



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VI

"Pemantapan Riset Kimia dan Asesmen Dalam Pembelajaran
Berbasis Pendekatan Saintifik"

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 21 Juni 2014



MAKALAH
PENDAMPING

KIMIA ANORGANIK
DAN KIMIA FISIKA

ISBN : 979363174-0

OPTIMALISASI PEMBUATAN BIOETANOL ANHYDROUS DARI UMBI GEMBILI (*Discorea esculenta* L) SEBAGAI CAMPURAN PREMIUM UNTUK MENINGKATKAN ANGKA OKTAN

Ari Syahidul Shidiq^{1,*} dan Haryono²

¹Mahasiswa Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas
Sebelas Maret, Surakarta

²Dosen Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas
Sebelas Maret, Surakarta

*keperluan korespondensi, tel: 087829505003, email: arisyahidul@yahoo.co.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk: (1) Memanfaatkan gembili sebagai bahan baku pembuatan bioetanol (2) Mengetahui proses pemurnian bioetanol dari gembili dengan menggunakan zat Na_2SO_4 , CaCl_2 , dan MgSO_4 (3) Mengetahui komposisi pencampuran antara premium dan bioetanol yang paling optimum untuk meningkatkan angka oktan

Penelitian ini dilakukan dengan metode eksperimen di laboratorium. Hidrolisis tepung umbi gembili dilakukan secara enzimatik menggunakan enzim *alfa amylase* dan *gluko amylase*. Metode pemurnian bioetanol dari umbi gembili dilakukan dengan metode destilasi yang dilanjutkan dengan metode *desiccation*, menggunakan bahan pengering Na_2SO_4 , CaCl_2 , dan MgSO_4 . Pencampuran antara premium dan bioetanol dilakukan dengan variasi komposisi 70:30, 75:25, 80:20. Penentuan angka oktan didasarkan pada hasil analisis *Gas Chromatography/Mass Spectroscopy* (GCMS). Uji karakterisasi bioetanol menggunakan instrumen *Gas Chromatography* (GC), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), dan *Gas Chromatography/Mass Spectroscopy* (GCMS).

Hasil penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa: (1) Zat Na_2SO_4 , CaCl_2 , dan MgSO_4 dapat digunakan untuk memurnikan bioetanol dengan zat MgSO_4 sebagai zat yang paling efektif untuk memurnikan bioetanol dari umbi gembili, dan kadar bioetanol yang dihasilkan setelah pemurnian adalah 100%, (2) Campuran antara premium dengan bioetanol dapat meningkatkan angka oktan, dengan komposisi optimum 70:30 yang menghasilkan angka oktan 92,7.

Kata Kunci: *Bioetanol, umbi gembili, hidrolisis enzimatis, desiccation, oktan, RON*

PENDAHULUAN

Bensin merupakan salah satu produk yang paling dicari dan menjadi kunci keuntungan dalam industri perminyakan, karena lebih dari 70% dari minyak mentah diubah menjadi bensin [7, 9]. Bensin memiliki banyak komponen didalamnya yang terdiri dari ratusan hidrokarbon, hal ini disebabkan karena bensin harus melewati beberapa tahap penyulingan, dan secara umum tidak ada kriteria yang pasti untuk menentukan kemurnian dari bensin, tetapi untuk spesifikasi bensin tanpa timbal yang permintaannya terus meningkat, kualitasnya dapat diindikasikan dengan angka oktan (*Research Octan Number, RON*) [8]. Angka Oktan adalah salah satu bagian yang sangat penting pada bensin yang berfungsi untuk mengukur sifat *antiknock*, hal ini ditentukan dari persentase volume iso-oktana dan n-heptana dalam campuran [4]. Namun, pada masa sekarang ini sumber energi

alternatif menjadi hal yang lebih penting, bukan saja untuk mengurangi penipisan cadangan bahan bakar fosil tapi juga untuk menjaga lingkungan agar menjadi lebih baik, salah satu caranya adalah mengurangi efek rumah kaca dengan penggunaan energi terbarukan yang ramah lingkungan seperti bioetanol [1, 5].

