurai menjadi glukosa. Setelah proses hidrolisis dilakukan fermentasi menggunakan *yeast* seperti *S. cerevisiae* untuk mengkonversi glukosa menjadi etanol. Proses distilasi dapat menghasilkan etanol dengan kadar 95% volume, untuk digunakan sebagai bahan bakar (biofuel) perlu lebih dimurnikan lagi hingga mencapai 99% yang lazim

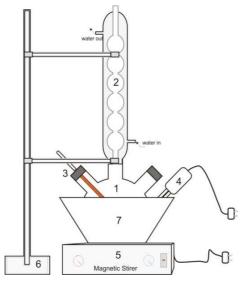
disebut *fuel grade* etanol (FGE). Proses pemurnian dengan prinsip dehidrasi umumnya dilakukan dengan metode *Molecular sieve*, untuk memisahkan air dari senyawa etanol.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Bahan Dan Alat Yang Digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah pod kakao, aquadest, asam sulfat, s.cerevisiae, urea, NPK, NaOH, molecular sieve 3A dan silica gel. Sedangkan alat yang digunakan adalah erlenmeyer, labu leher tiga, pendingin liebig, pendingin balik, heater, kompor listrik, labu destilasi, kolom adsropsi, magnetic stirrer dan thermometer.

Gambar Rangkaian Alat



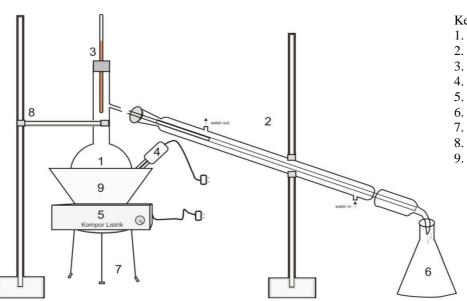
Gambar 1. Rangkaian Alat Hidrolisis

Keterangan gambar 1:

- 1. Labu leher tiga
- 2. Pendingin balik
- 3. Thermometer
- 4. Heater
- 5. Magnetic stirrer
- 6. Statif dan klem
- 7. Waterbath



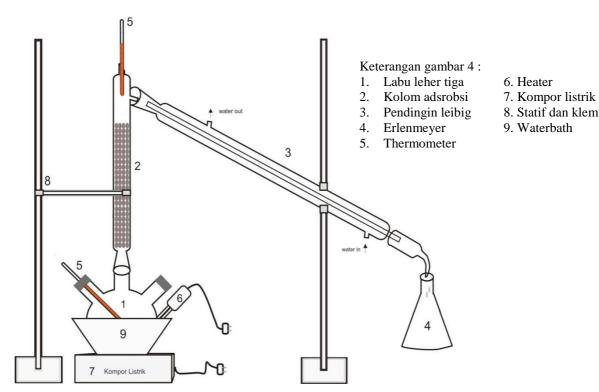
Gambar 2. Fermentor (Erlenmeyer)



Keterangan gambar 3:

- 1. Labu destilasi
- 2. Pendingin leibig
- 3. Thermometer
- 4. Heater
- 5. Kompor listrik
- 6. Erlnmeyer
- 7. Kaki tiga
- 8. Statif dan klem
- 9. Waterbath

Gambar 3. Rangkaian Alat Destilasi



Gambar 4. Rangkaian Alat Dehidrasi

Prosedur Percobaan

1. Persiapan Bahan Baku

Bahan berupa pod kakao dicuci dengan air agar bersih dari kotoran. Kemudian dipotong kecil-kecil lalu dikeringkan dengan cara dijemur dan diangin-anginkan sampai kering. Bahan dibuat kering bertujuan agar lebih awet dan menghilangkan kandungan airnya sehingga diperoleh bahan kering dan dapat disimpan sebagai cadangan bahan baku. Bahan yang telah kering digiling dengan mesin penggiling atau ditumbuk dengan penumbuk sehingga menjadi serbuk halus. Bahan yang telah menjadi sebuk lalu disaring atau diayak dengan ukuran 40 mesh sehingga diperoleh selulosa yang homogen.

2. Hidrolisis Serat Kasar Menjadi Glukosa

Sebanyak seratus gram serbuk bahan (sampel) dicampur dengan 1 L aquadest dan H_2SO_4 2N. Campuran kemudian dipanaskan sambil diaduk dengan kecepatan tinggi pada suhu $100^{\circ}C$. 4 jam kemudian sampel telah berubah didinginkan kemudian disaring menggunakan pompa vacum lalu dilakukan analisa kadar glukosa.

