

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang dan Masalah

Jumlah penduduk Indonesia semakin bertambah setiap tahunnya, dampak negatif yang ditimbulkan dari peningkatan jumlah penduduk menyebabkan kebutuhan semakin meningkat salah satunya adalah bahan bakar. Bahan bakar minyak (BBM) adalah bahan bakar yang sangat penting dan sangat dibutuhkan oleh seluruh penduduk di dunia selain energi listrik. Bahan bakar minyak (BBM) merupakan energi atau minyak bumi yang tidak dapat diperbarui atau *non-renewable*, energi tersebut berasal dari bahan bakar fosil yang setiap hari di eksplorasi dan digunakan dalam berbagai sektor, seperti transportasi, industri, dan pemanasan yang mengakibatkan lambat laun minyak bumi mudah habis (Nasution, 2022).

Berdasarkan data Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM, 2022) penggunaan Bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia mengalami peningkatan setiap tahunnya. Pada tahun 2021 hingga tahun 2023, konsumsi BBM sebanyak 23,3 juta kiloliter (KL), 29,68 juta kiloliter (KL), 29,68 juta kiloliter (KL). Meningkatnya penggunaan bahan bakar dapat mengakibatkan kelangkaan (BBM), seperti yang telah disampaikan oleh Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral, bahwasanya Indonesia saat ini mengalami kekurangan akan cadangan minyak bumi dialami, dan diperkirakan cadangan minyak bumi hanya mampu bertahan selama 9,5 tahun (ESDM, 2021).

Pada proses pembentukan minyak bumi diperlukan waktu jutaan tahun untuk kembali menjadi minyak bumi. Keberadaan minyak bumi setiap tahunnya mengalami penurunan, dan diperkirakan pada tahun 2025 ketersediaan minyak bumi dunia akan mengalami kehabisan (Amin Sri Wahyu Ningrum, Vella Liani, 2016). Sehingga sebagai negara yang memiliki beragam kekayaan alam potensial, sehingga mampu menghasilkan bioenergi alternatif. Bioenergi alternatif dapat dihasilkan dari bahan bakar nabati (BBN). BBN dengan jenis bioetanol dan biodiesel menjadi pilihan yang digunakan untuk menggantikan peran minyak bumi.

Berdasarkan laporan *International Energy Agency* (IEA) memprediksikan bahwa pada tahun 2050. BBN akan dapat menurunkan kebutuhan minyak bumi

sebesar 20-40%. Semakin menipisnya minyak bumi dan semakin tingginya harga bahan bakar minyak secara global dalam beberapa tahun terakhir, menyebabkan beberapa negara di dunia meningkatkan upaya dalam menggunakan biofuel (bahan bakar cair berasal dari pengolahan tumbuhan) sebagai bahan bakar alternatif dan yang paling banyak digunakan adalah bioetanol.

Bioetanol merupakan etanol yang terbuat dari biomassa (tanaman) yang melalui proses fermentasi gula dari sumber karbohidrat (pati) yang menggunakan bantuan mikroorganisme dalam pengolahannya (Widyastuti, 2019). Bioetanol berpeluang besar dapat dikembangkan di Indonesia, dikarenakan memiliki bahan baku berlimpah yang dapat digunakan dalam pembuatan bioetanol. Bahan baku untuk pembuatan bioetanol bisa berupa bahan pertanian seperti aren, ubi kayu, bonggol jagung, nipah, sagu, tebu, limbah kulit kakao, dan sorgum.

Perkebunan kakao mengalami perkembangan pesat dalam 20 tahun terakhir, luas perkebunan di Indonesia tahun 2022 tercatat seluas 5.540 Ha dan produksi kakao saat ini mencapai 706.500 ton (Bps, 2021). Selain produksi, kakao juga menghasilkan limbah yakni limbah kulit kakao. Komponen buah kakao yang terbesar berasal dari kulit buah kakao atau biasa disebut dengan pod kakao, pada sekali produksi kakao menghasilkan limbah dalam jumlah banyak yakni 75,65% dari bahan baku pengolahan kakao (Sari *et al.*, 2019).

Kulit kakao adalah limbah kulit luar kakao yang sangat potensial dan mempunyai nilai produktivitas yang baik, namun masih banyak para petani kakao yang belum mengetahui cara pengolahan dari kulit kakao sehingga pengolahan kulit kakao belum optimal. Pada kulit luar buah kakao mengandung 19 % protein, 6,2% lemak, dan 16% serat kasar. Selain itu, kulit kakao adalah limbah lignoselulosik mengandung lignin, selulosa, dan hemiselulosa. Kandungan selulosa pada pod kakao sangat berpotensi untuk diolah lebih lanjut menjadi produk yang bernilai ekonomi salah satunya adalah dalam pembuatan etanol dengan menggunakan proses hidrolisis (Hidayah, 2018).

Kulit kakao memiliki banyak kandungan selulosa kemudian diubah menjadi bioetanol yang memerlukan proses hidrolisis terlebih dahulu dengan penambahan larutan asam, contohnya seperti asam sulfat. Setelah penambahan

asam, selulosa akan terurai menjadi glukosa, selanjutnya akan dilakukan proses fermentasi untuk mengubah glukosa menjadi bioetanol.

Berdasarkan uraian diatas, dan merujuk pada penelitian telah dilakukan sebelumnya, pada penelitian ini bahan baku yang digunakan adalah limbah kulit kakao dengan proses hidrolisis asam. Berdasarkan penjelasan tersebut, penelitian ini difokuskan pada mengetahui pengaruh variasi konsentrasi asam pekat (H_2SO_4) terhadap kadar gula pereduksi kulit kakao sebagai substrat dalam pembuatan bioetanol.