Bioetanol merupakan etanol yang berasal dari sumber hayati, misalnya tebu, ubi kayu, jerami, dan bonggol jagung. Bahan baku pembuatan bioetanol terdiri dari bahan-bahan yang mengandung karbohidrat, glukosa dan selulosa [10]. Gembili (*Discorea Esculenta L.*) merupakan salah satu jenis umbi-umbian yang banyak terdapat di Indonesia, namun karena masa tanamnya yang lama dan akan menimbulkan sedikit rasa gatal dilidah jika dimakan, gembili masih belum banyak dimanfaatkan oleh masyarakat, walaupun demikian gembili dapat dijadikan bahan baku

pembuatan bioetanol karena memiliki kadar karbohidrat yang tinggi, yaitu 85,87% b/k [10]. Dalam perkembangannya bioetanol dapat dijadikan sebagai bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar minyak tergantung dari tingkat kemurniannya. Bioetanol dengan kadar 95-99% dapat dipakai sebagai bahan substitusi premium (bensin), sedangkan kadar 40% dapat dijadikan sebagai substitusi minyak tanah [2].

Bioetanol sebagai substitusi bahan bakar memiliki beberapa kelebihan, diantaranya ialah (i) pengapian dini dan mencegah ketukan pada silinder karena memiliki angka oktan yang lebih tinggi dan panas penguapan yang lebih tinggi dibanding bahan bakar tradisional. (ii) mengurangi emisi gas CO dan hidrokarbon lainnya karena memiliki kandungan oksigen yang lebih tinggi. (iii) pencampuran antara bahan bakar tradisional dengan bioetanol dapat dilakukan untuk menekan energi pembakaran agar lebih rendah dan mengurangi waktu pembakaran [3].

Dari uraian di atas maka pada penelitian ini dilakukan pembuatan bioetanol *anhydrous* dari umbi gembili. Bioetanol yang diperoleh selanjutnya digunakan sebagai campuran premium dengan harapan dapat meningkatkan angka oktan premium.

METODE PENELITIAN

1. Pembuatan Bioetanol

Proses pembuatan bioetanol dilakukan dengan beberapa tahap, yaitu hidrolisis enzimatis, fermentasi dan destilasi.

2. Hidrolisis Enzimatis

Proses hidrolisis enzimatis menurut Retno [10] dilakukan dengan dua tahapan, pertama yaitu tahap liquifikasi. Tahap ini dimulai dengan membuat suspensi pati, 50 gram tepung gembili dilarutkan dalam 500 ml aquades (10% (b/v)), selanjutnya suspensi dipanaskan menggunakan labu leher tiga sampai terbentuk gelatin pada suhu $\pm 90^{\circ}\text{C}$. Setelah gelatin terbentuk, untuk memasuki tahap selanjutnya gelatin dikondisikan pada pH 5,5 suhu 85°C , kemudian memasukan 0,5 ml enzim alfa amylase yang sebelumnya telah dilarutkan dalam buffer fosfat pH 6,9 sampai volume 5 ml, selanjutnya campuran ini dipanaskan selama 2 jam. Kedua, yaitu tahap sakarifikasi. Setelah tahap liquifikasi selesai, suspensi dikondisikan pada pH 4,5 dan suhu $50-60^{\circ}\text{C}$. Kemudian mencampurkan 4 ml enzim glukoamilase yang sebelumnya telah dilarutkan dalam buffer sitrat pH 4,5

sampai volume 8 ml. Setelah itu, aduk suspensi selama 5 jam.

3. Fermentasi

Tahap fermentasi dimulai dengan mengondisikan larutan glukosa dari tahap hidrolisis pada pH 4,5 dengan menambahkan larutan asam sitrat dan mengondisikan pada suhu 30°C. Kemudian mengambil 50 ml larutan glukosa dari hasil hidrolisis sebagai *starter*, kemudian kedalam larutan tersebut ditambahkan 5 gram ragi fermipan (*Saccharomyces cerevisiae*) dan 0,5% (b/v) urea juga 0,1% NPK (b/v) sebagai nutrisi bagi *Saccharomyces cerevisiae*, selanjutnya *starter* ditambahkan pada larutan glukosa hasil hidrolisis, dan fermentasi dilakukan selama 24 jam.