3. Analisa Kadar Glukosa

Dilakukan standarisasi fehling terlebih dahulu dengan cara larutan fehling A dan fehling B masing - masing sebanyak 5 ml dicampur lalu ditambahkan 15 ml larutan glukosa standar dari buret, campuran dipanaskan hingga suhu 60°C, masih dalam suhu tersebut penetesan glukosa dilanjutkan sampai menjadi biru agak keunguan. Setelah itu campuran ditambahkan 2-3 tetes indicator MB dan dititrasi sampai terbentuk endapan merah bata. Catat volume glukosa standart yang dibutuhkan (F).

Ambil 10 ml larutan hasil hidrolisis, dinetralkan dengan NaOH kemudian diambil 5 ml diencerkan sampai 100 lalu diambil 5 ml untuk dianalisis. Analisa dilakukan dengan cara 5 ml sampel ditambah 5 ml larutan fehling A ditambah 5 ml larutan fehling B ditambah 15 ml glukosa standart, kemudian dititrasi pada suhu 60°C sampai terjadi perubahan warna biru agak keunguan lalu ditambahkan 2-3 tetes indikator MB kemudian dilanjutkan kembali titrasi sampai warna merah bata. Titrasi dilakukan sebanyak 3 kali dan Catat kebutuhan volume titran.

4. Proses Fermentasi

Sebelum difermentasi pastikan kadar gula dalam larutan sekitar 15-18%. Itu adalah kadar gula yang disukai bakteri *Saccharomyces* untuk hidup dan bekerja mengurai gula menjadi alkohol. Jika kadar gula lebih tinggi, tambahkan air hingga mencapai kadar yang diinginkan. Bila sebaliknya, tambahkan larutan gula pasir agar mencapai kadar gula maksimum. Sampel dimasukkan dalam toples lalu menambahkan nutrient NPK dan urea menutup rapat toples tanpa adanya aerasi selama kurun waktu sesuai variabel untuk memastikan proses berjalan sesuai variabel, atur ph sekitar 5 pada suhu ± 30oC kemudian tambahkan Saccharomyces cerevisiae dan anaerob dan mencegah kontaminasi. Setelah mencapai waktu sesuai variabel maka dilakukan penyaringan menggunakan

kertas saring dalam keadaan vacum. Meski telah disaring, etanol masih bercampur dengan air dan kontaminan lainnya. Untuk memisahkannya dilakukan proses distilasi.

5. Proses Distilasi

Masukkan campuran air dan etanol hasil fermentasi kedalam labu distilasi. Panaskan campuran air dan etanol hasil fermentasi pada suhu 85 °C. Pada suhu itu etanol lebih dulu menguap dari pada air yang bertitik didih 100 °C. Campuran yang telah dipanaskan akan menguap dan uap tersebut merupakan uap campuran dari etanol dan air. Uap etanol tersebut dialirkan melalui pendingin liebig hingga terjadi kondensasi. Kondensat tersebut kemudian ditampung kedalam erlenmeyer yang dimana etanol yang didapatkan sudah memiliki kemurnian yang lebih tinggi dari sebelumnya. Cek kadar etanol yang didapatkan.

6. Proses Dehidrasi

Pastikan feed yang masuk untuk proses ini adalah etanol dengan kemurnian sekitar 96 %. Panaskan etanol pada suhu 78°C, lalu kemudian uapnya akan dialirkan melalui kolom adsrobsi yang telah terisi *molecular sieve*. Selanjutnya uap tersebut melalui pendingin liebig hingga terjadi kondensasi. Kondensat kemudian ditampung kedalam erlenmeyer yang dimana etanol yang didapatkan telah mencapai kemurnian yang tinggi. Cek kadar etanol yang didapatkan.

