

BAB V

PEMBAHASAN

Proses pembuatan etanol dari limbah kulit durian (*Durio zibethinus*) dilakukan melalui 5 tahapan yaitu tahap pengumpulan kulit durian, tahap pemisahan kulit durian dari zat pati, tahap pemisahan zat lignin dari kulit durian, tahap hidrolis, tahap penetralan, tahap fermentasi dan tahap titrasi iodometri. Tahapan-tahap tersebut pastinya didalamnya terdapat faktor-faktor yang menyebabkan terjadinya suatu proses sehingga proses tersebut bisa berjalan lancar atau malah sebaliknya. Pada pembuatan bioetanol dari bahan baku limbah kulit durian (selulosa) melalui proses fermentasi *Saccharomyces cerevisiae* ini banyak sekali faktor-faktor pendukung maupun penghambat serta proses yang terjadi didalamnya, sehingga terbentuknya sebuah bioetanol yang akan dibahas sebagai berikut:

1. Proses pengumpulan kulit durian

Pada proses ini limbah kulit durian diproses secara fisik yaitu potong-potong hingga berupa potongan-potongan kecil ($\pm 3 \times 3$ cm) serta diproses juga secara kimia. Kulit durian yang dipotong-potong ini bertujuan untuk memecahkan susunan kimianya agar bisa berinteraksi dengan baik dan cepat.¹ Pemotongan ini juga bertujuan untuk mempermudah substrat melakukan kontak dengan katalisator, pengecilan ukuran ini diduga menyebabkan terputusnya rantai polimer yang panjang menjadi lebih pendek dan

¹ Triadi nugroho, Membuat Bensin & Solar dari Bahan Nabati, Yogyakarta: Pustaka Mahardika, h. 46.

meningkatkan daerah amorf sehingga menurunkan derajat kristalinitas.² Setelah pemotongan selesai kemudian kulit durian dijemur dibawah sinar matahari agar kadar air yang terkandung didalamnya bisa berkurang, karena jika kadar airnya masih banyak hal itu bisa menyebabkan tumbuhnya jamur dan mikroorganisme lainnya yang bisa mempengaruhi selulosa yang terkandung didalamnya. Pengeringan ini juga berguna untuk menjaga ketersediaan bahan baku, karena jika bahan baku kering bisa bertahan lebih lama. Pengeringan dilakukan selama 1-3 hari jika cuaca panas tetapi jika cuaca hujan pengeringan dilakukan selama 3-10 hari.

2. Proses pemisahan dan hidrolisis

a. Proses pemisahan kulit durian dari zat pati

Proses pemisahan kulit durian dari zat pati ini dilakukan dengan memanaskan pati yaitu dengan merendam dengan air panas bersuhu 80⁰C-100⁰C selama 15 menit. Pati yang terdapat di dalam kulit durian direndam dengan air panas, karena pati yang dipanaskan akan membentuk gelatin.³

b. Proses pemisahan zat lignin dari kulit durian

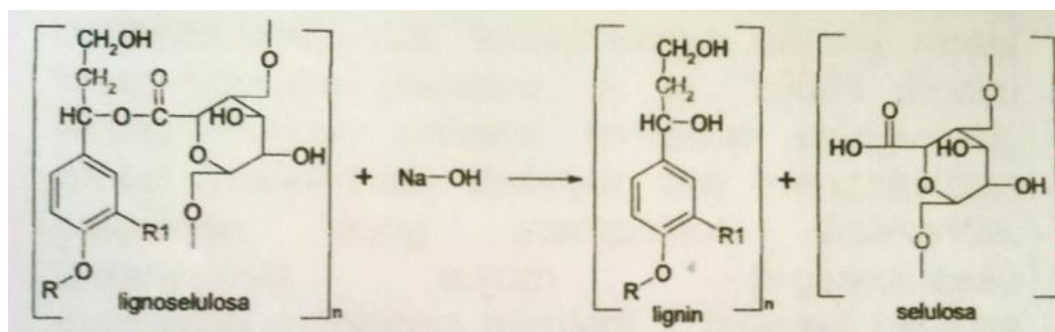
Proses pemisahan zat lignin dari kulit durian sering disebut juga dengan proses delignifikasi. Pengecilan ukuran dan delignifikasi menyebabkan terputusnya rantai polimer yang panjang menjadi menjadi

² Rika Julfana Sutarno, *Hidrolisis Enzimatis Selulosa dari Ampas Sagu Menggunakan Campuran Selulase dari Trichoderma reesei dan Aspergillus niger*, Tanjungpura: Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura, h. 54.