1.2 Tujuan

Adapun tujuan dari penelitian ini yaitu :

1. Mengetahui pengaruh variasi konsentrasi asam sulfat (H_2SO_4) terhadap kadar gula pereduksi kulit kakao sebagai substrat dalam pembuatan bioetanol.
2. Mengetahui konsentrasi asam sulfat (H_2SO_4) terbaik dalam proses hidrolisis terhadap kadar gula pereduksi kulit kakao sebagai substrat dalam pembuatan bioetanol.

1.3 Kerangka Pemikiran

Bahan baku limbah kulit kakao terlebih dahulu dilakukan hidrolisis asam menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) untuk memecah glukosa menjadi selulosa, setelah dilakukan hidrolisis maka selanjutnya akan dilakukan fermentasi dengan menambahkan bakteri untuk menghasilkan bioetanol sebagai bahan bakar minyak. Salah satu proses penting dalam pembuatan bioetanol adalah proses hidrolisis, dalam proses hidrolisis, memerlukan air sebagai pengurai suatu senyawa. Ketika proses reaksi berlangsung diperlukan bantuan katalisator untuk memperbesar kereaktifan air. Katalisator tersebut dapat berupa asam maupun enzim (Sukmawati dan milati, 2009).

Tanaman coklat (*Theobroma cacao L.*) berasal dari hutan di daerah amerika selatan kemudian tanaman ini dikembangkan penanamannya oleh orang Indian Aztec. Kakao adalah tanaman produksi dengan biji sebagai produk utamanya dan memiliki nilai ekonomis yang tinggi, selain biji kakao yang dapat

diolah dan menjadi makanan. Limbah dari kulit kakao juga dapat dioalah menjadi produk bioetanol yang memiliki nilai ekonomis yang tinggi. Limbah kulit kakao (pod kakao) mengandung lignoselulosa yang dapat dimanfaatkan menjadi bioetanol generasi kedua dan menjadi substitusi dalam bahan baku bioetanol berbasis pati.

Bahan baku limbah kulit kakao terlebih dahulu dilakukan hidrolisis asam menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) untuk memecah glukosa menjadi selulosa, setelah dilakukan hidrolisis maka selanjutnya akan dilakukan fermentasi dengan menambahkan bakteri untuk menghasilkan bioetanol sebagai bahan bakar minyak. Salah satu proses penting dalam pembuatan bioetanol adalah proses hidrolisis, dalam proses hidrolisis, memerlukan air sebagai pengurai suatu senyawa. Ketika proses reaksi berlangsung diperlukan bantuan katalisator untuk memperbesar kereaktifan air. Katalisator tersebut dapat berupa asam maupun enzim.

Hidrolisis yang digunakan menggunakan hidrolisis asam encer dan memiliki beberapa keuntungan yaitu antara lain tidak diperlukan *recovery* asam, dan tidak adanya kehilangan asam pada proses hidrolisis. Kemudian untuk meminimalkan produk inhibitor dapat dilakukan proses detoksifikasi yang berfungsi untuk meningkatkan yield diakhir pada proses fermentasi.

Bioetanol adalah salah satu energi alternatif yang bahan bakunya diolah dari tumbuhan dan baku tersebut mudah untuk ditemukan, keunggulan dari bioetanol adalah mampu menurunkan emisi CO_2 hingga mencapai 18%, memiliki bilangan oktan yang tinggi sebesar 108,6 dibanding dengan bensin sebesar 88,8 pembakaran bioetanol sedikit lebih dingin sehingga mesin dapat memiliki usia yang lebih panjang.

1.4 Hipotesis

Berdasarkan kerangka pemikiran yang dijelaskan maka peningkatan konsentrasi asam sulfat (H_2SO_4) mampu mempengaruhi peningkatan kadar gula pereduksi yang dihasilkan. Konsentrasi asam sulfat (H_2SO_4) dengan variasi yang digunakan yaitu 1 M, 2 M, dan 3 M dapat meningkatkan kadar gula pereduksi yang lebih tinggi.

1.5 Kontribusi

Adapun kontribusi dari penelitian ini yaitu :

- a. Bagi penulis, melatih dan mengembangkan kemampuan dalam bidang penelitian, serta menambah wawasan dan pengetahuan tentang perbandingan konsentrasi asam pekat (H_2SO_4) dalam proses hidrolisis terhadap kadar gula pereduksikulit kakao sebagai substrat dalam pembuatan bioetanol
- b. Bagi pembaca, memberikan informasi mengenai perbandingan konsentrasi asam pekat (H_2SO_4) dalam proses hidrolisis terhadap kadar gula pereduksikulit kakao sebagai substrat dalam pembuatan bioetanol.
- c. Bagi Politeknik Negeri Lampung, sebagai sumber referensi dan pembelajaran mahasiswa/i mengenai perbandingan konsentrasi asam pekat (H_2SO_4) dalam proses hidrolisis terhadap kadar gula reduksi kulit kakao sebagai substrat dalam pembuatan bioetanol.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kakao (*Theobroma cacao* L.)

Kakao (*Theobroma cacao* L.) adalah tanaman asli yang berasal dari Amerika Serikat yang memiliki wujud pohon, dan biji dari tumbuhan ini menghasilkan produk olahan yang dikenal dengan sebutan kakao. Tanaman kakao menumbuhkan bunga dari batang ataupun cabangnya maka dari itu, tanaman kakao digolongkan menjadi kelompok tanaman *Caulifloris*. Tanaman coklat (*Theobroma cacao* L.) berasal dari hutan di daerah amerika selatan kemudian tanaman ini dikembangkan penanamannya oleh orang Indian Aztec.



