

***PENGARUH KONSENTRASI ASAM KLORIDA (HCl) DAN
WAKTU HIDROLISIS TERHADAP KANDUNGAN GLUKOSA
DAN KADAR BIOETANOL DARI LIMBAH KULIT KAKAO
(Theobroma cacao L.)***



**Disusun sebagai salah satu syarat menyelesaikan Program Studi Strata I pada
Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik**

Oleh:

RIZKA KUMALA SARI

D 500 150 106

**PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS MUHAMMADIYAH SURAKARTA**

2019

HALAMAN PERSETUJUAN

**PENGARUH KONSENTRASI ASAM KLOORIDA (HCl) DAN WAKTU
HIDROLISIS TERHADAP KANDUNGAN GLUKOSA DAN KADAR
BIOETANOL DARI LIMBAH KULIT KAKAO (*Theobroma cacao L.*)**

PUBLIKASI ILMIAH

Oleh:

Rizka Kumala Sari

D500150106

Telah diperiksa dan disetujui untuk diuji oleh:

Dosen

Pembimbing



Dr. Ir. Ahmad M. Fuadi, M.T

NIDN. 0619126001

HALAMAN PENGESAHAN

PENGARUH KONSENTRASI ASAM KHLORIDA (HCl) DAN WAKTU
HIDROLISIS TERHADAP KANDUNGAN GLUKOSA DAN KADAR
BIOETANOL DARI LIMBAH KULIT KAKAO (*Theobroma cacao L.*)

OLEH

Rizka Kumala Sari

D500150106

Telah dipertahankan di depan Dewan Penguji

Fakultas Teknik

Universitas Muhammadiyah Surakarta

Pada hari Rabu, 8 Mei 2019

dan dinyatakan telah memenuhi syarat

Dewan Penguji:

Nama Penguji	Tanda Tangan
1. Dr. Ir. Ahmad M. Fuadi, M.T (Ketua Dewan Penguji)	(.....)
2. Emi Erawati, S.T., M.Eng (Anggota I Dewan Penguji)	(.....)
3. M. Mujiburrohman, Ph.D (Anggota II Dewan Penguji)	(.....)

Dekan,



Ir. Sri Sumarjono, M.T., Ph.D.

NIK. 682

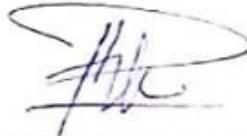
PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa dalam publikasi ilmiah ini tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi dan sepanjang pengetahuan saya juga tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan orang lain, kecuali secara tertulis diacu dalam naskah dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Apabila kelak terbukti ada ketidakbenaran dalam pernyataan saya di atas, maka akan saya pertanggungjawabkan sepenuhnya.

Surakarta, 20 September 2019

Penulis



RIZKA KUMALA SARI

D500150106

PENGARUH KONSENTRASI ASAM KLOORIDA (HCl) DAN WAKTU HIDROLISIS TERHADAP KANDUNGAN GLUKOSA DAN KADAR BIOETANOL DARI LIMBAH KULIT KAKAO (*Theobroma cacao L.*)

Abstrak

Bahan bakar minyak merupakan energi yang paling dominan digunakan. Hal ini menyebabkan persediaan sumber energi minyak bumi mengalami penurunan. Oleh karena itu, perlu adanya pengembangan energi terbarukan salah satunya yaitu bioetanol yang dapat dibuat dari konversi lignoselulosa pada kulit kakao kering. Tahap pertama yang harus dilakukan adalah proses *pre-treatment* untuk menghilangkan kadar lignin dengan pemasakan menggunakan NaOH selama 3 jam. Kemudian dilakukan proses hidrolisis menggunakan asam klorida (HCl) untuk mengubah monomer lignoselulosa menjadi gula sederhana dengan variasi konsentrasi sebesar 0,25%, 0,5%, dan 0,75% selama 4, 5, dan 6 jam. Didapatkan hasil tertinggi glukosa pada konsentrasi asam 0,25% selama 6 jam yaitu sebesar 0,958 g/10 g sampel. Hidrolisat yang dihasilkan selanjutnya dikenai proses detoksifikasi dengan penambahan Ca(OH)₂ dan tawas, untuk menghilangkan inhibitor yang terbentuk akibat proses hidrolisis. Setelah detoksifikasi, fermentasi dilakukan untuk mengubah gula menjadi etanol dengan bantuan bakteri *Saccharomyces cerevisiae* yang terdapat pada fermipan. Fermentasi dilakukan pada suhu ruang dan pH antara 4,5-5 selama 72 jam. Proses selanjutnya yaitu dilakukan distilasi selama 6 jam pada suhu 78-80°C, didapatkan volume hasil distilasi sebesar 4 mL dan menghasilkan kadar etanol sebesar 1,87%.

