

Pembuatan Bioetanol dengan Cara Hidrolisis Menggunakan Kertas Koran Bekas serta Pemurnian Menggunakan Agen Pengering (MgSO_4 , Na_2SO_4 , dan CaCl_2)

Charisma Nurwiyono Putri dan Budi Utami

Program Studi Pendidikan Kimia FKIP
Universitas Sebelas Maret Surakarta
putricharisma13@gmail.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan: (1) memanfaatkan kertas koran bekas sebagai bahan baku pembuatan bioetanol dan (2) mengetahui keefektifan Na_2SO_4 , CaCl_2 , dan MgSO_4 sebagai zat untuk memurnikan bioetanol. Penelitian ini dilakukan dengan metode eksperimen. Pembuatan bioetanol diawali dengan proses pretreatment untuk delignifikasi. Hidrolisis kertas koran dilakukan secara enzimatik menggunakan enzim selulase. Metode pemurnian bioetanol dari kertas koran dilakukan dengan metode destilasi yang dilanjutkan dengan metode *desiccation* menggunakan bahan pengering MgSO_4 , Na_2SO_4 , dan CaCl_2 . Uji karakterisasi bioetanol menggunakan instrumen *Gas Chromatography/Mass Spectroscopy* (GC-MS) dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). Pengukuran kadar bioetanol menggunakan instrumen *Gas Chromatography* (GC). Hasil penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa: (1) kertas koran dapat digunakan sebagai bahan pembuatan bioetanol generasi kedua dengan proses *pretreatment*, hidrolisis enzimatik, fermentasi, dan destilasi (2) zat MgSO_4 , Na_2SO_4 , dan CaCl_2 dapat digunakan untuk memurnikan bioetanol dari kertas koran. Zat MgSO_4 merupakan agen pengering yang paling optimum untuk memurnikan bioetanol dari kertas koran.

Kata-kata kunci: bioetanol, kertas koran, hidrolisis enzimatik, *desiccation*

Abstract

This research was performed to: (1) utilize newspaper as raw material for bioethanol production and (2) examine the effectively of bioethanol purification of newspaper by using Na_2SO_4 , CaCl_2 , and MgSO_4 substances. This research was used by experimental method. First step of bioethanol production was conducted using a pretreatment process to break down the lignin content. Hydrolysis of newspaper was done enzymatically using the cellulose enzyme. Bioethanol purification method of newspaper was done through distillation and desiccation methods using MgSO_4 , Na_2SO_4 , and CaCl_2 as drying agent. Bioethanol characterization was determined by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy (GCMS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results of this research indicated as follows: (1) newspaper can be used as raw material for second generation of bioethanol production with pretreatment process, enzymatical hydrolysis, fermentation, and distillation and (2) Na_2SO_4 , CaCl_2 , and MgSO_4 substances can be used to purify bioethanol with MgSO_4 as the most optimum substances for purifying bioethanol from newspaper.

Keywords: bioethanol, newspaper, enzymatic hydrolysis, *desiccation*

PENDAHULUAN

Dewasa ini permasalahan akan bahan bakar minyak merupakan salah satu masalah global. Setiap orang mempunyai kecenderungan menggunakan energi dalam jumlah banyak demi memenuhi kebutuhan hidup, namun sangat disayangkan bahan bakar yang dipakai adalah bahan bakar yang tidak terbarukan karena berbahan dasar fosil.

Salah satu cara untuk mengatasi hal tersebut adalah dengan dibuatnya bahan bakar alternatif berupa bioetanol. Bioetanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) adalah cairan

biokimia dari proses fermentasi gula dari sumber karbohidrat menggunakan bantuan mikroorganisme. Bioetanol merupakan sebuah bahan bakar alternatif yang diolah dari tumbuhan dengan cara fermentasi, dimana memiliki keunggulan mampu menurunkan emisi CO_2 hingga 18% (Fauzi, 2011).

