

**Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang**

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.

b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

## PENDAHULUAN

### Latar Belakang

Berkurangnya sumber bahan bakar minyak di Indonesia ditambah dengan laju penggunaannya yang meningkat mendorong berbagai kalangan untuk mencari sumber-sumber energi baru untuk menggantikan minyak bumi, salah satunya adalah bahan bakar nabati. Bahan bakar berbasis nabati diharapkan dapat mengurangi terjadinya kelangkaan BBM, juga dapat mengurangi pencemaran lingkungan, sehingga lebih ramah lingkungan. Salah satu contoh bahan bakar nabati adalah bioetanol. Bioetanol dapat dibuat dari bahan-bahan bergula, berpati, atau berserat. Bahan baku yang biasa digunakan sebagai bioetanol antara lain adalah singkong atau ubi kayu, tebu, nira, sorgum, nira nipah, ubi jalar, ganyong, rumput laut dan lain-lain.

Dari bahan baku tersebut, rumput laut memiliki keunggulan sebagai bahan baku bioetanol. Keunggulan tersebut adalah lahan budidaya yang luas di Indonesia mencapai 2,2 juta hektar (Dahuri, 2002); potensi hasilnya yang diperkirakan mencapai 145.850 ton basah/tahun; mudah dibudidayakan tanpa modal yang besar untuk irigasi, pupuk, dan sebagainya; waktu panen relatif singkat (4-6 kali/tahun) dan memiliki kemampuan penyerapan CO<sub>2</sub> mencapai 36,7 ton per hektar, lebih besar 5-7 kali dibandingkan tanaman kayu (Wie, et al., 2009). Dalam pengolahannya sebagai bioetanol, komponen utama dalam rumput laut (pati) merupakan komponen yang akan dikonversi menjadi bioetanol. Oleh karena itu, sangat penting untuk mengetahui pengaruh hidrolisis asam dari rumput laut terhadap perolehan *fermentable sugar* dalam proses pembuatan bioetanol. Dengan penelitian lebih lanjut, diketahuinya ini akan membantu produsen bioetanol untuk mengetahui spesies yang dapat menghasilkan bioetanol yang baik, dilihat dari jumlah pati yang dihasilkan spesies tersebut setelah dihidrolisis.

### Perumusan Masalah

Permasalahan yang menjadi fokus tulisan ini adalah:

1. Beragamnya spesies rumput laut di Indonesia dengan jenis karbohidrat yang berbeda-beda
2. Adanya pengaruh jenis karbohidrat dan proses hidrolisis asam terhadap efisiensi pembuatan bioetanol dan produk bioetanol yang dihasilkan

### Tujuan

Tujuan penulisan karya tulis ilmiah ini adalah untuk mempelajari pengaruh hidrolisis asam dari rumput laut terhadap perolehan *fermentable sugar* dalam proses pembuatan bioetanol.

**Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang**

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.

b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

## GAGASAN

### Rumput Laut

Rumput laut adalah salah satu jenis alga yang hidup di perairan dan merupakan tanaman tingkat rendah yang tidak memiliki perbedaan susunan kerangka seperti akar, batang, dan daun. Rumput laut dikenal juga dengan nama *seaweed* merupakan bagian terbesar dari makro alga yang tergolong dalam divisi Thalophyta (Winarno, 1996).

Komposisi kimia rumput laut bervariasi karena perbedaan individu, spesies, habitat, kematangan, dan kondisi lingkungannya. Komponen utama rumput laut adalah karbohidrat (gula dan *vegetable-gum*), protein, lemak dan abu yang sebagian besar merupakan senyawa garam natrium dan kalium (Ishibashi dan Yamamoto, 1960).

Umumnya kandungan protein kasar, karbohidrat, lemak dan abu dari rumput laut kering berturut-turut adalah 5 – 35%, 35-74%, 0.2-3.8% dan 10-15% (Ito dan Hori, 1989). Komponen rumput laut segar adalah air yang mencapai 80-90%, sedangkan kadar protein dan lemaknya sangat kecil. Dalam 100 g rumput laut kering mengandung asam lemak  $\omega$ -3 berkisar 128 - 1629 mg dan asam lemak  $\omega$ -6 berkisar 188-1704 mg (Winarno, 1996).