Kata Kunci: hidrolisis asam, kulit kakao, *saccharomyces cerevisiae*

Abstract

Oil fuel is the most dominant energy. This causes a decline in the supply of petroleum resources. Therefore, it is necessary to develop renewable energy, one of which is bioethanol that can be made from lignocellulose conversion in dry cocoa pod. The first step was pre-treatment process to remove the levels of lignin by cooking using NaOH for 3 hours. Then the hydrolysis process was carried out using hydrochloric acid (HCl) to convert lignocellulose monomers to simple sugars with variations in concentrations of 0.25%, 0.5%, and 0.75% for 4, 5, and 6 hours. The highest glucose yield is obtained at 0.25% acid concentration for 6 hours, which is equal to 0.958 g/10 g samples. The hydrolysate was then cleaned through detoxification process with the addition of Ca(OH)₂ and alum to remove the inhibitors formed during the hydrolysis process. After that, fermentation was carried out to convert the sugar into ethanol using *Saccharomyces cerevisiae* bacteria from fermipan. Fermentation was carried out at room temperature and pH between 4.5-5 for 72 hours. The next process was distillation for 6 hours at a temperature of 78-80°C, obtained by distillation volume of 4 mL and yielding ethanol content of 1.87%.

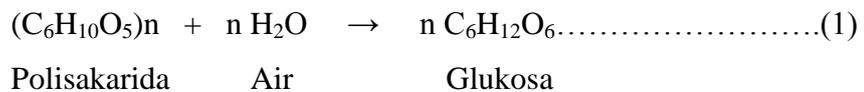
Keywords: acid hydrolysis, cocoa pod, *saccharomyces cerevisiae*

1. PENDAHULUAN

Produksi bioetanol dari tanaman yang mengandung pati atau karbohidrat dilakukan melalui proses konversi karbohidrat menjadi gula atau glukosa (Amalia, dkk., 2013). Secara umum sintesis bioetanol yang berasal dari biomassa terdiri dari dua tahap utama yaitu hidrolisis dan fermentasi (Akbar, dkk., 2013). Proses hidrolisis diperlukan untuk memecah lignoselulosa menjadi lignin, selulosa dan hemiselulosa, serta mengubah monomer lignoselulosa tersebut menjadi gula sederhana (Tanti, 2011).

Salah satu sumber bahan baku lignoselulosa yang dapat dijadikan bioetanol adalah limbah kulit kakao (*pod* kakao). Indonesia menjadi produsen kakao terbesar ketiga di dunia dengan produksi kurang lebih 500.000 ton per tahun (Saputra, 2015). Komponen pada buah kakao yaitu kulit buah 75,65%, biji 21,74% dan plasenta 2,59% (Purwati dan Nurhatika, 2016). Bagian buah yang memiliki nilai ekonomis yaitu bijinya, sedangkan kulit buah kakao merupakan limbah utama dari pengolahan biji kakao yang pemanfaatannya belum optimal dan hanya dibuang sebagai limbah pertanian. Menurut Sartika (2014), serat kasar kulit kakao mengandung 20,11% lignin, 31,25% selulosa dan 48,64% hemiselulosa. Dengan demikian limbah kulit kakao berpotensi untuk dijadikan bahan baku dalam pembuatan bioetanol.