³ Putra Sofan, *Panduan Membuat Sendiri Bensin dan Solar*, Yogyakarta: Pustaka Baru Press, 2012, h. 92.

rantai yang lebih pendek, meningkatkan daerah amorf atau menurunkan derajat kristalinitas dan memisahkan bagian lignin dari selulosa.⁴

Delignifikasi dilakukan dengan merendam kulit durian dalam larutan NaOH 6% dan dipanaskan di atas *hotplate* pada suhu 100⁰C selama 30 menit. Delignifikasi dilakukan dengan menggunakan NaOH 6% karena larutan ini dapat merusak struktur lignin pada bagian kristalin dan amorf serta memisahkan sebagian hemiselulosa. Menurut Hespel (1998) ekstraksi hemiselulosa dapat menggunakan pelarut seperti NaOH, NH₄OH dan KOH. Diantara ketiga pelarut tersebut yang paling baik adalah NaOH. Hemiselulosa memiliki struktur amorf, sehingga penggunaan NaOH dapat menghilangkan lignin sekaligus mengekstraksi hemiselulosa.⁵



Gambar 4.15 Pemutusan ikatan antara lignin dan selulosa oleh NaOH(Fengel dan Wegener 1995)

Mekanisme delignifikasi oleh larutan NaOH dapat dilihat pada Gambar 4.15 . Proses delignifikasi adalah diawali dengan, NaOH yang

⁴ Nur Richan, Bioethanol, Bandung: NUANSA, 2011, h. 36.

⁵ Rika julfana sutarno, *Hidrolisis Enzimatik Selulosa dari Ampas Sagu Menggunakan Campuran Selulase dari Trichoderma reesei dan Aspergillus niger*, Tanjungpura: Progam Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura, h. 54.

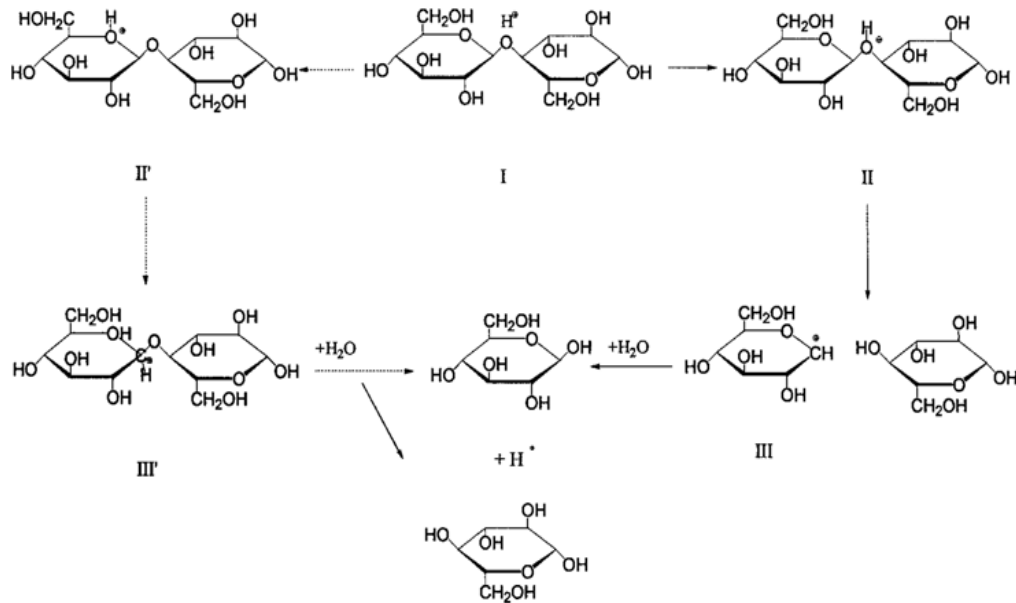
akan masuk dan memutuskan ikatan dari struktur dasar lignin dan berikatan dengan lignin membentuk natrium fenolat. Garam natrium fenolat ini bersifat polar, sehingga mudah larut dalam pelarut polar. Lignin yang terlarut ditandai dengan warna hitam pada larutan yang disebut lindi hitam (black liquor). Lindi hitam tersebut menunjukkan lapisan lignin telah terpisah dari selulosa. Kondisi ini akan meningkatkan produktifitas mikroorganismenya dalam memproduksi selulosa dan efektifitas hidrolisis menjadi lebih tinggi.⁶