### Hidrolisis Asam

Hidrolisis merupakan reaksi kimia yang memecah molekul menjadi dua bagian dengan penambahan molekul air ( $H_2O$ ), dengan tujuan untuk mengkonversi polisakarida menjadi monomer-monomer sederhana. Satu bagian dari molekul memiliki ion hidrogen ( $H^+$ ) dan bagian lain memiliki ion hidroksil ( $OH^-$ ). Umumnya hidrolisis ini terjadi saat garam dari asam lemah atau basa lemah (atau keduanya) terlarut di dalam air. Reaksi umum yakni sebagai berikut:



Akan tetapi, dalam kondisi normal hanya beberapa reaksi yang dapat terjadi antara air dengan komponen organik. Penambahan asam, basa, atau enzim umumnya dilakukan untuk membuat reaksi hidrolisis dapat terjadi pada kondisi penambahan air tidak memberikan efek hidrolisis. Asam, basa maupun enzim dalam reaksi hidrolisis disebut sebagai katalis, yakni zat yang dapat mempercepat terjadinya reaksi (Lowry, 1987). Hidrolisis secara kimiawi umumnya menggunakan asam. Hidrolisis secara asam ini memiliki kelebihan karena murah dan mudah digunakan. Asam yang sering dipergunakan adalah asam sulfat, asam klorida dan asam fosfat. Beberapa polisakarida biasanya terhidrolisis oleh asam mineral seperti  $H_2SO_4$ . Selain

asam mineral, asam-asam organik seperti asam oksalat, asam trikloroasetat dan asam inflouroasetat juga dimanfaatkan sebagai katalis dalam proses hidrolisis pati (Tjokroadikoesoemo, 1986). Hidrolisis asam dapat dikategorikan melalui dua pendekatan umum, yaitu hidrolisis asam konsentrasi tinggi pada suhu rendah dan hidrolisis asam konsentrasi rendah pada suhu tinggi. Pemilihan antara dua cara tersebut biasanya didasarkan pada beberapa pertimbangan seperti laju hidrolisis, tingkat degradasi, produksi dan biaya total proses produksi (Kosaric et al., 1983).

Hidrolisis asam merupakan proses yang dilakukan secara acak atau tidak spesifik. Pada hidrolisis selulosa secara asam untuk menghasilkan gula, terbentuk pula 5-hidroksimetil-2-2 furfuraldehida atau disebut juga hidroksimetilfurfural (HMF) akibat penguraian glukosa pada suasana asam. HMF ini akan terus bereaksi membentuk asam-asam organik seperti asam levulinat dan asam format pada suasana asam dan suhu tinggi (Ulbricht et al., 1984). Pada umumnya komponen terlarut yang terdapat pada hasil hidrolisis asam polisakarida adalah xilosa, glukosa, selobiosa, furfuraldehida, hidroksimetilfurfural dan asam-asam organik seperti asam format, asam levulinat serta asam asetat (Tsao et al., 1978).

### Fermentasi Etanol

Bioetanol merupakan istilah untuk etanol yang terbuat dari bahan baku nabati dan diproduksi oleh mikroorganisme melalui proses yang disebut fermentasi. Etanol merupakan nama trivial dari etil alkohol ( $C_2H_5OH$ ), sering pula disebut alkohol saja. Bentuknya berupa cairan yang tidak berwarna dan mempunyai bau yang khas. Penggunaan etanol yang terbanyak adalah sebagai pelarut sebesar 40% untuk membuat asetildehid 36% untuk penggunaan secara kimiawi yang lain 15%, serta eter, glikol eter, etil asetat dan khoral 9% (Paturau, 1981). Jika dibakar, etanol menghasilkan karbondioksida dan air. Dengan mencampur etanol dan bensin, maka dapat dihasilkan bahan bakar campuran yang dapat terbakar dengan sempurna dan dapat mengurangi emisi pencemaran udara. Menurut Hambali et al. (2007), bioetanol memiliki karakteristik yang lebih baik dibandingkan dengan bensin berbasis petrokimia karena beberapa hal:

1. Bioetanol mengandung 35% oksigen, sehingga dapat meningkatkan efisiensi pembakaran dan mengurangi emisi gas rumah kaca.
2. Bioetanol memiliki nilai oktan yang lebih tinggi sehingga dapat menggantikan fungsi bahan aditif seperti metil tetra butil eter dan tetra etil timbal.
3. Bioetanol memiliki nilai oktan (ON) 96-113, sedangkan nilai oktan bensin hanya 85-96

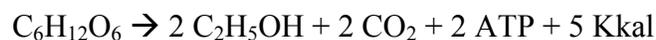
4. Bioetanol bersifat ramah lingkungan, karena gas buangnya rendah terhadap senyawa-senyawa yang berpotensi sebagai karbon monoksida, nitrogen oksida, dan gas-gas rumah kaca.
5. Bioetanol mudah terurai dan aman karena tak mencemari air.
6. Bioetanol dapat diperbaharui (renewable energy) dan proses produksinya relatif lebih rendah dibandingkan dengan proses produksi bensin.

Umumnya, penggunaan bioetanol masih dalam bentuk campuran dengan bensin pada konsentrasi 10% (E-10) yaitu 10% bioetanol dan 90% bensin. Campuran bioetanol dalam bensin disamping dapat menambah volume BBM, juga dapat meningkatkan nilai oktan hingga mencapai poin ON 92-95. Selain itu, penambahan etanol dalam bensin dapat berfungsi sebagai pengganti MTBE (metil tetra butil eter) yang sekarang ini banyak digunakan sebagai bahan aditif alam bensin (Hambali et al., 2007).

Etanol dapat diperoleh dari hasil proses fermentasi. Fermentasi adalah suatu proses perubahan kimia pada substrat organik, baik karohidrat, protein, lemak atau lainnya oleh mikroba spesifik (Prescott dan Dunn, 1981). Mikroorganisme yang dipakai dalam fermentasi etanol umumnya adalah khamir. Khamir yang biasa digunakan untuk menghasilkan etanol adalah *Saccharomyces cerevisiae*. Produk metabolit utama adalah etanol, CO<sub>2</sub>, dan air, sedangkan beberapa produk lain dihasilkan dalam jumlah sedikit. Khamir ini bersifat fakultatif anaerobik (Oura, 1983).

Untuk substrat dari rumput laut, telah dilakukan beberapa penelitian sebelumnya namun jumlahnya masih belum banyak. Dari hasil penelitian yang dilakukan, antara lain diperoleh kadar etanol sebesar 4,1% (b/v) yang diproduksi dari rumput laut jenis *Gelidium amansii* (Kim, 2008) dan dari hasil penelitian Devis (2008) yang memproduksi bioetanol dari bahan limbah karaginan *Eucheuma cottonii* dihasilkan etanol berkadar 3,28 % (b/v).

Menurut Reed dan Rehm (1981), *Saccharomyces cerevisiae* sering dipakai pada fermentasi etanol karena menghasilkan etanol yang tinggi, toleran terhadap kadar etanol tinggi, mampu hidup pada suhu tinggi, tetap stabil selama kondisi fermentasi dan dapat bertahan hidup pada pH rendah. Harrison dan Graham (1970) menambahkan bahwa *Saccharomyces cerevisiae* dapat toleran terhadap alkohol yang cukup tinggi (12-18 % v/v), tahan terhadap kadar gula yang tinggi dan tetap aktif melakukan fermentasi pada suhu 4-32°C. Kunkee dan Mardon (1970) menyatakan bahwa *Saccharomyces cerevisiae* mampu memfermentasi glukosa, sukrosa, galaktosa serta rafinosa. Secara umum, mikroorganisme ini dapat tumbuh dan memfermentasi gula menjadi etanol secara efisien pada pH 3,5-6,0 dan suhu 28-35°C. Pada kondisi anaerobik, khamir memetabolisme gula menjadi etanol. Secara sederhana proses fermentasi etanol dari bahan baku yang mengandung gula terlihat pada reaksi berikut:

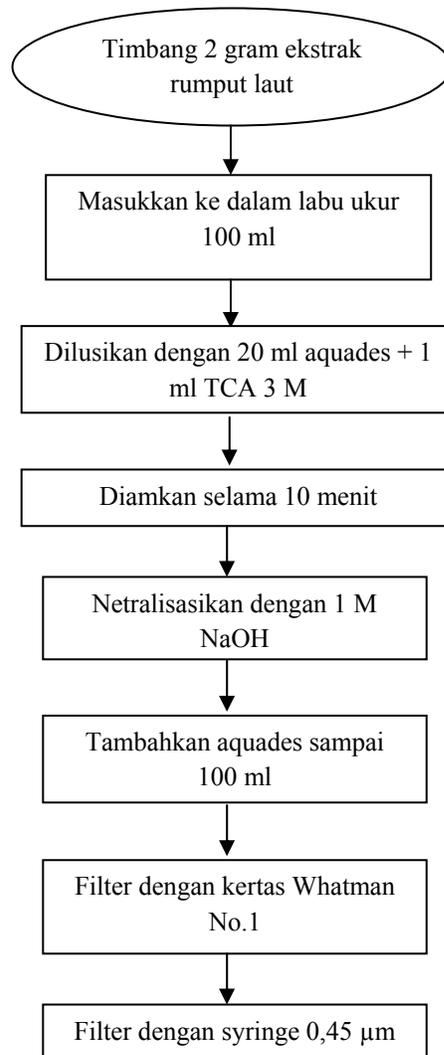


Setiap mol glukosa terfermentasi menghasilkan dua mol etanol, CO<sub>2</sub> dan ATP. Oleh karena itu, secara teoritis setiap gram glukosa memberikan 0,51 g etanol (Oura, 1983).

**Metode untuk mengetahui pengaruh hidrolisis asam terhadap perolehan fermentable sugar**

**1. Identifikasi Jenis Karbohidrat pada Rumput Laut**

Langkah kerja preparasi sampel dapat dilihat pada Gambar 1.



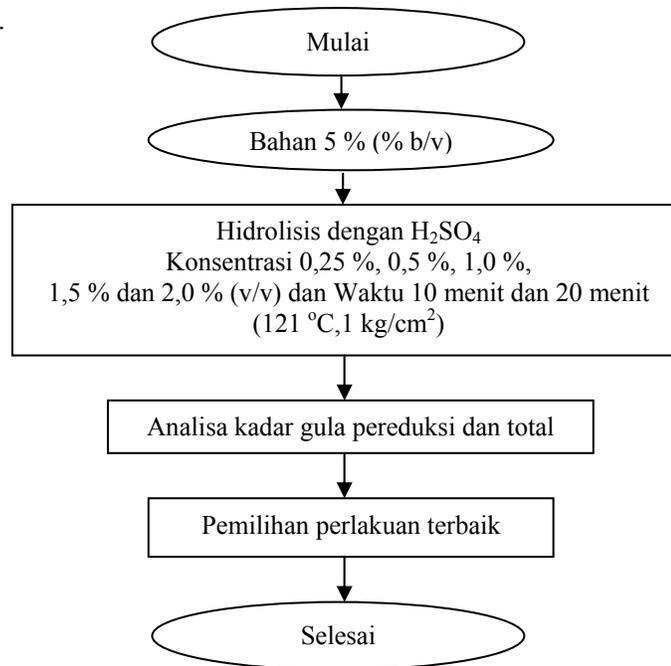
Gambar 1. Langkah kerja preparasi sampel HPLC

- a. Kemudian Sampel dimasukkan ke dalam venojek yang terlebih dahulu telah disterilkan. Kemudian ditutup rapat-rapat dan langsung dianalisis dengan menggunakan HPLC.

- b. Selanjutnya adalah penginjeksian sampel ke dalam perangkat HPLC. Sampel diuji dengan HPLC dengan menggunakan 3 jenis kolom yang berbeda untuk analisis karbohidrat.
- c. Semua data yang didapat kemudian dianalisis secara kuantitatif dengan membandingkan hasil kromatogram dari 3 jenis kolom yang berbeda dengan menggunakan uji “Completely Randomized Design” pola faktorial 3 x 3.