4. Destilasi

Destilasi dilakukan pada suhu $\pm 78^\circ\text{C}$ untuk memisahkan antara air dan bioetanol yang diperoleh dari hasil fermentasi.

5. Pengeringan (Desiccation)

Bioetanol dari proses destilasi memiliki kadar maksimum berkisar 95%, karena pemisahan etanol-air mengalami titik azeotrof di sekitar 95%. Agar dapat dipergunakan sebagai campuran dari premium maka bioetanol harus melewati tahap pemurnian (pengeringan) agar

bioetanol yang diperoleh memiliki kadar lebih dari 95% yang biasa disebut *anhydrous ethanol* atau *Fuel Grade Ethanol*. Agen pengering yang digunakan pada penelitian ini adalah Na_2SO_4 , CaCl_2 , dan MgSO_4 . Metode pengeringan dilakukan dengan mencampurkan 10% (b/v) agen pengering dengan bioetanol hasil destilasi selama 24 jam.

6. Pencampuran

Pencampuran antara premium dan bioetanol dilakukan dengan variasi 80:20 (BE 20), 75:25 (BE 25), dan 70:30 (BE30).

7. Perhitungan angka Oktan

Perhitungan angka oktan didasarkan pada hasil analisis instrumen GC-MS (Gas Chromatography / Mass Spectroscopy) terhadap campuran premium dan bioetanol dengan cara membandingkan komposisi senyawa dalam setiap variasi pencampuran dengan menggunakan persamaan Lasovic [6], yaitu sebagai berikut:

$$\text{RON (g.c)} = 69,0306 - 1,0729Y_{\text{NP2}} + 0,7875Y_{\text{IP1}} + 0,0976Y_{\text{IP2}} + 0,3395Y_{\text{CP}} + 0,4049Y_{\text{AR}}$$

Dimana:

Y = Fraksi masing-masing kelompok

NP = Total n-paraffin

NP1 = $nC_4 + nC_5$

NP2 = NP – NP1

IP = Total iso-paraffin

IP1 = $nC_4 + nC_5 + 2,2 \text{ diMeC}_4 + 2,3\text{diMeC}_4 + 2,2\text{diMeC}_5 + 2,2\text{diMeC}_5 + 2,4\text{diMeC}_5 + 2,2,3\text{triMeC}_4 + 3,3\text{diMeC}_5 + 2,3\text{diMeC}_4$

IP2 = IP-IP1

CP = Total Cycloparaffin

AR = Total Aromatis

8. Karakterisasi

Untuk membuktikan bahwa sampel yang diperoleh adalah benar-benar bioetanol, maka dilakukan uji karakterisasi dengan menggunakan instrumen Gas Chromatography (GC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), dan Gas Chromatography/Mass Spectroscopy (GCMS).

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Pembuatan Bioetanol

Pembuatan bioetanol yang telah dilakukan menghasilkan bioetanol sebanyak 142 ml bioetanol dari 400 gram tepung umbi gembili dengan kadar 82%, setelah melalui tahap destilasi ulang, bioetanol yang dihasilkan sebanyak 67 ml dengan kadar 85%.

2. Pengeringan (Desiccation)

Bioetanol yang diperoleh dari hasil destilasi masih harus dimurnikan lagi untuk mendapatkan *unhydrous* bioetanol. Pada penelitian ini, digunakan *desiccants* atau agen pengering yaitu kalsium klorida ($CaCl_2$), natrium sulfat (Na_2SO_4) dan magnesium sulfat ($MgSO_4$). Dari ketiga bahan tersebut mudah membentuk hidrat pada suhu yang rendah dengan reaksi sebagai berikut :



Efisiensi hidrat diukur dengan intensitas, kapasitas dan kecepatan yang dapat sangat bervariasi dari suatu pelarut. Kapasitas mengacu pada jumlah maksimum mol air yang dapat diikat agen pengeringan (n). Parameter lain yang penting adalah efisiensi, yang mengacu pada jumlah air yang tersisa dalam larutan organik setelah proses

pengeringan selesai. Dari ketiga bahan yang digunakan, diperoleh hasil bahwa magnesium sulfat ($MgSO_4$) merupakan *desiccant* atau agen pengering yang paling efektif untuk mengeringkan bioetanol hasil ini mendukung penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh schenck [12] yang melakukan pengeringan pada ekstrak senyawa organik dengan membandingkan antara $MgSO_4$ dengan Na_2SO_4 , perbandingan volume dan kadar bioetanol setelah dilakukan pengeringan dengan ketiga agen pengering dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1 Data Kadar Bioetanol dari hasil Proses *Desiccation*