Gambar 1. Kakao
Sumber : WahanaTani.com

Kakao termasuk kedalam keluarga *Theobroma*, yang berasal dari suku *Sterculiaceae* oleh para perkebun, baik itu perkebunan swasta dan perkebunan negara. Berikut merupakan sistematika tanaman kakao :

Tabel 1. Taksonomi Kakao

Divisi	: <i>Spermatophyta</i>
Anak Divisi	: <i>Angiospermae</i>
Kelas	: <i>Dicotyledoneae</i>
Anak kelas	: <i>Dialypetalae</i>
Bangsa	: <i>Malvales</i>
Suku	: <i>Sterculiaceae</i>
Marga	: <i>Theobroma</i>
Spesies	: <i>Theobroma cacao</i> L.

Sumber : Tjitrosoepomo, 1988

Jenis tanaman yang digunakan adalah jenis *Criollo*, jenis ini terbagi menjadi dua jenis yaitu *Criollo* Amerika Tengan dan *Criollo* Amerika Selatan. Kedua jenis tersebut menghasilkan biji coklat dngan kualitas mutu yang sangat baik yang dikenal sebagai coklat mulia, *fine flour cocoa*, *choiced cocoa*, *edel cocoa*. Kakao jenis ini memiliki ciri yaitu buahnya kecil, berwarna merah dengan kulit buah bertonjolan, biji tidak berwarna, memiliki aroma dan rasa yang khas (Ali, 2019)

Kakao adalah tanaman produksi dengan biji sebagai produk utamanya dan memiliki nilai ekonomis yang tinggi, selain biji kakao yang dapat diolah dan menjadi makanan. Limbah dari kulit kakao juga dapat dioalah menjadi produk bioetanol yang memiliki nilai ekonomis yang tinggi. Kulit kakao adalah produk samping dari industri kakao yang masih banyak belum dimanfaatkan secara optimal hingga saat ini (Daud, dkk, 2013).

Pada saat ini bagian yang banyak digunakan dari bagian buah kakao hanya keping bijinya saja yang dimanfaatkan sebagai komoditi eksport, sedangkan bagian lain belum dimanfaatkan secara optimal. Kulit buah kakao adalah limbah dengan proporsi paling besar. Buah kakao terdiri atas 75% kulit buah kakao, 22% kulit biji kakao dan 3% plasenta (Darwis *et al.*, 1999), dan dari proses pengolahan buah kakao menghasilkan 70-75% kulit buah kakao (Cruz *et al.*, 2012).

2.2 Limbah Kulit Kakao (Pod Kakao)

Limbah kulit kakao adalah limbah utama dari hasil pengolahan kakao, pemanfaatannya masih belum optimal dan hanya dibuang begitu saja sebagai limbah pertanian. Pada limbah kulit kakao juga memiliki komposisi antara lain :

Tabel 2. Komposisi Kulit Kakao Kering

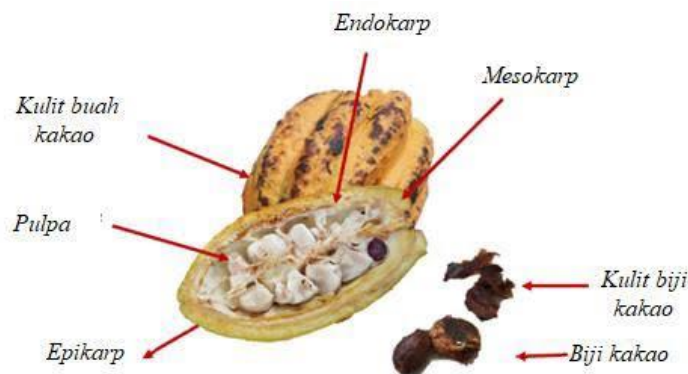
No.	Komposisi	Jumlah
1	Lignin	26,38%
2	Selulosa	24,24%
3	Hemiselulosa	8,72%
4	Abu	10,02%
5	Nitrogen	1,12%
6	Protein	10,74%
7	<i>Theobromin</i> dan bahan lain	0,34%

Sumber : Wulandari, 2017

Berdasarkan tabel diatas, komposisi selulosa cukup banyak dibandingkan komposisi lainnya, hal tersebut mengindikasikan bahwa kulit kakao memiliki potensi untuk mengkonversi glukosa yang ada pada substratnya dan dapat menghasilkan bioetanol. Selain biji dari kakao, limbah kakao juga sangat bermanfaat baik kulit buah, pulp, maupun plasentanya. Selain dapat dijadikan sebagai bahan baku pembuatan etanol, kulit buah kakao dapat digunakan sebagai bahan campuran dalam makanan ternak, sumber gas bio, ataupun bahan pembuatan *pectin*. Pulp dan plasenta adalah limbah pada fermentasi biji cokelat dan berguna dalam pembuatan alkohol ataupun *cocoa jelly* (Suwanto, dkk, 2014).

Tabel 3. Standar Nasional Kakao Bubuk (SNI 3747-2009)

No.	Parameter Uji	Satuan	Syarat Mutu
1	Kedaaan :		
	a. Bau	-	khas kakao, bebas dari bau asing
	b. Rasa	-	khas kakao, bebas dari bau asing
	c. Warna	-	Cokelat atau warna lain akibat alkalisasi
2	Kehalusan (lolos ayakan mesh 200) (b/b)	%	min.99,5
3	Kulit (shell) dihitung dari alkali free nib (b/b)	%	maks 1,75
4	Kadar air (b/b)	%	maks.5,0
5	Kadar Lemak (b/b)	%	Min. 10,0