**2. Sakarifikasi dengan Hidrolisis Asam**

Hidrolisis polisakarida dilakukan secara asam. Sebanyak 5 % bahan digunakan dalam larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Untuk penentuan perlakuan hidrolisis asam yang digunakan, dipilih dua faktor yaitu konsentrasi asam dan waktu hidrolisis. Konsentrasi asam yang dipilih adalah lima taraf yakni 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % dan 2,0 % (v/v). Untuk waktu hidrolisis yang digunakan dipilih dua taraf yakni 10 dan 20 menit. Proses hidrolisis dilakukan dalam *autoclave* pada suhu 121 °C dengan tekanan 1 kg/cm<sup>2</sup> dengan dua kali ulangan. Hasil dari hidrolisis dianalisis kadar gula pereduksi dan total gulanya dan dipilih perlakuan terbaik berdasarkan parameter tersebut. Prosedur perlakuan ini ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Diagram Alir Sakarifikasi dengan Hidrolisis Asam

**3. Analisis Hasil Hidrolisis Asam**

Karakterisasi hasil hidrolisis asam meliputi analisis jenis gula, gula total, jenis monosakarida penyusun karbohidrat, dan derajat hidrolisisnya.

#### 4. Persiapan Kultur *Saccharomyces cerevisiae*

Isolat khamir *Saccharomyces cerevisiae* diremajakan pada media PDA dan diinkubasi selama 2 hari. Setelah itu isolat ditumbuhkan kembali dalam 30 ml media YGMP ( $\pm 9$  ose/30 ml) yang terdiri dari ekstrak khamir 5 g/l, malt ekstrak 5 g/l, glukosa 10 g/l, dan pepton 5 g/l. Inkubasi dilakukan pada *shaker* berkecepatan 120 rpm pada suhu kamar (28-30<sup>0</sup>C) selama 24 jam.

#### 5. Proses Fermentasi

Larutan substrat dihidrolisis yang telah disaring dan diambil filtratnya, kemudian dipekatkan hingga total gula sekitar 10%. Campuran ditambahkan pupuk NPK dan ZA masing-masing sebanyak 0,0% dan 0,15% dari volume larutan substrat. Volume yang digunakan adalah 300 ml. Selanjutnya larutan diatur pHnya hingga mencapai  $\text{pH} \pm 5$  menggunakan NaOH 1 N, kemudian sebelum substrat ditambahkan inokulum starter, dilakukan terlebih dahulu pasteurisasi pada suhu  $\pm 85^{\circ}\text{C}$  selama 5 menit. Inokulum starter yang ditambahkan sebesar 10% dari volume substrat.

Proses fermentasi berlangsung pada sistem tertutup selama 72 jam dalam suhu ruang. Labu ditutup dengan sumbat dan dihubungkan selang yang dimasukkan ke gelas ukur dalam air untuk mengukur laju gas CO<sub>2</sub> yang dihasilkan dari proses fermentasi. Hasil fermentasi kemudian dianalisa dengan terlebih dahulu dipasteurisasi pada suhu  $\pm 65^{\circ}\text{C}$  selama 30 menit untuk mengaktifkan mikroorganisme. Proses fermentasi secara umum dapat dilihat pada Gambar 3.