Pada umumnya bioetanol adalah etanol yang dibuat dari gula atau pati-patian yang biasa disebut sebagai bioetanol generasi pertama, namun bahan-bahan tersebut adalah bahan pangan/pakan. Hal itu

akan sangat berdampak pada harga bahan pangan pokok yang melambung tinggi sehingga tidak bernilai ekonomis. Maka dibuat bahan bakar alternatif dari biomassa lignoselulosa atau biasa disebut bioetanol generasi kedua. Lignoselulosa adalah bagian terbanyak dari sebuah tanaman yang tersusun dari hemiselulosa, selulosa, dan lignin serta sedikit kandungan ekstraktif. Maka dengan dibuatnya bioetanol dari senyawa lignoselulosa ini diharapkan mampu mengganti bahan baku bioetanol yang semula dari bahan baku yang mengandung gula atau pati-patian langsung, menjadi dari bahan-bahan yang mengandung lignoselulosa (Soerawidjaja dan Amiruddin, 2007).

Berdasarkan Roadmap Sektor Energi Bioetanol, pada tahun 2011-2015 pembuatan bioetanol di Indonesia masih bertumpu pada bahan dasar karbohidrat dan riset terkait mengenai perbaikan *strain yeast*, dan pengembangan teknologi untuk proses fermentasi. Dengan pengembangan prospek bioetanol tersebut diharapkan pasokan bioetanol dipasaran sebagai *Fuel Grade Ethanol* (FGE) diharapkan dapat mencapai 3,08 juta kiloliter (15% total konsumsi bensin). Sedangkan pada tahun 2016-2025 prospek pembuatan bioetanol di Indonesia mulai beralih dari pati/karbohidrat menjadi berbahan dasar serat lignoselulosa sebagai bahan baku bioetanol dan bahan bakar. Adanya hal tersebut diharapkan pada tahun 2016-2025 pasokan bioetanol dipasaran mencapai 4,99 juta kiloliter (20% total konsumsi bensin) (Kementerian Negara Riset dan Teknologi, 2006).

Salah satu bahan yang mengandung lignoselulosa adalah sampah koran/kertas koran. Kertas koran terbuat dari bahan baku kayu, sehingga di dalam kertas koran tersebut terdapat senyawa lignoselulosa dalam jumlah yang cukup banyak. Selain itu, digunakan kertas koran bekas sebagai bahan baku pembuatan bioetanol lignoselulosa karena semakin meningkatnya sampah kertas di Indonesia maupun di dunia. Seperti yang kita ketahui, bahwa konsumsi kertas di Indonesia dan di dunia terus mengalami peningkatan. Konsumsi kertas pada tahun 2003 yang mencapai 5,31 ton, untuk tahun 2004 kebutuhan konsumsi kertas menjadi 5,40 juta ton, sedangkan pada tahun 2005 konsumsi meningkat lagi ke 5,61 juta ton serta pada tahun 2009 konsumsi kertas dapat mencapai 6,45 juta ton.

Fenomena *paperless* tidak berpengaruh banyak terhadap permintaan kertas di era digital seperti sekarang. Walaupun ada usaha dari berbagai perusahaan Indonesia untuk mengurangi pemakaian kertas yang tidak diperlukan, masih lebih banyak perusahaan yang konsumsi kertasnya meningkat dibandingkan yang menurun. Penggunaan kertas

untuk kebutuhan kantor di negeri ini tumbuh dengan rata-rata penggunaan 300 lembar kertas per bulan untuk setiap karyawan. Hal tersebut pasti akan berdampak pada kelestarian hutan dan kebutuhan O₂ di Indonesia maupun di dunia.