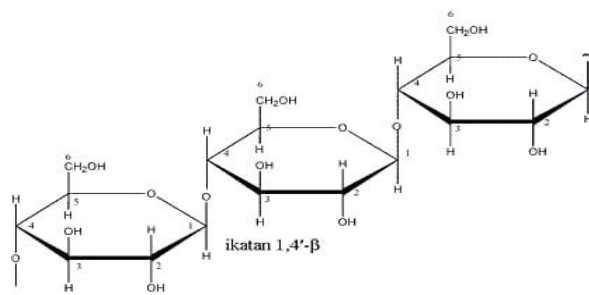
Gambar 2. Struktur pada Kakao
Sumber : Yuliani dan Fauzana, 2020

Limbah kulit kakao (pod kakao) mengandung lignoselulosa yang dapat dimanfaatkan menjadi bioetanol generasi kedua dan menjadi substitusi dalam bahan baku bioetanol berbasis pati. Maka dari itu, pemanfaatan limbah kulit kakao (pod kakao) dapat menjadi salah satu solusi dalam persoalan bahan bakar saat ini dan menjadi nilai tambah bagi para petani kakao. Dalam mengolah limbah kulit kakao (pod kakao) menjadi bioetanol diperlukan beberapa proses antara lain: proses *pre-treatment* (fisik), *delignifikasi* (kimia), hidrolisis, pengujian kadar gula pereduksi.

2.2.1 Selulosa

Selulosa merupakan salah satu komponen penyusun dalam kulit kakao, yang dimana dalam selulosa tersusun dari unit monomer D-glukosa yang terikat dengan ikatan 1,4-glikosidik (Anindyawati, T. 2017). Berdasarkan selulosa tersebut biasanya akan membentuk mikrofibril melalui ikatan inter dan intra molekuler dan akan membentuk struktur yang larut. Berdasarkan mikrofibril selulosa terdiri dari 2 jenis, antara lain kristalin dan amorf. Selulosa ialah bagian terbesar dari lignoselulosa, yang dimana selulosa komponen utama yang menyusun dinding sel tanaman (Jannah dan Aziz, 2017). Selulosa merupakan polisakarida generasi kedua dari glukosa sebagai struktur yang mempunyai serat. Selulosa memiliki sifat yaitu tidak dapat larut dalam alkohol maupun eter, berwarna putih, dan memiliki bentuk padat dan juga kuat. Pada selulosa mengandung 50-90% bagian berkrystal dan sisanya adalah amorf. Selulosa memiliki molekul berbentuk linear dan memiliki kecenderungan yang kuat untuk

dapat membentuk ikatan yang baik dalam satu rantai polimer selulosa maupun antar polimer selulosa yang berdampingan (Ni'mah *et al.*, 2017).

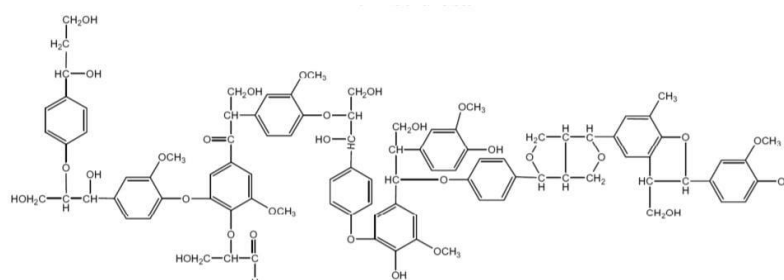


Gambar 3. Molekul Selulosa
Sumber : Thauhidayatul Hidayah, 2018

Selulosa merupakan $(C_6(H_2O)_5)_n$ adalah bahan yang kaya akan karbon. Dan karbon yang terkandung dalam selulosa dapat dimanfaatkan dalam proses fermentasi mikroba, namun sebelum itu, harus melewati proses disakarifikasi dahulu dan menjadi gula-gula sederhana yaitu glukosa dan fruktosa (Shofiyanto M. Edy, 2008).

2.2.2 Lignin

Lignin merupakan komponen utama dari dinding sel tanaman dan merupakan polimer terbanyak setelah selulosa, lignin termasuk kedalam komponen polimer aromatik berasosiasi dengan polisakarida pada dinding sel sekunder tanaman. Kandungan lignin pada sel sekunder tanaman berkisar antara 20-40%. Kandungan lignin pada sel-sel tanaman akan berpengaruh terhadap pelepasan ataupun hidrolisis polisakarida (Anindyawati, T. 2017).



Gambar 4. Struktur Lignin
Sumber : Suryanto, 2016

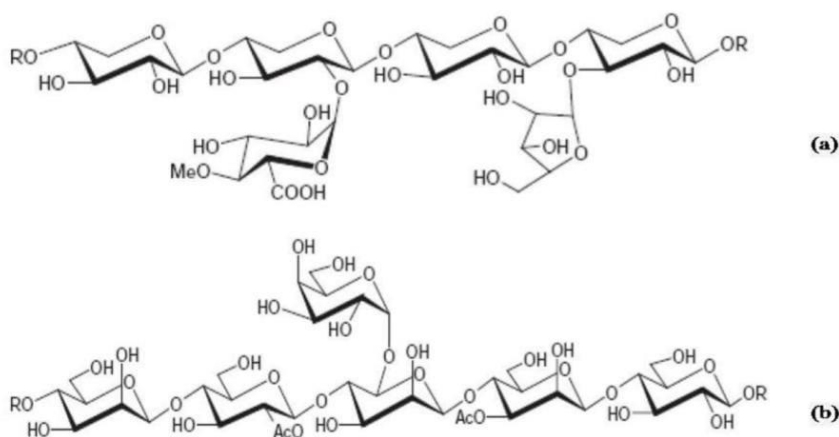
Lignin memiliki karakteristik berwarna kecoklatan dan bersifat mudah teroksidasi. Biasanya serat yang terdapat pada hemiselulosa dan selulosa dibungkus oleh jaringan polimer pada lignin sehingga menjadi lebih kuat. Lignin

memiliki sifat lebih stabil terhadap aksi kebanyakan larutan asam mineral, tetapi larut kedalam larutan basa panas dan larutan ion biosulfit panas. Selain itu, lignin memiliki titik lunak dan titik leleh yang rendah lignin kayu berdaun jarum lunak pada suhu berkisar antara 80-90°C (basah) dan 120°C (Sun dan Cheng, 2002).