Salah satu proses penting dalam pembuatan bioetanol yaitu hidrolisis. Hidrolisis merupakan suatu proses yang membutuhkan air dalam penguraian suatu senyawa. Berikut merupakan reaksi hidrolisis:



Reaksi antara air dan polisakarida berlangsung sangat lambat sehingga diperlukan bantuan katalisator untuk memperbesar kereaktifan air. Katalisator bisa berupa asam maupun enzim (Sukmawati dan Milati, 2009).

Hidrolisis asam paling sering digunakan untuk menghidrolisis selulosa. Beberapa asam yang umum digunakan untuk hidrolisis antara lain adalah asam sulfat (H_2SO_4), asam perklorat dan asam klorida (HCl) (Saisa dan Syabriana, 2018). Hidrolisis asam pekat menghasilkan gula yang tinggi dibandingkan dengan hidrolisis asam encer, dan dengan demikian akan menghasilkan etanol yang lebih

tinggi pula. Akan tetapi, hidrolisis asam pekat sangat korosif dan membutuhkan biaya yang lebih mahal (Miskah, dkk., 2016).

Proses hidrolisis dengan asam encer memiliki beberapa keuntungan yaitu tidak diperlukannya *recovery* asam dan tidak adanya kehilangan asam dalam proses. Kemudian untuk meminimalkan produk inhibitor dapat dilakukan proses detoksifikasi yang mampu meningkatkan *yield* etanol di akhir proses fermentasi (Miskah, dkk., 2016).

2. METODE

Pada penelitian ini, terdapat dua jenis variasi yang ingin diketahui pengaruhnya terhadap kandungan glukosa dan kadar bioetanol. Pertama yaitu konsentrasi asam yang terdiri dari beberapa variasi (0,25%, 0,5%, 0,75%) dan kedua yaitu waktu hidrolisis (4, 5, dan 6 jam). Berikut merupakan proses pembuatan bioetanol dari limbah kulit kakao:

a. Persiapan bahan baku

Kulit kakao dikeringkan dengan sinar matahari atau menggunakan oven pada suhu 120°C sampai berwarna kehitaman, kemudian dihancurkan dengan menggunakan *grinder*. Selanjutnya kulit kakao yang telah halus diayak menggunakan *screen* 60 *mesh* dan disimpan dalam kondisi kering pada suhu ruang.

b. *Pre-treatment* (delignifikasi)

Pre-treatment menggunakan larutan basa NaOH dengan konsentrasi 1%. NaOH sebanyak 15 gram dilarutkan dalam 1500 mL *aquadest*. Bubuk kulit kakao ditimbang sebanyak 100 gram kemudian dimasak pada suhu 80°-90°C dengan kecepatan pengadukan 300 rpm selama 3 jam. Kemudian dicuci berulang-ulang hingga netral dan disaring. Lalu dikeringkan pada oven bersuhu 80°C selama 2 hari. Setelah itu dihaluskan dengan *grinder* dan di *screen* 80 *mesh*.

c. Hidrolisis Asam

Hasil *pre-treatment* dimasukkan ke dalam labu leher tiga lalu ditambahkan larutan asam klorida dengan variasi konsentrasi (0,25%, 0,5%, 0,75%) dalam 100 mL *aquadest*. Kemudian dihidrolisis selama 4, 5, dan 6 jam dengan kecepatan pengadukan 300 rpm pada suhu 60-70°C. Bubur kulit kakao dibiarkan dingin dan disaring. Kemudian dilakukan analisis kandungan glukosa.

d. Detoksifikasi

Hasil hidrolisat diukur sebanyak 50 mL kemudian dilakukan proses detoksifikasi dengan penambahan larutan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sampai pH mencapai 10 sembari diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Selanjutnya ditambahkan tawas sebanyak 5,5 gram dan didiamkan selama 24 jam. Kemudian diatur pH-nya hingga 4,5-5 dengan menambahkan larutan NaOH, selanjutnya disaring.