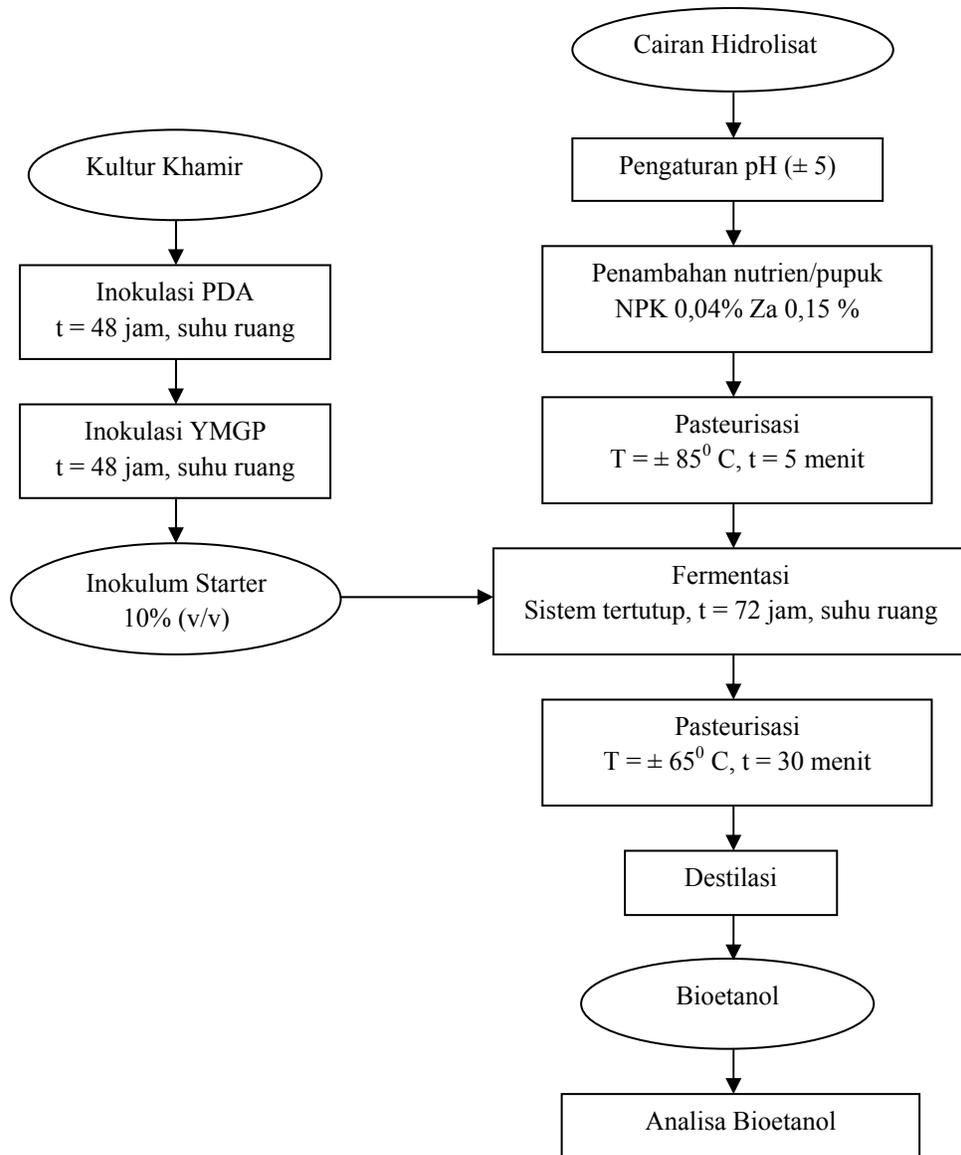
Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.

b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Gambar 3. Diagram Alir Proses Fermentasi Bioetanol

Setelah diketahui spesies rumput laut yang memiliki monosakarida paling banyak, maka dapat dilakukan fermentasi terhadap spesies tersebut. Diketuainya pengaruh hidrolisis asam pada spesies rumput laut di Indonesia akan membantu industri bioetanol di Indonesia dalam membudidayakan jenis rumput laut yang potensial, sehingga proses produksi bioetanol dapat berjalan lebih efisien.

## KESIMPULAN DAN SARAN

### Kesimpulan

Terbatasnya sumber bahan bakar minyak di Indonesia ditambah lagi dengan laju penggunaannya semakin meningkat mendorong berbagai kalangan untuk melakukan langkah-langkah penghematan energi dan mencari sumber-sumber energi baru untuk menggantikan minyak bumi.

Bioetanol merupakan salah satu bentuk dari bahan bakar nabati, yang dibuat dari bahan berserat atau berpati seperti singkong, ganyong, rumput laut, dan sebagainya. Salah satu bahan yang memiliki keunggulan sebagai bahan baku bioetanol adalah rumput laut. Rumput laut sangat menjanjikan sebagai bahan baku bioetanol karena ketersediaannya yang melimpah dan kecepatan budidayanya.