2.2.3 Hemiselulosa

Selain selulosa dan lignin, hemiselulosa termasuk kedalam komponen penyusun dalam dinding sel tumbuhan. Kandungan dalam hemiselulosa terdiri dari beberapa unit gula atau biasa disebut dengan heteropolisakarida, lalu dikelompokkan berdasarkan residu gula utama sebagai bahan penyusunnya seperti *xylan*, *mannan*, *galactan* dan *glucan*. Hemiselulosa terikat oleh polisakarida, protein dan glucan, kemudian hemiselulosa lebih mudah larut dibandingkan dengan selulosa (Anindyawati, T. 2017).

Hemiselulosa termasuk mudah untuk dihidrolisis oleh asam dan menjadi komponen-komponen monomer hemiselulosa. Secara umum, hemiselulosa mempunyai derajat polimerisasi 200 (Sjostrom, 1998). Hemiselulosa memiliki rantai polimer yang pendek dan tak berbentuk. Oleh karena itu, sebagian besar dapat larut didalam air.



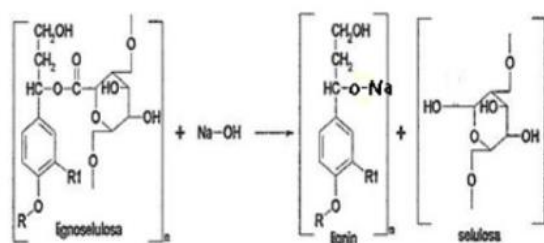
Gambar 5. Struktur xilan (a) dan glukoman (b)
Sumber : Sixta, 1986

2.3 Proses Delignifikasi

Proses *delignifikasi* merupakan suatu proses pemecahan lignin dari senyawa kompleks, yang dimana lignin tersebut mengikat hemiselulosa dan

selulosa sehingga perlu dilakukan pemecahan. Proses ini perlu dilakukan sebelum proses hidrolisis karena kandungan lignin yang terdapat dalam bahan akan menghambat penetrasi dan dengan adanya proses ini akan mempermudah jalannya proses hidrolisis.

Proses perusakan struktur dari bahan baku yang memiliki kandungan lignoselulosa adalah cara untuk mengkonversi lignoselulosa menjadi senyawa gula. Proses delignifikasi yang tepat dapat mengurangi biaya total konversi lignoselulosa menjadi bahan bakar alternatif, proses ini merupakan proses pendahuluan dalam tahap persiapan bahan baku untuk meningkatkan luas dari permukaan bahan dan mampu meningkatkan kereaktifan dari katalisator asam dalam proses hidrolisis asam (Yuliani and Fauzana, 2020)



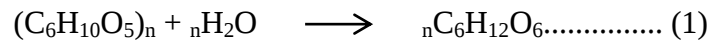
Gambar 6. Reaksi Delignifikasi oleh NaOH
Sumber : Alfi, 2022

Tujuan dari pretreatment ini yaitu untuk memecah struktur lignoselulosa yang terdiri dari lignin, selulosa, dan hemiselulosa, hal tersebut dilakukan agar antara enzim yang digunakan dan selulosa pada proses selanjutnya dapat dengan mudah berinteraksi dengan baik (Ni'mah *et al.*, 2017). Pada proses *delignifikasi* ini lignin akan mengikat karbohidrat dengan karbohidrat maka jika lignin tidak dipecahkan atau dihilangkan, lignin akan menghambat proses hidrolisis. Pada tahap ini, perlakuan awal yang dilakukan bertujuan memutuskan ikatan lignin sehingga enzim dapat menghidrolisis selulosa (Inggrid *et al.*, 2011).

2.4 Proses Hidrolisis

Salah satu hal utama pada proses pembuatan bioetanol adalah proses hidrolisis. Hidrolisis ialah salah suatu reaksi persenyawaan yang terjadi diantara air dan zat-zat pencampur lainnya yang akan menghasilkan paling sedikit satu zat baru yang mana pada proses penguraiannya dengan menggunakan suatu larutan.

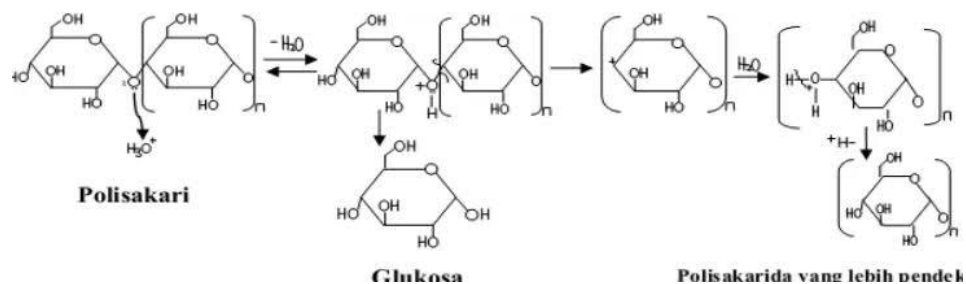
Proses ini adalah suatu proses yang memerlukan air dalam penguraian suatu senyawa. Berikut merupakan reaksi hidrolisis tersebut :



Polisakarida Air

Glukosa

Reaksi diantara air dan polisakarida berlangsung sangat lamban sehingga diperlukan penambahan katalisator untuk memperbesar kereaktifan air. Katalisator dapat berupa asam maupun enzim (Sukmawati dan Milati, 2009). Pada reaksi ini termasuk kedalam reaksi orde satu dikarenakan penggunaan air berlebih dan perubahan reaktan dapat diabaikan (Susanti, 2011). Tujuan proses ini dilakukan yaitu untuk mengubah polisakarida menjadi monomer sederhana.