e. Fermentasi

Hasil hidrolisat setelah detoksifikasi kemudian melalui proses fermentasi dengan menggunakan bakteri *Saccharomyces cereviceae* yang terdapat pada fermipan. Sebanyak 2 gram fermipan dan urea 0,067 gram ditambahkan ke dalam hidrolisat kemudian dilakukan fermentasi selama 72 jam pada suhu ruang. Setelah fermentasi selanjutnya dilakukan proses distilasi selama 6 jam pada suhu 78-80°C. Volume hasil distilasi diukur dan dilakukan analisis kadar etanol menggunakan *Gas Chromatography*.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan penelitian tentang pengaruh konsentrasi asam klorida (HCl) dan waktu hidrolisis terhadap kandungan glukosa dan kadar bioetanol dari limbah kulit kakao ini didapatkan hasil kadar etanol terbaik yaitu sebesar 1,87 % dengan konsentrasi asam klorida 0,25% dan waktu hidrolisis selama 6 jam. Berikut merupakan hasil analisis kandungan glukosa:

Tabel 1. Pengaruh konsentrasi asam klorida terhadap kandungan glukosa.

Konsentrasi (%)	Kandungan glukosa (g/10 g sampel)
Tanpa asam	0,901
0,25	0,917
0,50	0,898
0,75	0,711

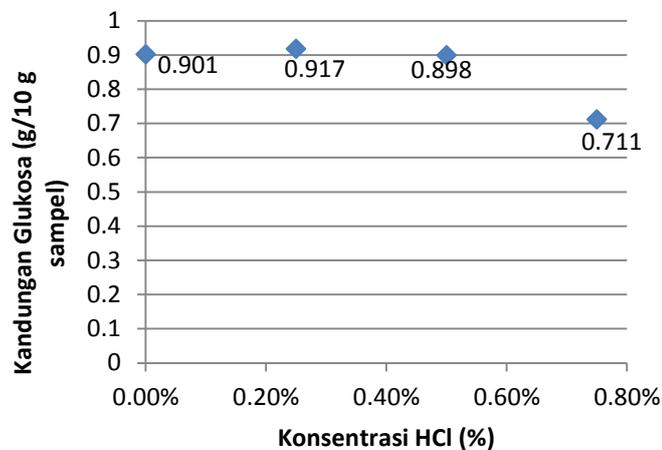
Tabel 2. Pengaruh waktu hidrolisis terhadap kandungan glukosa.

Waktu Hidrolisis (jam)	Kandungan Glukosa (g/10 g sampel)
4	0,917
5	0,927
6	0,958

Penelitian dilakukan dengan menggunakan HCl berbagai variasi konsentrasi pada proses hidrolisis untuk mengetahui konsentrasi terbaik yang menghasilkan kandungan glukosa tertinggi. Menurut Rahim (2016), kelebihan proses hidrolisis dengan asam klorida yaitu garam yang terbentuk setelah penetralan hasil merupakan garam yang tidak berbahaya (garam dapur). Selain itu, HCl merupakan salah satu oksidator kuat dan lebih aman jika dibandingkan dengan asam yang lain. Kondisi hidrolisa:

- Massa bubuk kulit kakao : 10 gram
- Suhu hidrolisis : 60-70°C
- Volume hidrolisa : 100 mL
- Konsentrasi asam : 0,25%, 0,5%, dan 0,75%
- Waktu hidrolisis : 4, 5, dan 6 jam.

Berikut merupakan grafik hubungan antara konsentrasi asam klorida dengan kandungan glukosa yang didapatkan:

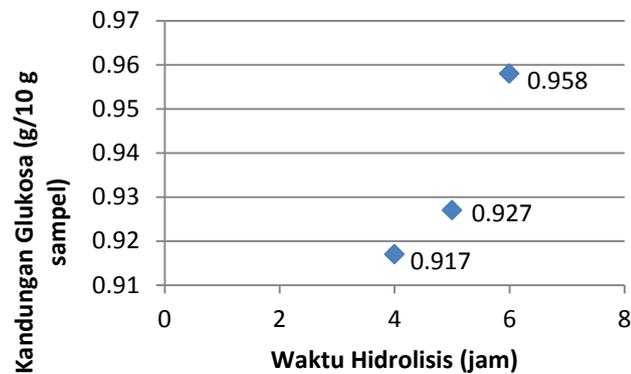


Gambar 1. Grafik hubungan antara konsentrasi HCl terhadap kandungan glukosa.