c. Proses hidrolisis selulosa

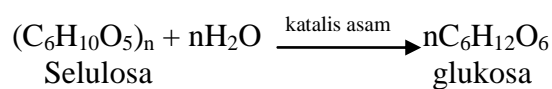
Proses hidrolisis selulosa menggunakan asam H₂SO₄ (2 M). Proses hidrolisis dilakukan pada suhu 85⁰C dengan lama waktu 3 jam. Hidrolisis selulosa bertujuan untuk menghasilkan senyawa gula sederhana seperti glukosa. Mekanisme yang terjadi pada hidrolisis selulosa diawali dengan proton dari asam yang akan berinteraksi secara cepat dengan ikatan glikosidik oksigen pada dua unit gula sehingga akan membentuk asam konjugasi. Keberadaan asam konjugasi menyebabkan konformasi tidak stabil sehingga terjadi pemutusan ikatan C-O dan membebaskan asam konjugasi pada konformasi yang tidak stabil. Keberadaan air pada sistem akan menyebabkan OH⁻ dari air berikatan dengan ion karbonium sehingga membebaskan gula dan proton. Proton yang terbentuk akan berinteraksi secara cepat dengan ikatan glikosidik oksigen pada dua unit

⁶ *Ibid*, h. 54.

gula yang lain proses tersebut terjadi secara kontinyu sampai semua molekul selulosa terhidrolisis menjadi glukosa.⁷



Gambar 4.16 Visualisasi mekanisme reaksi hidrolisis dengan katalis asam



Gambar 4.17 Reaksi hidrolisis selulosa menggunakan katalis asam⁸

⁷ L. Broto. S. Kardono, *Teknologi Pembuatan Ethanol Berbasis Lignoselulosa Tumbuhan Tropis untuk Produksi Biogasoline*, Serpong: LIPI(Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia), 2010, h. 6

⁸ Ferdin Oktavianus dkk, *Pembuatan Bioethanol dari Batang Jarak Menggunakan Metode Hidrolisa Dengan Katalis Asam Sulfat*, Palembang: Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya, 2013, h.29

3. Proses penetralan

Proses penetralan sangat penting hal ini dikarenakan untuk proses berikutnya adalah proses fermentasi, untuk melakukan fermentasi pH sampel harus netral hal ini dikarenakan pH minimum untuk melakukan fermentasi adalah 5.⁹ Pada penetralan ini sampel kulit durian yang telah dihidrolis menggunakan H₂SO₄ dinetralkan dengan cara ditambahkan NaOH secara berangsur-angsur sampai dengan pH netral.

4. Proses fermentasi limbah kulit durian (selulosa) dengan bantuan khamir *Saccharomyces cerevisiae*

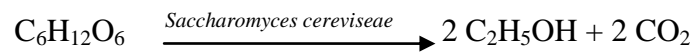
Proses fermentasi adalah salah satu bagian terpenting dalam pembuatan bioethanol hal ini dikarenakan proses fermentasi adalah suatu proses dimana glukosa diubah menjadi alkohol dengan bantuan khamir. Proses fermentasi sering didefinisikan sebagai proses pemecahan karbohidrat dan asam amino secara anaerobik, yaitu tanpa memerlukan oksigen. Senyawa yang dapat dipecah dalam proses fermentasi terutama adalah karbohidrat, sedangkan asam amino hanya dapat difermentasikan oleh beberapa jenis bakteri tertentu .¹⁰ Produktivitas aktivitas metabolik *Saccharomyces cerevisiae* akan terjadi jika gula yang akan di fermentasi benar-benar bebas dari lignin dan bahan lainnya

Fermentasi pembentukan alkohol dari gula (glukosa) dilakukan oleh mikroba. Mikroba yang digunakan adalah *Saccharomyces cerevisiae*.