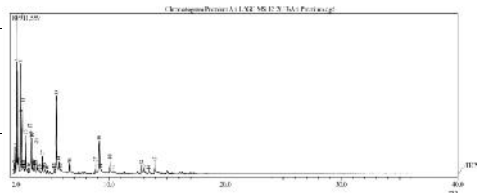
Jenis Desiccants	Jumlah Desiccants (gr)	Volume Bioetanol (ml)	Volume Hasil Bioetanol (ml)	Kadar Bioetanol (%)
$CaCl_2$	1	5	4	87
Na_2SO_4	1	5	3,5	88,5
$MgSO_4$	1	5	3,5	90

Kadar etanol yang diperoleh setelah dilakukan proses pengeringan menggunakan magnesium sulfat ($MgSO_4$) adalah 100% berdasarkan hasil analisis dengan instrumen *Gas Chromatography/Mass Spectroscopy* (GC/MS).

3. Perhitungan Angka Oktan

Penentuan angka oktan didasarkan pada hasil analisis dari instrumen GCMS. Dari hasil analisis ini didapatkan data kualitatif dan kuantitatif yang berguna untuk menentukan angka oktan campuran antara premium dan bioetanol. Data kualitatif yang diperoleh dari hasil analisis ini berupa data senyawa yang terkandung dalam sampel, sedangkan data kuantitatif yang diperoleh berupa banyaknya kadar senyawa yang terdapat dalam sampel. Senyawa-senyawa yang terdapat dalam sampel kemudian dikelompokkan kedalam lima kelompok sesuai dengan struktur rantainya. Jumlah kadar dari kelima kelompok sampel inilah yang selanjutnya akan digunakan untuk perhitungan angka oktan.

a. Perhitungan Angka Oktan Premium

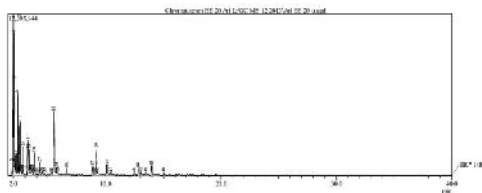


Gambar 1. Kromatogram Premium

Kromatogram GC/MS untuk sampel berupa premium pada gambar 1 menunjukkan adanya 45 peak atau puncak yang terdeteksi dari sampel. Setiap puncak menandakan jenis senyawa yang berbeda, dan setiap tinggi puncak

menandakan kadar senyawa dalam sampel tersebut. Setelah dilakukan pengelompokan dan perhitungan angka oktan, diperoleh hasil perhitungan untuk angka oktan premium adalah 86,8.

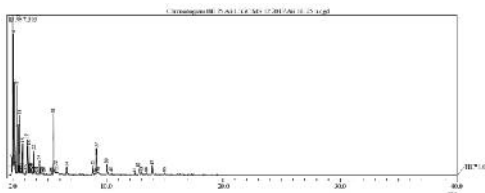
b. Perhitungan Angka Oktan BE 20



Gambar 2. Kromatogram BE 20

Kromatogram GC/MS untuk sampel berupa BE 20 pada gambar 2 menunjukkan adanya 48 peak atau puncak yang terdeteksi dari sampel. Setelah dilakukan pengelompokan dan perhitungan angka oktan, diperoleh hasil perhitungan untuk BE 20 adalah 91,3.

c. Perhitungan Angka Oktan BE 25

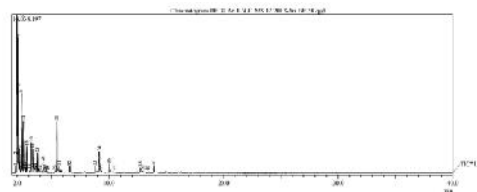


Gambar 3. Kromatogram BE 25

Kromatogram GC/MS untuk sampel berupa BE 25 pada gambar 3 menunjukkan adanya 46 peak atau puncak yang terdeteksi dari sampel. Setelah dilakukan pengelompokan dan perhitungan angka oktan,

diperoleh hasil perhitungan untuk BE 25 adalah 92,16.

