

I. PENDAHULUAN

A. Latar Belakang dan Masalah

Kebutuhan Bahan Bakar Minyak (BBM) saat ini meningkat. Pada tahun 2010 pemakaian BBM sebanyak 388.241 ribu barel perhari dan meningkat menjadi 394.052 ribu barel per hari pada tahun 2011 (Anonim, 2012). Sementara itu, Produksi BBM menurun setiap tahunnya. Produksi BBM pada tahun 2010, yaitu sebanyak 329.249 ribu barel per hari turun menjadi 163.633 ribu barel per hari pada tahun 2011 (Anonim, 2012). Hal inilah yang menyebabkan Indonesia harus mengimpor BBM sebesar 230.419 ribu barel perhari pada tahun 2011.

Cadangan minyak bumi Indonesia saat ini ketersediaannya sangat terbatas karena kuantitas minyak bumi pada lapisan bumi semakin menipis akibat dari eksploitasi terus menerus dan sifat dari bahan bakar minyak itu sendiri yang sulit untuk di perbaharui. Oleh sebab itu, pemerintah telah mencanangkan penggunaan energi alternatif pada Peraturan Menteri Energi Dan Sumberdaya Mineral No. 32 Tahun 2008 tentang Pentahapan Kewajiban Pemakaian Bahan Bakar Nabati (BBN). Salah satu energi alternatif yang banyak dikembangkan saat ini adalah bioetanol.

Bioetanol merupakan etanol atau etil alkohol (C_2H_5OH) dari hasil fermentasi glukosa ($C_6H_{12}O_6$) yang berasal dari bahan baku nabati (Samah *et al.*,

2011). Perkembangan penelitian bioetanol sampai tahap ini sudah memasuki dua generasi yaitu generasi pertama dan generasi kedua. Bioetanol generasi pertama menggunakan bahan baku pati sebagai substrat fermentasi, namun Pemanfaatan bioetanol berbasis pati-patian dikhawatirkan akan mengganggu kestabilan pangan, mengingat Indonesia belum cukup mandiri untuk memenuhi kebutuhan pangannya sendiri. Persaingan bahan baku untuk kebutuhan pangan dan energi tidak akan terhindarkan karena pangan dan energi merupakan 2 kebutuhan utama manusia yang saling terkait. Untuk mengatasi polemik tersebut maka dikembangkan bioetanol generasi kedua yang menggunakan limbah padat agroindustri sebagai bahan bakunya.

Buah kakao (*Theobroma cacao L.*) terdapat cukup banyak di Indonesia. Menurut BPS dalam artikel Berita Industri Kemenperin, pada tahun 2012 produksi kakao Indonesia mencapai 700.000 ton (Anonim, 2013). Sama halnya dengan limbah hasil panen dan pengolahan pertanian lainnya, kulit atau cangkang buah kakao belum dimanfaatkan secara optimal. Selama ini, cangkang buah kakao hanya digunakan sebagai pakan ternak setelah melalui tahapan bioproses. Menurut Siswoputranto, 1983, buah kakao umumnya terdiri dari 73,73% bagian kulit (pod kakao), 24,40% biji (umumnya dalam 1 buah kakao terdiri dari 30–40 butir biji kakao) dan 2% plasenta (merupakan kulit ari pembungkus biji kakao).

Kulit kakao ini mengandung lignoselulosa yang tinggi. Hasil penelitian Ashadi (1988) menunjukkan bahwa serat kasar kulit kakao mengandung 20,11% lignin, 31,25% selulosa, dan 48,64% hemiselulosa. Dengan demikian, jika diasumsikan dari total buah kakao produksi Indonesia \pm 700 ribu ton (Anonim, 2013) dengan kandungan kulit dalam setiap buahnya 70-80% (\pm 560 ribu ton)

kulit kakao yang memiliki kadar selulosa sebesar 31,25% maka jumlah selulosa yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol yaitu sebanyak \pm 219 ton pertahun.

Bioetanol generasi kedua diproduksi melalui 4 tahap. Tahapan tersebut yaitu tahap perlakuan awal, tahap hidrolisis, tahap fermentasi, dan tahap destilasi. Tahap perlakuan awal dan hidrolisis merupakan dua tahapan yang paling penting dan paling mempengaruhi jumlah bioethanol yang dihasilkan. Oleh sebab itu, untuk menghasilkan bioetanol dari kulit kakao yang optimal perlu dilakukan langkah optimasi proses perlakuan awal untuk menghilangkan lignin dan proses hidrolisis untuk menghasilkan kadar gula reduksi yang maksimal.

B. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Untuk mendapatkan kondisi optimum perlakuan awal bahan baku kulit kakao agar dapat menurunkan kadar lignin secara maksimal.
2. Untuk mendapatkan kondisi hidrolisis enzimatis yang optimum agar menghasilkan kadar gula reduksi yang maksimal.
3. Untuk memfermentasi gula reduksi hasil perlakuan awal dan hidrolisis terbaik dengan *Saccharomyces cerevisiae* menjadi bioetanol.