⁹ Nur Richan, *Bioethanol*, Bandung: NUANSA, 2011, h. 39.

¹⁰ Fardiaz Srikandi, *Mikrobiologi Pangan*, Jakarta : Gramedia Pustaka Utama, 1992, h.

Perubahan yang terjadi biasanya dinyatakan dalam persamaan sebagai berikut:¹¹



Gula sederhana + ragi (yeast) \longrightarrow alkohol + karbondioksida

Fermentasi glukosa pada prinsipnya terdiri dari dua tahap, yaitu:¹²

Pemecahan rantai karbon dari glukosa dan pelepasan paling sedikit dua pasang atom hidrogen, menghasilkan senyawa karbon lain teroksidasi dari pada glukosa. senyawa yang teroksidasi tersebut direduksi kembali oleh atom hidrogen yang dilepaskan dalam tahap pertama, membentuk senyawa-senyawa lain sebagai hasil fermentasi. Reaksi oksidasi tidak dapat berlangsung tanpa reaksi reduksi yang seimbang. Atom hidrogen yang dilepaskan dalam tahap pertama fermentasi selalu seimbang dengan jumlah yang digunakan dalam tahap kedua.

Kedua tahapan fermentasi glukosa menjadi alkohol akan dijelaskan sebagai berikut:

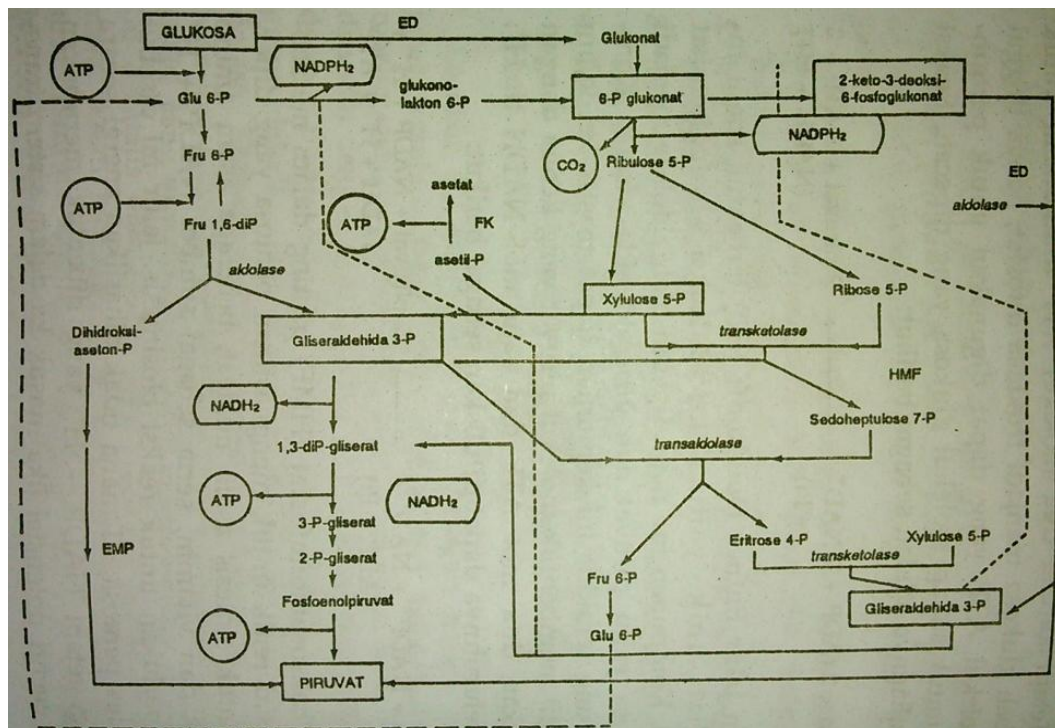
- a). Tahap pertama fermentasi glukosa selalu terbentuk asam piruvat. Pada jasad renik dikenal paling sedikit empat jalur pemecahan glukosa menjadi asam piruvat, yaitu:¹³

¹¹ Putra Sofyan, *Panduan Membuat Sendiri Bensin & Solar*, Yogyakarta: Pustaka Baru Press, 2012, h. 132

¹² Fardiaz Srikandi, *Mikrobiologi Pangan 1*, Gramedia Pustaka Utama : Jakarta, 1992, h. 57-58.