d. Perhitungan Angka Oktan BE 30



Gambar 4. Kromatogram BE 30

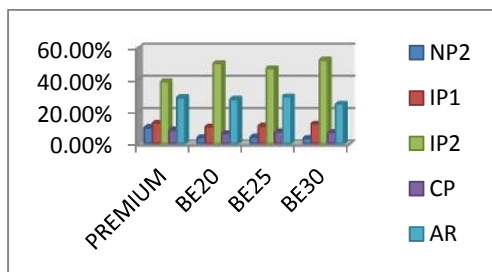
Kromatogram GC/MS untuk sampel berupa BE 30 pada gambar 4 menunjukkan adanya 41 peak atau puncak yang terdeteksi dari sampel. Setelah dilakukan pengelompokan dan perhitungan angka oktan, diperoleh hasil perhitungan untuk BE 30 adalah 92,7.

e. Perhitungan Angka Oktan Bioetanol

Angka oktan Bioetanol dapat dihitung dengan membandingkan angka oktan yang dihasilkan dari setiap komposisi pencampuran, dalam penelitian ini angka oktan bioetanol yang diperoleh adalah 108,47. Angka ini mendekati angka oktan bioetanol yang disebutkan oleh Deenanath [3].

Sesuai dengan hasil perhitungan angka oktan antara premium dan campuran premium dengan bioetanol diperoleh data peningkatan angka oktan. Grafik Pengaruh penambahan

bioetanol pada premium disajikan dalam gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh Penambahan Bioetanol terhadap Angka Oktan pada Premium

Dari grafik tersebut dapat diambil kesimpulan bahwa penambahan bioetanol mempengaruhi persentase fraksi dari premium. Pengaruh yang paling besar terdapat pada fraksi IP2 hal ini menyebabkan peningkatan angka oktan dari campuran premium dan bioetanol.

4. Karakterisasi

a. Gas Chromatography (GC)

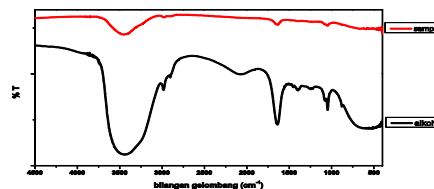
Karakterisasi sampel menggunakan instrumen *Gas Chromatography* (GC), menunjukkan waktu retensi yang relatif sama antara standar bioetanol dengan sampel, tabel 2.

Tabel 2 Perbandingan Waktu Retensi Standar Etanol dan Sampel

Kadar Etanol (%)	Waktu Retensi (menit)	Luas Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)
80	3,503	656518,82
85	3,534	729061,62
90	3,543	767663,08
96	3,566	793636,22

Sampel 3,565 688080,58

b. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

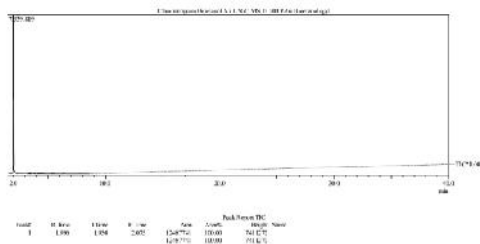


Gambar 6. Spectra IR sampel (Bioetanol) dan Alkohol Standar

Karakterisasi sampel menggunakan instrumen *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), menunjukkan serapan yang sama antara sampel dengan standar etanol. Dari spectra pada gambar 6 dapat dianalisis bahwa pada serapan sekitar 3500 cm^{-1} 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 $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan C-H dari CH_2 asimetris dan simetris. Pada serapan sekitar $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ terdapat serapan yang menunjukkan adanya ikatan O-H bending, sedangkan serapan kuat pada 1100 cm^{-1} 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 berarti sampel yang berasal dari hasil percobaan merupakan bioetanol.

c. Gas Chromatography / Mass Spectroscopy (GCMS)



Gambar 7. Kromatogram GC/MS untuk sampel Bioetanol

Kromatogram GC/MS pada gambar 7 menunjukkan bahwa sampel dari hasil percobaan memiliki satu peak atau puncak dengan area 100% yang menunjukkan bahwa sampel tersebut hanya memiliki satu senyawa yang memiliki kadar 100%. Untuk mengetahui senyawa apa yang terdapat dalam sampel maka perlu dicocokkan dengan kromatogram dalam *library* instrumen GC/MS pada gambar 8.