Bahan lignoselulosa merupakan substrat terbanyak yang belum digunakan secara maksimal. Akan tetapi komponen bahan lignoselulosa ini sangat kompleks, sehingga dalam penggunaannya sebagai substrat untuk produksi bioetanol harus melalui beberapa tahapan, antara lain pretreatment dengan delignifikasi untuk melepas selulosa dan hemiselulosa dari ikatan kompleks lignin, depolimerisasi untuk mendapatkan gula bebas dan fermentasi gula untuk mendapatkan produksi bioetanol (Anindyawati, 2009). Penelitian ini menggunakan *Saccharomyces cerevisiae* dalam tahap fermentasi untuk menghasilkan etanol yang tinggi, toleran terhadap kadar etanol yang tinggi, mampu hidup pada suhu tinggi, tetap stabil selama kondisi fermentasi dan juga dapat bertahan hidup pada pH yang rendah (Sari, dkk., 2012). Dari beberapa agen pengering yang direkomendasikan untuk senyawa aldehida, keton, ester dan alkohol, MgSO₄, Na₂SO₄, dan CaCl₂ dipilih karena memiliki keunggulan diantaranya adalah memiliki kapasitas yang besar untuk menyerap air serta dapat membentuk hidrat pada suhu di bawah 33°C.

METODE

Pembuatan Bioetanol

Mula-mula kertas koran direndam dalam air dan dibiarkan hingga lunak. Kertas koran yang direndam dalam air, kertas yang sudah lunak, diblender sampai menjadi bubur kertas. Bubur kertas tersebut kemudian dijemur agar kering dengan ukuran yang dibuat lebih kecil. Tujuan dari proses ini menurut Seftian, dkk. (2012) adalah untuk membuka struktur lignoselulosa agar selulosa menjadi lebih mudah diakses oleh enzim selulase untuk memecah polimer polisakarida menjadi monomer gula. Pelarut yang digunakan pada proses *pretreatment* adalah larutan NaOH 1,5%. Pada proses ini kertas koran ditambah dengan larutan NaOH 1,5% kemudian dimasukkan dalam autoclave pada temperatur 105°C tekanan 1 atm selama 30 menit. Kemudian kertas koran dipisahkan dari fase cairnya dan dicuci fase padatnya dengan menggunakan air hingga pH netral.

Proses berikutnya dilakukan dengan menambahkan akuades pada hasil pretreatment. Kemudian diatur pH dengan menambahkan buffer sitrat pH 4,8 dan dipanaskan dalam autoclave selama 30 menit pada suhu 100°C. Setelah 30 menit, tunggu hingga suhu turun menjadi 45-50°C. Diambahkan enzim selulase dengan komposisi enzim 10g/100 mL

buffer sitrat. Diaduk bubuk kertas tersebut secara merata dan diamkan selama 24 jam. Hasil dari tahap ini adalah bubuk kertas yang nantinya akan difermentasi menjadi bioetanol.

Fermentasi dilakukan dengan mengatur pH bubuk hasil hidrolisis dengan menggunakan buffer sitrat 4,8 kemudian ditambahkan 4 gram *Saccharomyces cerevisiae*. Ditambahkan nutrisi berupa 5 gram urea dan 5 gram NPK. Diaduk hingga merata dan tutup rapat wadah yang digunakan fermentasi. Fermentasi dilakukan selama 5 hari. Hasil fermentasi ini adalah bioetanol yang bercampur dengan air dan juga gas CO₂. Distilasi dilakukan dengan suhu ±78-85°C.

Karakterisasi Menggunakan FTIR dan GC-MS

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Shimadzu-8201PC adalah instrumen yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari suatu sampel berupa padatan, cairan, ataupun gas yang belum diketahui strukturnya. Tipe ikatan yang berlainan dari suatu struktur senyawa akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang tertentu sesuai dengan ikatan yang ada. Pada metode analisis *Gas Chromatography Mass Spectroscopy* (GC-MS) Shimadzu-GC 2010 MSQP 2010S adalah dengan membaca spektra yang terdapat pada kedua metode yang digabung. Berdasarkan data waktu retensi yang sudah diketahui dari literatur, bisa diketahui senyawa apa saja yang ada dalam sampel.