¹³ *Ibid*, h. 58.

- (1). Jalur Embden-Meyerhoff-Parnas (EMP) atau glikolisis, (Gambar 4.18) ditemukan pada fungi dan kebanyakan bakteri, serta pada hewan dan manusia.
- (2). Jalur Entner-Doudoroff (ED), (Gambar 4.18) hanya ditemukan pada beberapa bakteri.
- (3). Jalur Heksosamonofasfat (HMF) (Gambar 4.18), ditemukan pada berbagai organism.
- (4). Jalur Fosfoketolase (FK) (Gambar 4.18), hanya ditemukan pada bakteri yang tergolong laktobasili heterofermatif.



Gambar 4.18 Hubungan antara jalur EMP (Embden-Meyerhoff-parnas), jalu ED (Entner-Doudoroff), jalur HMF (heksosamonofosfat) dan jalur FK (fosfoketolase) (Doelle, 1981).¹⁴

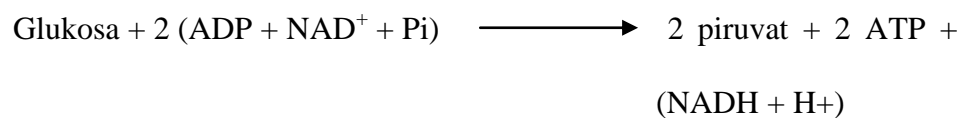
¹⁴Ibid, h. 60.

Gambar 4.18 memperlihatkan hubungan antara keempat jalur tersebut. Jalur EMP terdiri dari beberapa tahap, masing-masing dikatalis oleh enzim tertentu. Jalur tersebut ditandai dengan pembentukan fruktosa difosfat, dilanjutkan dengan pemecahan fruktosa difosfat menjadi dua molekul gliseraldehida fosfat. Reaksi ini dikatalis oleh enzim aldolase. Kemudian terjadi reaksi dehidrogenasi gliseraldehida fosfat (fosfogliseraldehida) yang merupakan reaksi oksidasi yang menghasilkan energi dalam bentuk ATP. Reaksi ini dikatalis oleh enzim gliseraldehida fosfat dehidrogenase. Atom hydrogen yang terlepas akan ditangkap oleh nikotinamida-adenin-dinukleotida (NAD), membentuk NADH₂. Proses fermentasi dapat berlangsung terus jika NADH₂ dapat dioksidasi kembali pada tahap kedua fermentasi, sehingga melepaskan atom hydrogen kembali. Jadi, NAD berfungsi sebagai pembawa hydrogen dalam proses fermentasi.¹⁵

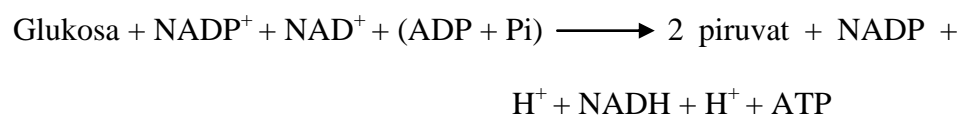
Energi yang dilepaskan selama oksidasi gliseraldehida fosfat cukup untuk membentuk dua molekul ATP. Karena satu molekul glukosa menghasilkan dua molekul gliseraldehida fosfat, maka seluruhnya dibentuk empat molekul ATP. Tetapi karena dua molekul ATP dibutuhkan untuk mengubah glukosa menjadi fruktosa difosfat, hanya tinggal dua molekul ATP yang dapat digunakan untuk pertumbuhan

¹⁵*Ibid*, h. 59.

untuk setiap molekul glukosa yang dipecah. Reaksi keseluruhannya adalah sebagai berikut.¹⁶