Gambar 8. Kromatogram *Library* GC/MS

Dari kromatogram *library* instrumen GC/MS tersebut sampel memiliki masa molekul relatif sebesar 46, hal ini sesuai dengan masa molekul relatif yang dimiliki oleh etanol (C_2H_5OH).

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian yang telah dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Zat Na_2SO_4 , $CaCl_2$, dan $MgSO_4$ dapat digunakan untuk memurnikan bioetanol dengan zat $MgSO_4$ sebagai zat yang paling efektif untuk memurnikan bioetanol dari umbi gembili, dan kadar bioetanol yang dihasilkan setelah pemurnian adalah 100%.
2. Campuran antara premium dengan bioetanol dapat meningkatkan angka oktan, dengan komposisi optimum 70:30 yang menghasilkan angka oktan 92,7.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Ali, M. N., 2011, *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*, Vol 3, No.2
- [2] Bustaman, S., 2008, *Perspektif*, Vol 7, No.2, Hal: 65-79
- [3] Deenanath, E. D., Iyuke, S., Rumbold, K, 2012, *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. Volume 2012, DOI.10.1155/2012/416491

- [4] Ghosh, P., Hickey, K. J., Jaffe, S. B., S. J., 2002, *JAOAC*, Vol 8(5), Hal: 1117-1180
2006, *Ind Eng Chem*, Vol 45, Hal: 337-345 DOI: 10.1021/ie050811h
- [5] Kunimitsu, Y., Ueda, T., 2013, *Paddy Water Environ*, Vol 11, Hal: 411-421 DOI; 10.1007/s10333-012-0332-4
- [6] Lasovic, G. P., Jambrec, N., Siftar, D. D., Prostenic, M. V., 1990, *Fuel*, Vol 69, Hal: 525-528
- [7] Murty, B. S. N., Rao, R. N., 2004, *Fuel Processing Technology*, Vol 85, Hal: 1595–1602, DOI: 10.1016/j.fuproc.2003.08.004
- [8] Nikolao, N., Papadopoulos, C. E., Gaglias, I. A., Pitarakis K. G., 2004, *Fuel*, Vol 83, Hal: 517–523 DOI: 10.1016/j.fuel.2003.09.011
- [9] Pasadakis, N., Gaganis, V., Foteinopoulos, N., 2006, *Fuel Processing Technology*, Vol 87, Hal: 505–509 DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.11.006
- [10] Retno, D., Kriswiyanti, A., Nur, A., 2009, *Equilibrium*, Vol 8, no.1 Hal: 1-6
- [11] Rimbawan, Nurbaini, R., 2013, *Jurnal Gizi dan Pangan*, Vol 8(2), Hal: 145—150
- [12] Schenck, F. J., Callery, P., Gannett, P. M., Daft, J. R., Lehotay,

TANYA JAWAB

Pemakalah : Ari Syahidul Sidiq

Penanya : Harmami

Pertanyaan :

- a. Mengapa bioetanol yang dihasilkan tidak langsung dicampurkan pada premium?
- b. Apakah bisa bioetanol digunakan langsung tanpa dicampur dengan premium?

Jawaban :

- a. Bioetanol yang dicampurkan pada bahan bakar premium memiliki kriteria kemurnian tersendiri yaitu lebih dari 95% karena sisa kadar air lebih dari 5% maka akan menyebabkan korosi pada mesin
- b. Dibeberapa negara maju bioetanol sudah diaplikasikan langsung tanpa dicampur dengan premium namun jika digunakan untuk kendaraan bermotor seperti yang beredar di indonesia harus ada modifikasi pada mesin untuk menyesuaikan karakteristik dari pembakaran bioetanol.