Pada Gambar 1 terlihat bahwa kandungan glukosa yang dihasilkan dari proses hidrolisis dengan berbagai konsentrasi asam klorida mengalami *fluktuasi* (naik turun). Pada kondisi tanpa asam yaitu konsentrasi 0% asam didapatkan hasil glukosa sebesar 0,901 g/10 g sampel, kemudian naik pada konsentrasi 0,25%, dan kembali turun pada konsentrasi 0,5% dan 0,75%. Dari keempat variasi konsentrasi didapatkan hasil terbaik yaitu pada konsentrasi 0,25% dengan kandungan glukosa

sebesar 0,917 g/10 g sampel. Berdasarkan hasil tersebut dapat diketahui bahwa penambahan asam mampu meningkatkan kandungan glukosa, akan tetapi dapat menurun apabila telah mencapai maksimum *yield*. Menurut Samah, dkk. (2011), penambahan konsentrasi asam yang terlalu banyak atau suhu hidrolisis yang terlalu tinggi mampu meningkatkan jumlah inhibitor yang terbentuk selama proses sehingga dapat menghambat pembentukan glukosa.

Setelah diketahui bahwa kandungan glukosa terbaik yaitu pada konsentrasi asam klorida 0,25%, selanjutnya dilakukan hidrolisis untuk mengetahui pengaruh waktu hidrolisis terhadap kandungan glukosa, dapat dilihat pada grafik berikut:



Gambar 2. Grafik hubungan antara waktu hidrolisis terhadap kandungan glukosa.

Pada Gambar 2 menunjukkan hasil proses hidrolisis dengan konsentrasi asam 0,25%, terlihat bahwa semakin lama proses hidrolisis maka kandungan glukosa yang dihasilkan akan semakin meningkat. Berdasarkan Gambar 2 tersebut diketahui kandungan glukosa tertinggi yaitu pada proses hidrolisis selama 6 jam yang menghasilkan glukosa sebanyak 0,958 g/10 g sampel. Menurut Ardiyanto, dkk. (2015), semakin lama pemanasan warna hidrolisat yang dihasilkan akan semakin keruh dan semakin besar pula konversinya. Akan tetapi, apabila telah mencapai titik *yield* maksimum maka dapat mengalami penurunan kandungan glukosa.

Kondisi fermentasi:

- Volume hidrolisat : 50 mL
- pH fermentasi : 4.5-5
- Lama fermentasi : 72 jam
- Massa *nutrient* (urea) : 0,067 gram
- Massa fermipan : 2 gram

Sebelum proses fermentasi terlebih dahulu dilakukan proses detoksifikasi dengan penambahan Ca(OH)_2 dan tawas. Detoksifikasi bertujuan untuk meningkatkan kemampuan fermentasi dengan mengurangi senyawa yang bersifat toksik yang dapat mengganggu kerja bakteri, sehingga proses fermentasi dapat berlangsung dengan baik.

Proses fermentasi dilakukan secara anaerob. Selama proses berlangsung akan menghasilkan gas CO_2 yang ditandai dengan penurunan cairan pada gelas ukur. Sehingga volume gas CO_2 yang terbentuk dapat diketahui. Hasil fermentasi kemudian didistilasi pada suhu $78\text{-}80^\circ\text{C}$, dimana menghasilkan volume distilasi sebesar 4 mL. Setelah itu dilakukan uji kadar etanol dengan alat GC (*Gas Chromatography*) dihasilkan etanol dengan kadar 1,87%. Hasil ini bisa disebabkan oleh beberapa faktor, seperti suhu fermentasi yang bisa berubah sesuai dengan suhu ruangnya, lama proses distilasi yang kurang optimum dan faktor lain yang mungkin terjadi selama proses pengujian sampel.