Jalur Entner Doudroff (ED) terbentuk suatu intermediate unik yaitu 2-keto-3-deoksi-6-fosfoglukonat (KDFG). Komponen ini akan dipecah oleh aldolase menjadi dua tirosa yaitu piruvat dan gliseraldehid-3-fosfat. Komponen yang terakhir ini kemudian dapat masuk kedalam jalur EMP membentuk molekul piruvat yang kedua dengan melepaskan dua mol ATP dan satu NADH + H⁺. reaksi seluruhnya dapat dituliskan sebagai berikut:¹⁷

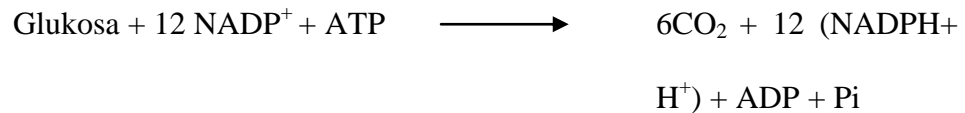


Jalur heksosamonofosfat (HMF) penting dalam metabolisme jasad renik untuk menghasilkan pentose yang diperlukan untuk sintesis asam nukleat, beberapa asam amino aromatik dan vitamin, serta sebagai sumber NADH + H⁺ yang diperlukan untuk reaksi biosintesis. Jalur ini disebut juga siklus pentose, dimana tidak dihasilkan energi secara

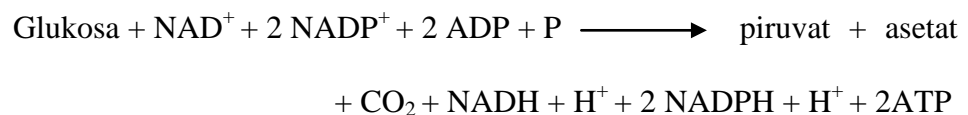
¹⁶ *Ibid*, h. 59.

¹⁷ *Ibid*, h. 57.

langsung, tetapi $\text{NADH} + \text{H}^+$ yang dibentuk merupakan sumber energi potensial jika masuk kedalam sistem transport elektron. Reaksi keseluruhan dapat dituliskan sebagai berikut:¹⁸



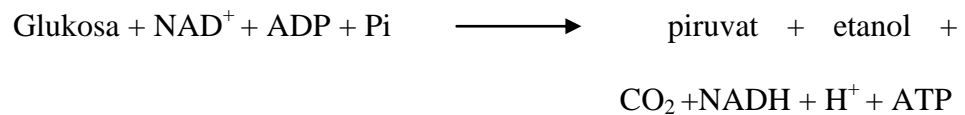
Enzim yang berperan dalam jalur HMF adalah transaldolase dan transketolase. Jalur fosfoketolase (FK) hanya terjadi pada kelompok bakteri yang tergolong laktobacillus heterofermentatif. Jalur ini merupakan percabangan dari jalur HMF, karena bakteri ini tidak mempunyai enzim aldolase yang dapat memecah fruktosa 1,6-difosfat menjadi dua triose-fosfat, dan tidak mempunyai enzim transaldolase dan transketolase yang penting dalam jalur HMF. Gambar 1.1 terlihat bahwa jika asetil-fosfat diubah menjadi asetat, ikatan energi tinggi akan disimpan dan reaksi keseluruhan menghasilkan dua mol ATP sebagai berikut.¹⁹



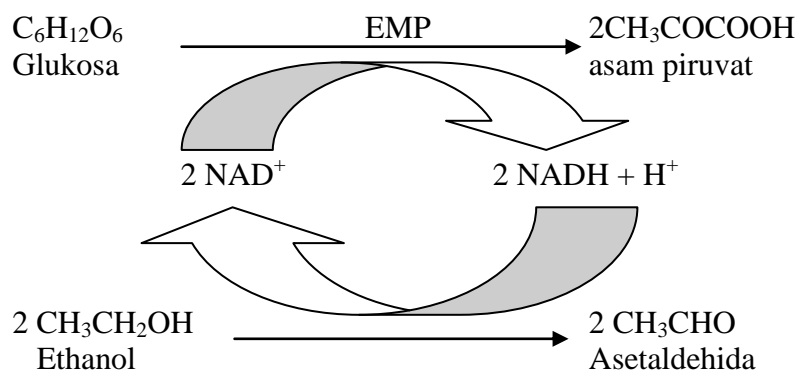
¹⁸ *Ibid*, h. 61.