Pengujian Menggunakan GC

Dalam penelitian ini digunakan instrumen *Gas Chromatography* dengan detektor FID. *Flame Ionization Detector* (FID) merupakan detektor yang memiliki reproduktifitas maksimal untuk berbagai aplikasi. Suhu yang digunakan adalah 40-160°C dan gas yang digunakan sebagai gas pembawa adalah Nitrogen (N₂).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Bioetanol

Pretreatment bertujuan untuk memecah ikatan lignin (delignifikasi), menghilangkan kandungan lignin dan hemiselulosa, merusak struktur kristal dari selulosa serta meningkatkan porositas bahan. Menurut Anita, *et al.* (2011) pretreatment NaOH lebih menyerang polimer lignin dibandingkan dengan selulosa serta meningkatkan laju delignifikasi. *Pretreatment* NaOH menyebabkan terjadinya kehilangan gugus fungsi C=O pada hemiselulosa. Hasil dari tahap ini adalah selulosa yang sudah terpisah dari ligninnya.

Enzim selulase merupakan enzim yang mampu memutuskan ikatan glikosidik (1,4) pada selulosa, selodekstrin, selobiosa, dan turunan selulosa lainnya. Enzim selulase terdiri dari endoglucanase, exoglucanase, dan -glukosidase. Endoglucanase berfungsi untuk memecah polisakarida selulosa menjadi rantai yang lebih pendek yaitu oligosakarida. Endoglucanase bekerja pada wilayah serat selulosa yang mempunyai kristalinitas rendah untuk memecah selulosa secara acak dan membentuk ujung rantai yang bebas. Exoglucanase (cellobiohidrolase) berfungsi mengubah satuan oligosakarida menjadi molekul-molekul disakarida. Sedangkan -glukosidase berfungsi untuk mengkonversi atau memecah satuan disakarida menjadi dua molekul glukosa yang merupakan gula sederhana yang dapat diubah menjadi etanol (Saropah, dkk., 2012). Reaksi mekanisme enzim selulase disajikan pada **Gambar 1**.

Pada proses fermentasi fungi enzim zimase adalah untuk memecah polisakarida (pati) yang masih terdapat dalam proses hidrolisis untuk diubah menjadi monosakarida (glukosa). Sedangkan enzim invertase selanjutnya mengubah monosakarida menjadi alkohol dengan proses fermentasi.

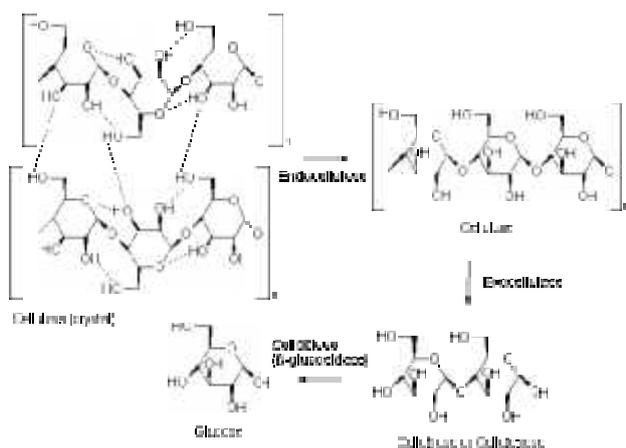
Karakterisasi Menggunakan FTIR dan GC-MS

Hasil spektra pada **Gambar 2** dapat dianalisis bahwa pada bilangan gelombang sekitar 3500 terdapat serapan yang kuat dan melebar, hal ini menunjukkan adanya gugus OH *stretching* dalam sampel. Serapan yang melebar menunjukkan adanya interaksi antar molekul antara elektro positif H dengan elektronegatif O yang membentuk ikatan hidrogen. Serapan kecil atau lemah pada daerah bilangan gelombang 2900-3000 menunjukkan adanya ikatan C-H dari CH₂ asimetris dan simetris. Pada bilangan gelombang sekitar 1600-1700 terdapat serapan yang menunjukkan adanya ikatan O-H bending, sedangkan serapan pada bilangan gelombang 1100 menunjukkan ikatan C-O *stretching*. Dari serapan antara standar etanol dan sampel yang hampir serupa, maka dapat diidentifikasi bahwa sampel memiliki ikatan O-H, C-H, dan C-O. Hal ini menunjukkan bahwa sampel dari hasil percobaan merupakan etanol.