Indonesia sendiri merupakan negara yang memiliki keragaman rumput laut yang kaya. Setiap spesies rumput laut memiliki jenis karbohidrat yang berbeda, yang akan menentukan perolehan gula terfermentasi (*fermentable sugar*) yang merupakan salah satu penentu banyaknya rendemen bioetanol.

Oleh karena itu, perlu diketahui pengaruh reaksi hidrolisis asam terhadap perolehan *fermentable sugar*, terutama dari spesies rumput laut yang banyak dibudidayakan di Indonesia, sehingga proses produksi bioetanol dapat berlangsung dengan efisien.

### Saran

Perlu adanya penelitian lebih lanjut jenis-jenis karbohidrat pada berbagai jenis rumput laut lainnya, sehingga potensi spesies rumput laut tertentu sebagai komoditi produsen bioetanol dapat diidentifikasi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Hambali, E., S. Mujdalipah, A.H. Tambunan, A.W. Pattiwiri, dan R. Hendoroko. 2007. *Teknologi Bioenergi*. Agromedia, Jakarta.
- Harrison, J.S. dan J.C.J.Graham. 1970. *Yeast in Distillery Practice*. Academic Press, London.
- Ishibashi, M dan T. Yamamoto. 1960. In *Organic Constituents in Seaweeds*. Record of Oceanographic Work In Japan. 5 (2). 55.
- Ito, K. dan K. Hori, 1989. *Seaweed : Chemical Composition and Potential Uses*. Food Rev. Int. 5 (10) : 101.
- Kim, G.S. 2008. Method of Producing Biofuel Using Sea Algae. Patent Application Korea PCT/KR2008/001102.
- Kosaric, H., A. Wiczorec, G.P. Cosentino, R.J. Magee dan J.E. Presonil. 1983. Ethanol Fermentation. *Di dalam*. H. Dellweg (ed). *Biotechnology*. Volume III. Verlag Chemie, Weinheim.
- Lachke, A. 2002. Biofuel from D-Xylose the Second Most Abundant Sugar. Biochemical Science of Chemical Laboratory, India.
- Lowry, T.H. 1987. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*. Harper and Row Publishers, Inc. New York
- Oura, E. 1983. Reaction Product of Yeast Fermentation. *Di dalam* H. Dellweg (ed). *Biotechnology Volume III*. Academic Press, New York.
- Paturau, J.M. 1981. *By Products of Yeast Fermentations : An Introduction to Their Industrial Utilization*. Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam.
- Prahastha, Indra. 2010. Produksi Etanol dari Rumpun Laut *Sargassum* Sp. dan Limbah Agar *Gracilaria* Sp. Skripsi. Departemen Tin-IPB. FATETA-IPB. Bogor
- Prescott, S.C. dan C.G. Dunn. 1981. *Industrial Microbiology*. McGraw-Hill Book Co. Ltd., New York.
- Reed, G. dan H.J. Rehm. 1983. *Biotechnology Vol III. Industrial Microbiology*. AVI Publishing Company Inc, Connecticut.
- Taherzadeh M.J. dan Karimi K. 2007. Acid-Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials. *J Bioresources* 2 : 472-499.
- Tjokroadikoesoemo, P. 1986. *HFS dan Industri Ubi Kayu Lainnya*. Gramedia, Jakarta
- Tsao, G.T., M. Ladisch, T.A. Hsu, B. Dale, C. Ladisch dan T. Chou. 1978. Fermentation Substrates from Cellulosic Materials : Production of Fermentable Sugars from Cellulosic Materials. *Di dalam*. D. Perlman (ed). *Annual Reports on Fermentation Processes Volume 2*. Academic Press, New York.
- Ulbricht, R.J., J. Sharon dan J. Thomas. 1984. A Review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parental solutions. *Fundamental Appl. Toxicol.* 4: 843-853.
- Winarno, F.G. 1996. *Teknologi Pengolahan Rumpun Laut*. PT Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.