3. Hasil dan Pembahasan

Produktivitas Etanol dalam Proses Fermentasi

Pada penelitian ini digunakan variabel waktu fermentasi 144 jam, 168 jam, 192 jam dan 216 jam. Waktu yang berbeda memiliki produktivitas yang berbeda pula. Hal ini dapat dilihat pada tabel 3.1 di bawah ini:

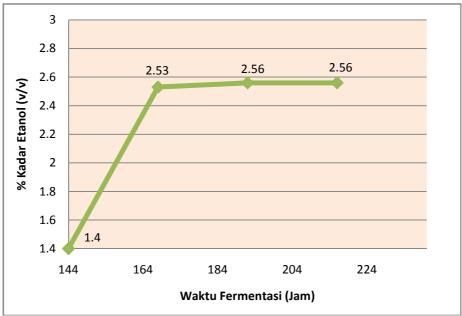
Kadar Etanol Kadar Etanol Jumlah Etanol yang Waktu (Jam) Produktivitas (ml/L.jam) Dihasilkan (ml/L) (%v/v)(v/v)1,4 0,014 14 144 0,097222222 2.53 0.0253 25.3 0.150595238 168 2,56 0,0256 25,6 192 0,133333333 2,56 0,0256 25,6 216 0,118518519

Tabel 1. Produktivitas Etanol dalam Proses Fermentasi

Dari tabel diatas diketahui bahwa produktivitas terbesar terjadi pada saat waktu fermentasi 168 jam mencapai 0,150595238 ml/L.jam, jumlah ini jauh lebih besar dibandingkan waktu fermentasi 144 jam yaitu 0,097222222 ml/L.jam dan 216 jam yaitu 0,118518519 ml/L.jam. Hal ini dikarenakan saccharomyces cerevisiae masih mengalami fase pertumbuhan awal pada waktu 144 jam dan baru mencapai fase logaritmik pada waktu 168 jam.

Pengaruh Waktu Fermentasi Terhadap Kadar Etanol

Untuk mengetahui kadar etanol dari hasil fermentasi maka dilakukan uji kadar etanol pada tiap variabel waktu fermentasi. Berdasarkan hasil analisa menggunakan metode gravimetri didapat bahwa semakin lama variabel waktu fermentasi, secara keseluruhan kadar etanol (% v/v) yang terkandung juga semakin besar, akan tetapi pada variabel waktu fermentasi 168 sampai 216 jam cenderung konstan. Hal ini terlihat pada gambar 3.1 di bawah ini :



Gambar 5. Kurva Pengaruh Waktu Fermentasi Terhadap Etanol yang Dihasilkan

Berdasarkan gambar 4.1, kadar etanol (% v/v) dapat dijelaskan bahwa pada saat 168 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 168 jam mikroba akan mengalami exponential phase dan stationary phase, dimana jumlah mikroba yang tumbuh semakin melambat kemudian diikuti dengan fenomena jumlah mikroba yang mati dan hidup hampir sama 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.

Efektifitas Adsorben dalam Proses Dehidrasi Etanol

Dehidrasi etanol merupakan proses pemurnian etanol sehingga didapatkan etanol dengan kadar diatas titik azeotrop. Dehidrasi yang dilakukan yaitu dengan cara adsorbsi menggunakan *molecular sieve 3A*, *silica gel*, dan kombinasi dari *molecular sieve 3A* + *silica gel*. Dari percobaan adsorbsi dari etanol yang mempunyai kadar 95,87%, didapat :

Tabel 2. Kadai Aikonol Sebelulii dali Setelali Adsolusi				
No.	Jenis Adsorben	Kadar etanol sebelum	Kadar Etanol setelah	
		adsorbsi (% v/v)	adsorbsi (% v/v)	
1	Molecular sieve 3A	95,87	99,16	
2	Silica gel	95,87	97,97	
3	Molecular sieve 3A + silica gel	95,87	98,46	

Tabel 2. Kadar Alkohol Sebelum dan Setelah Adsorbsi

Hasil adsorbsi air dari campuran etanol-air menghasilkan kadar etanol masing-masing sebesar *molecular sieve 3A* 99,16%, *silica gel* 97,97%, dan campuran *molecular sieve 3A* + *silica gel* 98,46%.

Silica gel sebanyak 90 gram mampu menjerap air dari campuran etanol-air sebanyak 10,89 gram atau tiap gram silica gel menjerap 0,1210 gram air. Molecular sieve 3A mampu menjerap air sebanyak 16,75 gram atau tiap gram molecular sieve 3A menjerap 0,1861 gram air. Sedangkan campuran dari molecular sieve 3A + silica gel menjerap air sebanyak 13,40 gram atau tiap gram campuran molecular sieve 3A + silica gel menjerap 0,1489 gram air.