¹⁹ *Ibid*, h. 61.

Jika asetil-fosfat diubah menjadi etanol, ikatan energi tinggi akan hilang dan hasil keseluruhan adalah satu mol ATP per mol glukosa sebagai berikut.²⁰



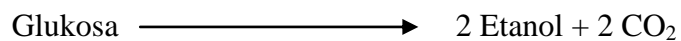
- b). Tahap kedua fermentasi, asam piruvat akan diubah menjadi produk-produk akhir yang spesifik untuk berbagai proses fermentasi, menggunakan atom hydrogen yang diproduksi pada tahap pertama fermentasi. Produk-produk tersebut terbentuk oleh reaksi-reaksi yang dikatalis oleh enzim-enzim tertentu. Salah satu contoh adalah fermentasi glukosa oleh khamir melalui jalur EMP, menghasilkan al-kohol dengan reaksi sebagai berikut.²¹



²⁰*Ibid*, h. 61.

²¹*Ibid*, h. 62.

Reaksi di atas, asetildehida bertindak sebagai penerima hidrogen dalam fermentasi, dimana hasil reduksinya oleh NADH₂ menghasilkan ethanol, dan NAD yang teroksidasi kemudian dapat digunakan lagi untuk menangkap hydrogen. Reaksi keseluruhan adalah sebagai berikut:²²



Berdasarkan hasil pengamatan kadar bioethanol terbanyak yaitu terdapat pada lama fermentasi 48 jam dengan kadar bioethanol sebesar 0,25% sedangkan untuk waktu 24 jam negatif mengandung bioethanol dan pada waktu lama fermentasi 72 jam menghasilkan kadar bioethanol sebesar 0,20% dapat dilihat pada tabel 4.1 dan gambar 4.1 , hal ini membuktikan bahwa puncak fermentasi terjadi pada waktu 48 jam kemudian mengalami penurunan pada waktu 72 jam.

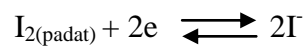
5. Proses titrasi iodometri

Setelah melakukan proses fermentasi untuk mengetahui kadar atau kandungan bioethanol yang terdapat didalam limbah kulit durian (selulosa) dengan bantuan khamir *Saccharomyces cerevisiae* maka dilakukan analisi dengan menggunakan metode titrasi iodometri. Titrasi iodometri adalah suatu metode yang menggunakan titrasi langsung dan tidak langsung. Titrasi langsung dengan menggunakan larutan standar iodin sedangkan titrasi tidak

²²*Ibid* , h. 62.

langsung melibatkan titrasi iodine yang diproduksi dalam reaksi dengan larutan standar tiosulfat.²³

Prinsip umum metode iodometri adalah iod bebas seperti halogen lain dapat menangkap elektron dari zat pereduksi, sehingga iod sebagai oksidator. Ion I⁻ siap memberikan elektron dengan adanya zat penangkap elektron, sehingga I⁻ bertindak sebagai zat pereduksi. Metode iodometri dalam analisis volumetri didasarkan pada proses oksidasi reduksi yang melibatkan:²⁴



Pada beberapa literatur, sering reaksi ini dituliskan sebagai berikut:



Pada penelitian ini untuk analisis kadar bioethanolnya menggunakan metode titrasi iodometri tidak langsung. Titrasi iodometri tidak langsung adalah titrasi terhadap iodine bebas (I₂) dalam larutan dimana oksidator yang akan ditetapkan direduksi dengan iodida (I⁻) berlebih. Kemudian I₂ yang dihasilkan dititrasi dengan larutan standar natrium tiosulfat (Na₂S₂O₃).²⁵

Proses titrasi iodometri yang dilakukan pada pengamatan ini akan dijelaskan sebagai berikut:

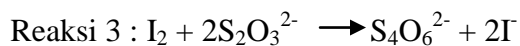
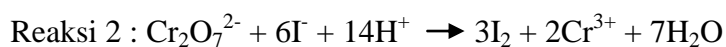
1. filtrat yang telah diperoleh (perasan hasil fermentasi limbah kulit durian (selulosa) dengan bantuan *Saccharomyces cerevisiae*) diencerkan dengan menggunakan aquades untuk memperkecil konsentrasi,

²³ Didik setiyo widodo dan Retn ariadi lusiana. *Kimia analisis kuantitatif*. Yogyakarta: Graha Ilmu, 2010. Hal: 129

²⁴ *Ibid*, h. 129

²⁵ Susi Yanti, *Analisis Kadar Bioethanol Pada tape Singkong Berdasarkan Variasi Lama Fermentasi*, Palangkaraya: Progam Studi Pendidikan Kimia Universitas Palangkaraya, 2014, h. 3.