Spektra GC-MS pada **Gambar 3** menunjukkan bahwa sampel dari hasil percobaan memiliki dua peak atau puncak. Hal tersebut menunjukkan bahwa hasil distilasi pertama pada bioetanol tersebut belum 100% murni etanol. Pada waktu retensi 1,976 terdapat peak pertama yang menunjukkan adanya N₂O. Sedangkan pada waktu retensi 2,183 terdapat

peak kedua yang menunjukkan adanya senyawa etanol. Untuk mengetahui senyawa apa saja yang terdapat dalam sampel, dapat diketahui dari library instrumen GC-MS yang disajikan pada **Gambar 4** dan **Gambar 5**.

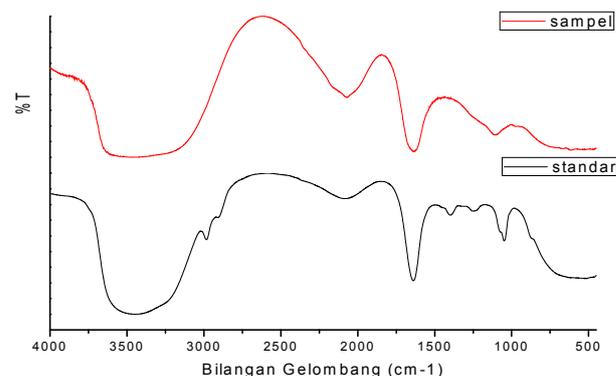
Dari kromatogram **Gambar 5** dapat dipastikan bahwa sampel dari hasil percobaan terdapat senyawa bioetanol. Hal ini dibuktikan dengan rumus molekul relatif etanol (C_2H_5OH) adalah 46 seperti yang tertera pada spektrum.



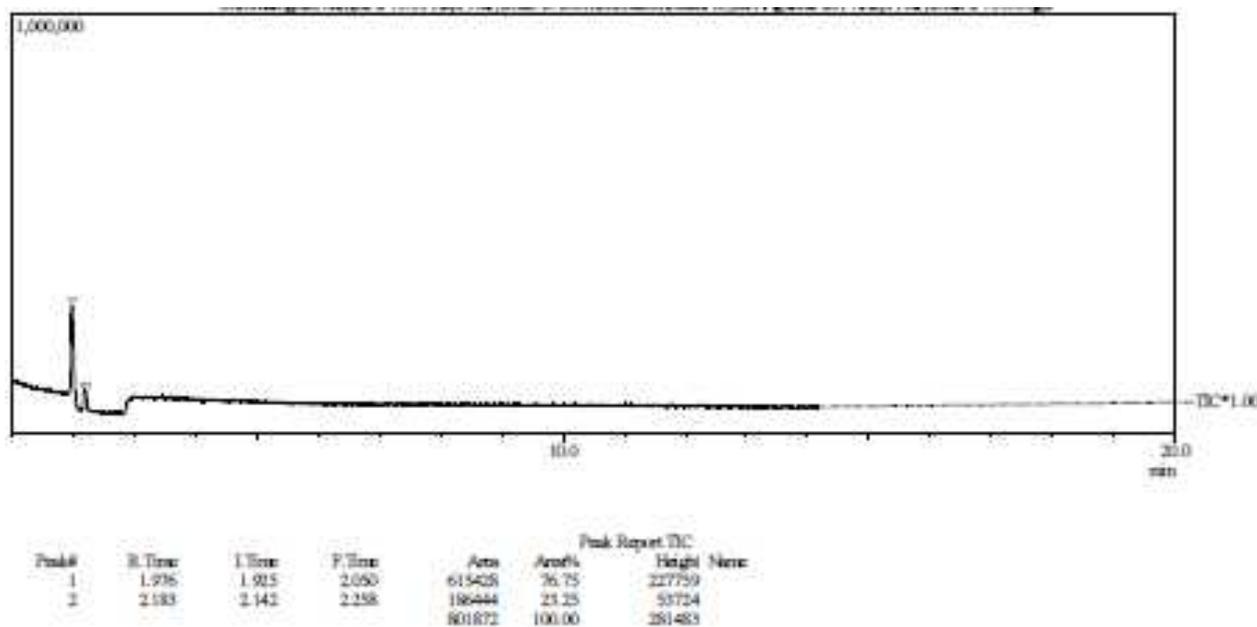
Gambar 1. Mekanisme kerja enzim selulase