Pada percobaan dilakukan *molecular sieve 3A* lebih efektif sebagai adsorben dibandingkan *silica gel*. Hal ini dikarenakan perbedaan ukuran diameter pori yang berbeda dimana *molecular sieve 3A* mempunyai ukuran diameter pori lebih selektif dibandingkan dengan *silica gel*.

Tabel 3. Ukuran Diameter Pori Adsorben

Jenis	Diameter Pori (Å)	
Molecular sieve 3A	3	
Silica gel	20-50	
(T. 2000)		

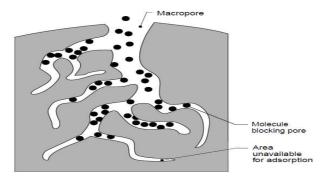
(Levan, 2008)

Tabel 4. Ukuran Molekul

Jenis	Ukuran Molekul (Å)	
Etanol	4,4	
Air (H ₂ O)	2,8	

(Sheth, 2004)

Dari tabel 3.3 dan tabel 3.4 diketahui bahwa *molecular sieve 3A* lebih selektif dalam menjerap air dikarenakan air berukuran 2,8 Å akan masuk kedalam pori sedangkan etanol yang memiliki ukuran yang lebih besar 4,4 Å akan tertolak sehingga didapatkan proses pemurnian yang lebih baik. Sedangkan *silica gel* yang memiliki ukuran pori 20 - 50 Å akan menjerap air dan etanol yang memiliki ukuran yang lebih kecil, hal ini mengakibatkan *silica gel* menjadi tidak selektif, cepat jenuh dan kurang baik dalam memisahkan air dan etanol.



Gambar 6. Uap yang Terjerap Kedalam Adsorben (Kovach, 1978)

Dari hasil tabel 4.2 dapat diketahui bahwa hanya *molecular sieve 3A* yang mampu menghasilkan etanol *fuel grade* dengan kadar > 99% yaitu 99,16% sedangkan untuk *silica gel* dan campuran *molecular sieve 3A* + *silica gel* belum mampu menghasilkan etanol fuel grade masih < 99% yaitu masing-masing 97,97% dan 98,46%.

4. Kesimpulan

- 1. Dari hasil penelitian diketahui bahwa waktu fermentasi pod kakao yang paling baik yaitu pada 168 jam dengan produktivitas 0,150595238 ml/L.jam.
- 2. *Molecular sieve 3A* merupakan adsorbent yang lebih baik daripada *silica gel* maupun campuran dari *molecular sieve 3A* + *silica gel*.
- 3. Etanol *fuel grade* diperoleh dengan proses adsorbsi dari kadar etanol 95,87% menjadi 99,16% menggunakan *molecular sieve 3A*.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Laboratorium Pengolahan Limbah atas kontribusinya sebagai tempat penelitian ini.

Daftar Pustaka

Ashadi, R.W., 1988, Pembutaan Gula Cair dari Pod Coklat dengan Menggunakan Asam Sulfat, Enzim, serta Kombinasi Keduanya. Skripsi. FakultasTeknologi Pertanian, IPB. Bogor.

Fardias, Srikandi, 1988, Fisiologi Fermentasi, Lembaga Sumber Daya Informasi-IPB, Bogor.

Kavanagh, Kevin, 2005, Fungi Biology and Applications, John Willey & Sons Ltd, England.

Kovach, L.J., 1978, Gas-Phase Adsorption and Air Purification, dalam Carbon Adsorption Handbook, Cheremisinoff, P.N. dan Ellerbush, F., Ed, Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc.

Laboratorium Ilmu Makanan Ternak UNDIP, 2012, Analisa Kulit Kakao, Lampiran Hasil Analisis Nomor : 0106/6/LAB-IMT/PT.09/LL.2012, Universitas Diponegoro, Semarang.

Levan, M. Douglas dan Giorgio Carta, 2008, Adsorption and Ion Exchange, dalam Chemical Engineer's Handbook editor Robert H. Perry dan Don Green, 8th edition, McGraw Hill Inc, New York.

Sheth, Dipak M dan Shyam B. Umarji, 2004, Liquid Drying by Adsorption: Theory & Practice, Proceedings of International Workshop and Symposium on Industrial Drying, Mumbai.

Suryani, Dinie dan Zulfebriansyah, 2007, Komoditas Kakao : Potret dan Peluang Pembiayaan, Economic Review, No. 210.