C. Kerangka Pemikiran

Kondisi optimum perlakuan awal dan hidrolisis kulit kakao untuk memproduksi bioetanol belum diketahui. Pada proses pembuatan bioetanol dari kulit kakao dibutuhkan kondisi optimum yang dimulai dari tahap awal

(*pretreatment*) untuk melarutkan lignin yang terdapat pada substrat biomassa yang mengandung lignoselulosa (Sumada,2011) sampai dengan tahap fermentasi sehingga diharapkan dapat menghasilkan kadar bioetanol yang maksimal

1. Optimasi Perlakuan Awal Dengan NaOH

Bahan lignoselulosa umumnya merupakan limbah agroindustri yang berasal dari proses pengolahan hasil pertanian. Bahan-bahan lignoselulosa umumnya terdiri dari selulosa, hemiselulosa dan lignin. Lignoselulosa merupakan bahan yang amat rapat, sehingga pada kondisi biasa bersifat inert dan tidak dapat ditembus oleh air maupun enzim (Soerawidjaja, 2008).

Tahapan terpenting pada produksi bioetanol dari biomassa yang mengandung lignoselulosa adalah pada *pretreatment* atau perlakuan awal yang dikenal juga dengan istilah delignifikasi. Proses *pretreatment* dilakukan untuk mengkondisikan bahan-bahan lignoselulosa baik dari segi struktur dan ukuran dengan memecahkan dan menghilangkan kandungan lignin dan hemiselulosa, merusak struktur kristal dari selulosa serta meningkatkan porositas bahan (Sun and Cheng, 2002). Perlakuan awal yang biasa digunakan adalah kombinasi dari teknik kimia dan fisik. Penggunaan asam atau basa yang dikombinasikan dengan pemanasan diketahui mampu melepaskan lignin dari struktur lignoselulosa sehingga menghasilkan hemiselulosa dan selulosa yang dilindungi oleh komponen lignin. Pada penelitian Septiyani (2011), delignifikasi menggunakan NaOH 1 M pada suhu 121⁰C selama 15 menit mampu melepas 86% lignin pada ikatan lignoselulosa ampas tebu.

Berdasarkan penemuan diatas, pada penelitian ini kulit kakao direndam dalam larutan NaOH pada konsentrasi 0, 0,5, 1,0, 1,5 dan 2,0 M dan dipanaskan

pada suhu 121°C selama 15 dan 30 menit. Setelah komponen lignin terurai maka selulosa dan hemiselulosa dapat dilanjutkan pada tahap hidrolisis enzimatis.

2. Optimasi Hidrolisis Enzimatis

Hidrolisis enzimatis merupakan proses hidrolisis (pelepasan ikatan β (1-4) pada selulosa) dengan memanfaatkan aktivitas enzim selulase. Proses hidrolisis dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu kualitas dan konsentrasi substrat, metode perlakuan awal yang diaplikasikan, aktivitas enzim dan kondisi proses hidrolisis seperti pH, suhu dan adanya inhibitor. Konsentrasi substrat biasanya sekitar 10% (padatan tidak larut air), dosis enzim 10–20 FPU/g selulosa, dan konsentrasi khamir pada tahap fermentasi adalah 1,50–3 g/L selama 72 jam (Sun dan Cheng, 2002).

Berdasarkan faktor-faktor yang mempengaruhi proses hidrolisis, maka pada penelitian ini kulit kakao dihidrolisis menggunakan selulase 0, 10, 20 dan 30 FPU pada konsentrasi substrat 5, 10, 15 dan 20 % (b/v) pada suhu 50°C selama 15 menit. Kondisi hidrolisis yang optimum kemudian dilanjutkan ketahap fermentasi hidrolisat kulit kakao menggunakan stater *Saccharomyces cerevisiae* dengan konsentrasi 10 % untuk menghasilkan kadar etanol yang optimal.

D. Hipotesis

Hipotesis dari penelitian ini yaitu :

1. Kondisi optimum perlakuan awal kulit kakao yaitu perendaman bubuk kulit kakao dalam larutan 1,5 M NaOH yang dipanaskan pada suhu 121°C selama 30 menit.

2. Kondisi optimum hidrolisis kulit kakao hasil perlakuan awal basa yaitu hidrolisis 15% (b/v) substrat kulit kakao hasil perlakuan awal basa dengan 30 FPU enzim selulase pada suhu 50°C selama 18 jam.
3. Kondisi optimum didapatkan melalui perlakuan awal dengan NaOH dan hidrolisis menghasilkan gula reduksi yang kemudian difermentasi dengan *Saccharomyces cerevisiae* untuk menghasilkan bioetanol.