Pengujian Menggunakan GC

Kadar bioetanol dapat diketahui dengan menggunakan instrumen GC. Caranya dengan memplotkan luas area sampel pada persamaan garis dari grafik hubungan antara luas area dengan kadar bioetanol standar yang diperoleh dari kromatogram pada waktu retensi yang relatif sama. Data hasil pembacaan luas area standar etanol untuk konsentrasi 89%, 85%, dan 90% disajikan pada **Tabel 1**.



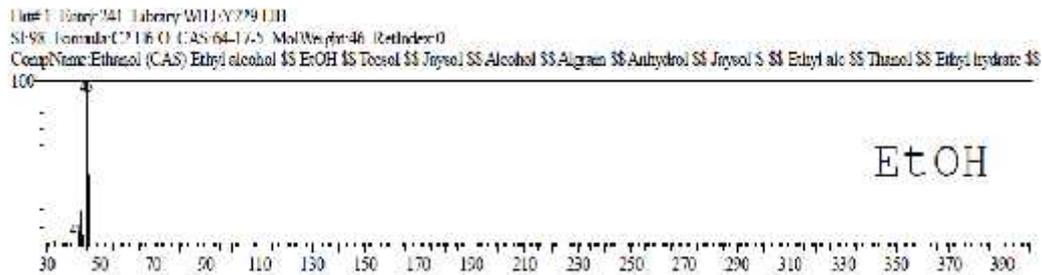
Gambar 2. Perbandingan Spektra FTIR untuk Etanol Standar dan Bioetanol



Gambar 3. Hasil Kromatogram GC-MS Sampel Bioetanol



Gambar 4. Spektrum Nitrous Oxide dari Library Instrumen GC-MS



Gambar 5. Spektrum Bioetanol dari Library Instrumen GC-MS

Tabel 1. Data Luas Area Standar Etanol

Kadar Etanol (%)	Waktu Retensi (menit)	Luas Area (Counts*s)
80	2,925	358,121
85	2,928	443,235
90	2,937	585,542
Sampel	2,916	257,815

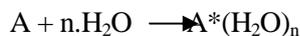
Tabel 2. Data Kadar Bioetanol dari hasil Proses *Desiccation*

Jenis <i>Desiccant</i>	Waktu Retensi (min)	Luas Area (Counts*s)	Kadar Etanol (%)
CaCl ₂	2,836	277,866	56,2
Na ₂ SO ₄	2,888	297,885	57,0
MgSO ₄	2,973	364,520	60,0

Dari **Tabel 1** dapat dibuat hubungan antara luas area dengan kadar etanol. Grafik hubungan luas area dan kadar etanol tersebut disajikan pada **Gambar 5**

Dari **Gambar 6** maka dapat dihitung kadar bioetanol dengan memplotkan luas area sampel pada persamaan garis yang telah diperoleh dari grafik hubungan antara luas area dan kadar etanol standar. Dari perhitungan diperoleh kadar bioetanol yang dihasilkan adalah 55,3%.

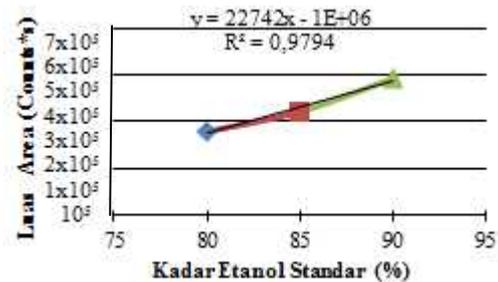
Pada penelitian ini menggunakan *desiccant* atau digunakan (agen pengering) Kalsium klorida (CaCl₂), Natrium sulfat (Na₂SO₄), dan Magnesium sulfat (MgSO₄). Dari ketiga bahan tersebut mudah membentuk hidrat pada suhu yang rendah dengan reaksi sebagai berikut:



Proses *desiccation* pada penelitian ini berlangsung dengan mencampurkan bioetanol dengan *desiccant* selama 1 hari. Kadar bioetanol

DAFTAR PUSTAKA

- Anindyawati, T. 2009. *Prospek Enzim dan Limbah Lignoselulosa untuk Produksi Bioetanol*. Pusat Penelitian Bioteknologi-LIPI. Bogor.
- Anita, S.H., Fajriutami, T., Fitria, R.A.E, Yanto, D.H.Y., & Hermiati, E.2011, *Pretreatment Trametes Versicolor and Pleurotus ostreatus pada Bagas untuk Produksi Bioetanol*, Cibinong Bogor: Lipi Press.



Gambar 6. Grafik Hubungan antara Luas Area dan Kadar Etanol Standar

dengan memplotkan luas area sampel pada persamaan garis dari grafik hubungan antara luas setelah melalui tahap *desiccation* dapat dihitung area dengan kadar etanol standar.

Kadar bioetanol dari hasil *desiccant* dapat dihitung dengan cara memplotkan luas area sampel pada persamaan garis yang telah diperoleh dari grafik hubungan luas area dengan kadar etanol standar. Kadar bioetanol yang dihasilkan disajikan pada **Tabel 2**.

Berdasarkan data pada **Tabel 2** di atas dapat disimpulkan bahwa *desiccant* paling optimum untuk menyerap kadar air dalam bioetanol adalah MgSO₄.

KESIMPULAN

Kertas koran dapat digunakan sebagai bahan pembuatan bioetanol generasi kedua dengan proses pretreatment, hidrolisis enzimatis, fermentasi, dan distilasi. Zat Na₂SO₄, CaCl₂, dan MgSO₄ dapat digunakan untuk mengeringkan bioetanol dari kertas koran, dan MgSO₄ merupakan agen pengering yang paling optimum untuk memurnikan bioetanol dari kertas koran.

- Fauzi, A.F.A. 2011. Pemanfaatan Buah Pepaya (*Carica papaya* L.) sebagai Bahan Baku Bioetanol dengan Proses Fermentasi dan Destilasi, UNDIP - Semarang

- Kementerian Negara Riset dan Teknologi.Indonesia 2005-2025. Buku Putih. Penelitian, Pengembangan dan Penerapan Ilmu dan Teknologi Bidang Sumber Energi Baru dan Terbarukan untuk Mendukung Keamanan dan Ketersediaan Energi Tahun 2025. 2006. Jakarta. hal. 34.
- Sari, Indah, T., Maryadi, Haviz, & Muhammad, 2012. Pembuatan Bioetanol dari Koran Bekas dengan Hidrolisis Asam Encer (Studi Pengaruh Konsentrasi, Waktu, dan Temperatur Hidrolisis). *Prosiding SNTK TOPI 2012*. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya: Palembang
- Soerawidjaja., T.H. & Amiruddin, A. 2007. Mengantisipasi Pemanfaatan Bahan Lignoselulosa untuk Pembuatan Bioetanol: Peluang dan Tantangan. Seminar Nasional Diversifikasi Sumber Energi untuk Mendukung Kemajuan Industri dan Sistem Kelistrikan Nasional, UNS-Surakarta.
- Seftian, D., Antonius, F., & Faizal, M. 2012. Pembuatan Etanol dari Kulit Pisang Menggunakan Metode Hidrolisis Enzimatik dan Fermentasi. *Jurnal Teknik Kimia*, 1(18), Universitas Sriwijaya.
- Saropah, D.A., Jannah, A., & Maunatin, A. 2012. Kinetika Reaksi Enzimatik Ekstrak Kasar Enzim Selulase Bakteri Selulolitik Hasil Isolasi dari Bekatul. *Alchemy*, 2(1), 34-45.