Gambar 7. Mekanisme Reaksi Hidrolisis Selulosa oleh Asam
Sumber : Safitri *et al.*, 2018

Pada proses hidrolisis, dapat dilakukan dengan menggunakan 4 metode, dari keempat metode ini masing-masing metode memiliki kelebihan dan kekurangannya (Alvira *et al.*, 2008) yaitu antara lain :

a) Hidrolisis murni

Hidrolisis murni atau tanpa menggunakan katalis, namun kekurangan dari metode ini yaitu proses hidrolisis berjalan dengan lambat karena hanya menggunakan air sebagai katalisnya.

b) Hidrolisis dengan menggunakan bantuan asam

Hidrolisis dengan bantuan asam, kegunaan asam adalah sebagai katalisator dan dapat mengaktifkan air dari kadar asam encer, asam yang digunakan adalah asam encer ataupun asam pekat. Hidrolisis asam paling banyak digunakan untuk menghidrolisis selulosa, bahan asam yang biasa digunakan

untuk hidrolisis asam adalah asam sulfat (H_2SO_4), asam perklorat dan asam klorida (Saisa dan Syabriana, 2018). Hidrolisis dengan menggunakan asam pekat dapat menghasilkan kadar gula yang tinggi dibandingkan hidrolisis dengan menggunakan asam encer, selain itu menggunakan asam pekat juga akan menghasilkan etanol yang lebih tinggi pula. Kekurangan dari penggunaan asam pekat adalah sangat korosif dan membutuhkan biaya yang lebih mahal (Miskah, dkk., 2016). Pada proses hidrolisis dengan menggunakan asam encer memiliki keuntungan yaitu tidak memerlukan proses *recovery* asam dan pada proses tidak terdapat kehilangan asam dan untuk meminimalisir produk inhibitor dapat dilakukan proses detoksifikasi yang akan mampu meningkatkan kadar yield didalam etanol pada akhir proses fermentasi dan asam yang biasa digunakan antara lain yaitu asam kuat contohnya yaitu HCl (Miskah, dkk., 2016).

Asam, basa maupun enzim yang dipakai dalam proses hidrolisis disebut dengan katalis. Definisi dari katalis ialah zat yang digunakan dan ditambahkan agar dapat mempercepat proses reaksi yang terjadi (Fessenden, 1989). Kondisi hidrolisis bahan satu dan bahan lainnya berbeda-beda. Dan laju hidrolisis mengalami penambahan apabila dilakukan dengan konsentrasi asam yang lebih tinggi. Penggunaan kondisi asam yang tinggi juga menyebabkan ion-ion pengontrol seperti fosfat, SiO_2 , dan garam-garam contohnya yaitu Ca, Mg, Na, K terikat ke dalam pati atau terikat pada bahan baku yang dipakai (Mardina *et al.*, 2014). Berikut merupakan faktor-faktor yang mempengaruhi pada proses hidrolisis (Fachry *et al.* 2013) :

a) Kandungan Selulosa yang terdapat pada bahan baku

Komposisi maupun kandungan selulosa yang terdapat dalam bahan baku sangat mempengaruhi terjadinya proses hidrolisis. Jika bahan baku hanya memiliki sedikit komposisi selulosa didalamnya maka glukosa yang dihasilkan juga sedikit.

b) pH pada saat Hidrolisis

pH juga berpengaruh pada saat proses hidrolisis dan konsentrasi asam, apabila konsentrasi asam terlalu tinggi maka pH yang dihasilkan rendah begitu juga sebaliknya.

c) Waktu Hidrolisis

Semakin lama waktu yang dibutuhkan pada proses hidrolisis, maka akan semakin besar juga konsentrasi glukosa yang dihasilkan.

d) Suhu Hidrolisis

Apabila pada saat hidrolisis memakai suhu yang tinggi, maka semakin besar pula konstanta reaksi glukosa yang akan dihasilkan.

e) Tekanan Hidrolisis

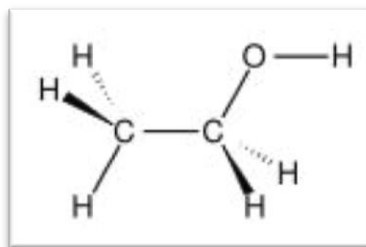
Tekanan pada proses hidrolisis akan sangat berpengaruh, dan tekanan yang digunakan pada proses hidrolisis adalah sebesar 1 atm.

f) Konsentrasi Asam

Konsentrasi asam sangat berpengaruh dari mulai kadar gula pereduksi yang akan dihasilkan sampai dengan waktu konsentrasi yang optimum. Pada proses pembuatan bioetanol ini menggunakan hidrolisis asam dan jenis asam yang digunakan yaitu asam sulfat (H_2SO_4).

2.5 Bioetanol

Bioetanol merupakan etanol yang berasal dari biomassa yang memiliki kandungan gula, pati, dan selulosa dan memiliki kemampuan sebagai bahan bakar pilihan (Azizah, 2012). Bioetanol sering ditulis dengan rumus EtOH. Rumus molekul dari etanol adalah $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, dan rumus empirisnya adalah $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$ dan memiliki rumus bangun $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. Bioetanol adalah bagian dari kelompok metil ($\text{CH}_3\text{-}$) dan terangkai pada kelompok metilen ($\text{-CH}_2\text{-}$) terangkai juga dengan kelompok hidroksil (-OH). Secara umum akronim dari bioetanol adalah EtOH (Ethyl-(OH)) (Simanjuntak dan Rachmat Subagyo, 2019).