4. PENUTUP

4.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa hidrolisis dengan menggunakan katalisator asam klorida pada berbagai variasi konsentrasi dapat meningkatkan hasil kandungan glukosa, akan tetapi apabila telah mencapai *yield* maksimum maka akan mengalami penurunan. Selain itu, semakin lama proses hidrolisis maka kandungan glukosa juga akan semakin meningkat.

Pada penelitian ini didapatkan hasil hidrolisat terbaik pada konsentrasi asam klorida 0,25% dan waktu hidrolisis selama 6 jam dengan kandungan glukosa 0,958 g/10 g sampel. Kemudian untuk kadar etanol yang dihasilkan yaitu sebesar 1,87%.

4.2 Saran

Diharapkan penelitian ini dapat dikembangkan dengan menambahkan beberapa variasi lain seperti penggunaan asam yang berbeda untuk mengetahui pengaruhnya terhadap glukosa yang dihasilkan. Selain itu, perlu adanya penambahan waktu fermentasi untuk menghasilkan etanol dengan jumlah yang lebih banyak.

DAFTAR PUSTAKA

- Akbar, M., A., Ahmad, A., dan Muria, S., R. (2013) 'Pengaruh Kecepatan Pengadukan pada Pembuatan Bioetanol dari Pelepah Sawit menggunakan *Saccharomyces cerevisiae*', 2(2337), pp. 294–302.
- Amalia Hapsari, M. dan Pramashinta, A. (2013) 'Pembuatan Bioetanol dari Singkong Karet (*Manihot glaziovii*) untuk Bahan Bakar Kompor Rumah Tangga sebagai Upaya Mempercepat Konversi Minyak Tanah ke Bahan Bakar Nabati', *Teknologi kimia dan industri*, 2(2), pp. 240–245.
- Ardiyanto, A., Zainuddin, M. dan Ni'mah, L. (2015) 'Pembuatan Bioetanol dari Limbah Serat Kelapa Sawit melalui Proses *Pretreatment*, Hidrolisis', 16(2), pp. 227–242.
- Miskah, S., Istiqomah, N. dan Malami, S. (2016) 'Waktu Fermentasi Pembuatan Bioetanol dari Buah Sukun (*Artocarpus altilis*)', 22(3), pp. 9–21.
- Rahim, A. (2016) 'Hidrolisis Selulosa dari Bahan *Pod Husk* Kakao', 4(6), pp. 702–711.
- Saisa dan Syabriana, M. (2018) 'Produksi Bioetanol dari Limbah Kulit Kopi Menggunakan Enzim', III(1), pp. 271–278.
- Samah, O. A., Sias, S., Hua, Y. G., Hussin, N. N. (2011) '*Production of Ethanol from Cocoa Pod Hydrolysate*', 43(2), pp. 87–94.
- Saputra, A. (2015) 'Faktor-faktor yang Mempengaruhi Produksi Kakao Di Kabupaten Muaro Jambi', 17, pp. 1–8.

- Sartika, D. (2014) 'Pengaruh Perlakuan Awal Basa terhadap Komposisi Lignoselulosa Kulit Kakao (*Theobroma cacao L.*) *Effect of Treatment Early Bases Against Composition of Lignocellulose Cocoa Leather (Theobroma cacao L.)*', (32), pp. 603–610.
- Purwati, L. S. dan Nurhatika, S. (2016) 'Efektivitas Penggunaan Bioetanol dari Limbah Pulp Kakao (*Theobroma cacao L.*) terhadap Lama Pembakaran Kompor Bioetanol', 5(1).
- Sukmawati, R. F. dan Milati, S. (2009) 'Pembuatan Bioetanol dari Kulit Singkong', pp.18
- Tanti, Y. A. (2011) 'Fermentasi Hidrolisat Eceng Gondok menjadi Bioetanol Menggunakan *Pichia stipitis*', pp. 1–5.