2. Kemudian menambahkan larutan kalium bikromat, penambahan kalium bikromat ini bertujuan untuk mengoksidasi ethanol menjadi asam etanoat, reaksi ini berlangsung dalam suasana asam sehingga ditambahkan H₂SO₄ pekat dan dipanaskan untuk mempercepat reaksi.
3. Selanjutnya menambahkan KI agar kromat yang tidak habis bereaksi dengan ethanol akan membentuk I₂. Setelah sampel jadi, dilakukan proses titrasi dengan menggunakan Na₂S₂O₃. Dalam proses titrasi, perlu konsentrasi tinggi agar titik titrasinya sesuai dengan kadar larutan tersebut. Reaksi yang terjadi pada penyiapan sampel untuk dititrasi adalah sebagai berikut:²⁶



Analisis data menggunakan perhitungan kimia yaitu analisis kuantitatif dengan penentuan titik ekuivalen dalam titrasi. Analisis data dilakukan dengan menggunakan perhitungan yang didasari oleh perbandingan mol dari reaksi yang berlangsung sebagai berikut:

²⁶*Ibid*, h. 4.

$$n (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{sisia}} = \frac{1}{6} n (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$n (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{3}{2} n (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$m \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{Mr C}_2\text{H}_5\text{OH} \times n \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$\text{Massa C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{VP}{VPG} \times \frac{VP}{VYP} \times m \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$\text{Kadar C}_2\text{H}_5\text{OH} (\%) = \frac{\text{Massa C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\text{Massa singkong}} \times 100 \%$$

6. Implementasi Penelitian Terhadap Pendidikan

Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan limbah selulosa dalam kulit durian (*Durio zibethinus*) sebagai bahan baku pembuatan bioetanol melalui proses fermentasi *Saccharomyces cerevisiae*, dengan adanya penelitian ini diharapkan dapat memberi rangsangan atau implus pada pelajar agar bisa memanfaatkan limbah atau menemukan hal baru yang berguna. Limbah kulit durian di Palangka Raya belum dimanfaatkan secara maksimal, hanya di buang di TPU saja jadi, dengan adanya penelitian diharapkan juga bisa menambah wawasan bagi para pelajar tentang pemanfaatan limbah.

7. Integrasi Islam dan Sains

Sebagai manusia yang beriman dan dikaruniai akal, manusia selalu diperintahkan untuk berpikir dan belajar tentang sesuatu yang belum diketahui manfaatnya seperti macam-macam tumbuh-tumbuhan serta makhluk hidup lainnya. Hal ini seperti dijelaskan di dalam firman Nya pada Q.S An Nahl [16] : 67 berikut ini:



Artinya:

67. Dan dari buah korma dan anggur, kamu buat minuman yang memabukkan dan rezki yang baik. Sesungguhnya pada yang demikian itu benar-benar terdapat tanda (kebesaran Allah) bagi orang yang memikirkan.

Maksud ayat di atas bahwa dari tumbuhan kurma dan anggur, kamu juga dapat membuat sesuatu yang darinya yakni dari hasil perasannya, sejenis minuman yang memabukkan dan rezki yang baik yang tidak memabukkan, seperti perasan anggur atau kurma yang segar atau cuka dan selai.²⁷

Berdasarkan firman Allah SWT di atas, bahwa sesuatu itu bisa dimanfaatkan untuk sesuatu yang berguna atau baik tetapi juga bisa menjadi masalah. Peneliti terinspirasi untuk memanfaatkan limbah kulit durian untuk menjadi bioethanol agar bisa lebih bermanfaat .

²⁷ Supriadi Akhmad dan Jumrodah, *Tafsir Ayat-ayat Biolog*, Yogyakarta : Kanwa Publisher, 2013, h. 234.