Gambar 8. Rumus Bangun Bioetanol
Sumber : Fessenden & Fessenden, 1986

Bioetanol adalah energi terbarukan yang merupakan salah satu biofuel dan termasuk kedalam bahan bakar alternatif ramah lingkungan. Bioetanol atau biasa

disebut dengan (C_2H_5OH) merupakan cairan biokimia yang dihasilkan melalui proses fermentasi gula dari sumber karbohidrat dan juga dengan bantuan mikroorganisme. Bioetanol memiliki ciri-ciri mudah menguap atau *volatile*, mudah larut dalam air, mudah terbakar, dan tidak menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan. Bioetanol dapat diproduksi dengan menggunakan bahan-bahan hasil pertanian contohnya ubi kayu, ubi jalar, jagung, sagu, nira ataupun bahan yang mengandung selulosa contohnya adalah batang sorgum, batang pisang, jerami, kulit kakao, kayu.

Salah satu persyaratan bioetanol dapat digunakan menjadi bahan bakar adalah harus mengandung 10% etanol (Seftian *et al.*, 2012). Bahan baku yang digunakan dalam pembuatan bioetanol bisa menggunakan bahan yang mengandung selulosa, bahan berkarbohidrat, dan mengandung glukosa (Retno, 2011). Pembuatan bioetanol dari selulosa pada proses pembuatannya diperlukan tahap fermentasi, tetapi harus melewati tahap pretreatment karena tanpa tahap pretreatment bahan baku tidak dapat secara langsung dilakukan tahap fermentasi (Megawati, 2015). Biaya yang digunakan pada pembuatan bioetanol dikategorikan murah karena bahan baku yang digunakan berasal dari alam dan mudah untuk didapatkan dan umumnya bahan baku yang digunakan berasal dari limbah pertanian yang mana memiliki nilai jual yang rendah (Kristina *et al.*, 2014).

2.6 Gula Reduksi Metode Nelson-Somogyi

Gula reduksi merupakan gula atau monosakarida dan beberapa disakarida yang memiliki kemampuan untuk mereduksi terutama dalam suasana yang basa. Sifat gula reduksi sebagai reduktor mampu mengidentifikasi karbohidrat dan digunakan sebagai analisis kuantitatif. Gula pereduksi termasuk kedalam golongan gula (karbohidrat) yang dapat mereduksi senyawa penerima elektron. Senyawa yang bersifat reduktor adalah logam oksidator seperti $Cu(II)$. Contoh gula yang termasuk kedalam gula pereduksi yaitu semua monosakarida (glukosa, fruktosa, galatosa) dan disakarida (laktosa, dan maltosa) kecuali sukrosa dan pati (polisakarida) yang mana termasuk kedalam gula pereduksi. Sifat pereduksi suatu gula ditentukan oleh terdapat atau tidak terdapatnya sisa gugus hidroksil bebas yang bersifat reaktif. Prinsip analisa gula pereduksi berdasarkan pada

monosakarida ataupun disakarida yang memiliki kemampuan untuk mereduksi suatu senyawa, dan apabila terdapat polimerisasi pada monosakarida ataupun disakarida, hal tersebut akan mempengaruhi sifat mereduksinya (Sonya *et all*, 2021).

Pada analisis kadar gula reduksi dengan menggunakan metode Nelson-Somogyi, memiliki prinsip pengujian yaitu gula akan mereduksi kuprioksida dan mengubahnya menjadi kuprooksida lalu dari kuprooksida yang terbentuk akan direaksikan dengan penambahan arsenolmolibdat dan akan membentuk molibdenum yang memiliki warna biru. Analisis kadar gula reduksi dengan metode ini memerlukan penambahan pereaksi yaitu tembaga arsenomolibdat. dimana pada awal reaksi kuprioksida akan mengalami reduksi dan membentuk kuprooksida yang dibantu dengan pemanasan larutan gula, selanjutnya dari kuprooksida yang terbentuk, ditambahkan dengan arsenomolibdat dan akan membentuk molibdenum yang memiliki warna biru, warna biru tersebut akan menunjukkan ukuran konsentrasi pada gula.

Kemudian dibandingkan dengan menggunakan larutan standar yang telah dibuat, dengan begitu konsentrasi gula yang terkandung dalam sampel dapat diketahui dari reaksi yang terjadi akan menghasilkan warna yang terbentuk yang mana warna yang dihasilkan dapat menentukan konsentrasi gula dalam sampel dengan mengukur absorbansinya (Vifta *et all*, 2019).

2.7 Standar Deviasi

Standar deviasi atau biasa disebut dengan simpangan baku merupakan nilai statistik yang dimanfaatkan untuk menentukan bagaimana sebaran dalam sampel, serta seberapa dekat titik data individu ke mean atau rata-rata nilai sampel. Sebuah standar deviasi dari kumpulan data sama dengan nol menandakan bahwa semua nilai dalam himpunan tersebut adalah sama, dan nilai deviasi yang lebih besar menunjukkan bahwa titik data individu jauh dari nilai rata-rata (Mikhail, 1981). Varian dan simpangan bahan baku merupakan tujuan dari mengetahui nilai variasi dari kelompok data. Apabila penyebaran data sangat besar terhadap nilai rata-rata maka nilai S_x akan besar namun apabila penyebaran data sangat kecil terhadap nilai rata-rata maka nilai S_x akan kecil.

Nilai standar deviasi dapat dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$S_x = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}{n-1} \dots\dots\dots (2)$$

Keterangan :

S_x = Standar deviasi

X_i = Nilai Varians

$\bar{X}$ = Rata-rata hitung

n = Jumlah data

2.8 Spektrofotometri Uv-Vis

Spektrofotomer merupakan alat untuk mengukur transmittan atau absorbansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang, tiap media akan menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu tergantung pada senyawa atau warna yang terbentuk.

Spektrofotometer bekerja dengan cara melewatkan cahaya dengan panjang gelombang tertentu pada suatu objek kaca atau kuarsa yang biasa disebut dengan kuvet. Sebagian dari cahaya tersebut akan diserap dan sisanya akan dilewatkan, kemudian nilai absorbansi dari cahaya yang diserap sebanding dengan konsentrasi larutan didalam kuvet.

Spektrofotometer UV-Vis merupakan pengukuran energi serapan cahaya oleh suatu sistem kimia dengan menggunakan panjang gelombang tertentu. pada daerah sinar ultraviolet (UV) adalah 180-380 nm, sedangkan pada daerah visible (Vis) atau cahaya tampak mempunyai panjang gelombang 380nm-780nm (Dwi and Syamsudin, 2021).

Prinsip kerja spektrofotometer adalah dengan penyerapan pada panjang gelombang tertentu oleh bahan yang diperiksa. Tiap zat memiliki absorbansi pada panjang gelombang tertentu yang khas. Panjang gelombang dengan absorbansi tertinggi digunakan untuk mengukur kadar zat yang diperiksa. Banyaknya cahaya yang diabsorpsi oleh zat berbanding lurus dengan kadar zat. Memastikan ketepatan pengukuran, kadar yang hendak diukur dibandingkan terhadap kadar yang diketahui (standar).

2.9 Penelitian Terdahulu Dalam Pembuatan Bioetanol

Penelitian ini berdasarkan penelitian terdahulu dan menjadi salah satu acuan dalam melakukan penelitian dan dapat memperbanyak teori yang digunakan dalam mengkaji penelitian yang dilakukan. Berikut merupakan penelitian terdahulu berupa beberapa jurnal terkait dengan penelitian yang dilakukan, yaitu sebagai berikut :

Tabel 4. Penelitian Terdahulu

No.	Nama Peneliti	Judul Penelitian (Tahun)	Hasil Penelitian
1.	Adrianto Ahmad, Sri Rezeki Muria, dan Hilmiyati	Pengaruh Konsentrasi H_2SO_4 (Asam Sulfat) pada Proses Hidrolisis dan Waktu Fermentasi Terhadap Pemanfaatan Limbah Sagu Menjadi Bioetanol (2020)	Kadar glukosa yang dihasilkan pada konsentrasi H_2SO_4 1 M menghasilkan kadar glukosa 106,78 g/L, konsentrasi 2 M menghasilkan kadar glukosa yaitu 134,08 g/L, dan pada konsentrasi 3 M menghasilkan kadar glukosa yaitu 122,86 g/L
2.	Erna, Irwan Said, dan Paulus H. Abraham	Bioetanol dari Limbah Kulit Singkong (<i>Manihot esculenta Crantz</i>) melalui proses fermentasi (2016)	Kadar glukosa yang dihasilkan pada konsentrasi H_2SO_4 0,129 M menghasilkan kadar glukosa 700 mg/L dan pada konsentrasi 0,261 M menghasilkan kadar glukosa yaitu 590 mg/L
4.	Nurwihadi Lisin, Gatot S. Hutomo, dan Syahraeni Kadir	Hidrolisis Selulosa dari Pod Husk Kakao menggunakan Asam Sulfat (2015)	Kadar glukosa yang dihasilkan konsentrasi H_2SO_4 1 M yaitu 11,99%, konsentrasi 1,5 M sebesar 16,98%, konsentrasi 2 M yaitu 20,43%, konsentrasi 2,5 M menghasilkan kadar glukosa 23,17%.
5.	Retno Wulandari	Pengaruh Suhu, pH, Waktu Hidrolisis dan Konsentrasi H_2SO_4 0,5 %, 0,75 %, dan 1 % terhadap Kadar Glukosa yang dihasilkan dari Limbah Kulit Kakao (Konsentrasi H_2SO_4 0,009 M, 0,013 M, 0,018 M) (2017)	Kadar glukosa yang dihasilkan pada konsentrasi H_2SO_4 0,009 M menghasilkan kadar glukosa 4685,8 mg/L, konsentrasi H_2SO_4 0,013 M menghasilkan kadar glukosa 4873,3 mg/L, dan pada konsentrasi H_2SO_4 0,018 M menghasilkan kadar glukosa 4964,2 mg/L

Tabel 4. (Lanjutan)

No.	Nama Peneliti	Judul Penelitian (Tahun)	Hasil Penelitian
6.	Uyun Vikri Qurratul	Pengaruh konsentrasi Asam Sulfat (H_2SO_4) dan Waktu Hidrolisis terhadap Kandungan Glukosa dan Kadar Bioetanol dari Limbah Kulit Kakao (2019)	Hidrolisis asam dilakukan menggunakan H_2SO_4 selama 4 jam pada suhu 60-70 dengan variasi konsentrasi 0 % (tanpa asam), 0,25%, 0,5%, dan 0,75% (0 M, 0,025 M, 0,051 M, 0,076 M). Kandungan glukosa yang didapatkan yaitu 90,1 mg/L, 97,3 mg/L, 80,1 mg/L dan 61,7 mg/L
7.	Zulfida Najla Azni, Eddy Kurniawan	Pemanfaatan Limbah Kulit Pisang Raja Sebagai Bahan Pembuatan Glukosa dengan Katalis Asam Sulfat (2023)	kulit pisang raja di hidrolisis menggunakan larutan H_2SO_4 dengan konsentrasi 0.5 M dan 1 M. Waktu yang digunakan yaitu 90 menit dalam suhu 100°C. Setelah dianalisis didapatkan glukosa yaitu sebesar 14800 mg/L dan 30400 mg/L