

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

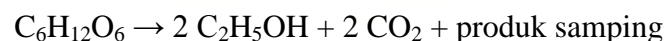
#### 2.1. Bioetanol

##### 2.1.1. Definisi Bioetanol

Biotanol adalah etanol (alkohol) yang diperoleh dari fermentasi bahan-bahan yang mengandung gula. Bioetanol dapat diperoleh dari hasil fermentasi bahan yang mengandung gula oleh ragi (*yeast*) *Saccharomyces cereviceae*. Ragi *Saccharomyces cereviceae* bersifat fakultatif anaerobik. Pada kondisi aerobik sebagai akseptor elektron terakhir pada jalur reaksi bioenergetik adalah oksigen. Pemanfaatan pada keadaan ini menghasilkan penambahan biomassa sel dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Pada kondisi anaerobik, *Saccharomyces cereviceae* menggunakan senyawa organik sebagai akseptor elektron terakhir pada jalur reaksi bioenergetik. Dalam hal ini yang digunakan adalah monosakarida dari substrat dengan hasil akhir perombakan berupa etanol, aldehid, asam organik, dan *fussel oil*. Reaksi yang berlangsung dalam keadaan anaerobik tersebut adalah sebagai berikut :



Bahan-bahan yang dapat difermentasi adalah bahan-bahan yang mengandung glukosa dan bahan-bahan yang dapat dihidrolisa menjadi glukosa seperti gula (sukrosa), bahan berpati dan bahan berselulosa.

### 2.1.2. Proses Pembuatan Bioetanol

Secara umum ada tiga tahapan pada proses pembuatan bioetanol, yaitu :

a. Penyiapan bahan

Bahan baku bioetanol dapat berasal dari bahan yang mengandung gula, pati dan selulosa. Proses hidrolisis dibutuhkan untuk bahan baku yang mengandung pati dan selulosa. Hidrolisis dapat dilakukan dengan bantuan asam (misalnya  $H_2SO_4$  dan  $HCl$ ) atau enzim pada temperatur, pH dan waktu tertentu. Pemotongan rantai pati / selulosa oleh asam lebih tidak teratur dibandingkan dengan pemotongan dengan bantuan enzim. Hasil pemotongan dengan asam adalah campuran dekstrin, maltosa dan glukosa. Sementara pemotongan dengan enzim bersifat spesifik sehingga dapat dikendalikan.

b. Fermentasi

Fermentasi adalah proses perubahan glukosa menjadi etanol dengan bantuan ragi. menjadi Ada beberapa faktor yang mempengaruhi kehidupan ragi, yaitu sebagai berikut:

- Nutrisi

Dalam kegiatannya ragi memerlukan penambahan nutrisi untuk pertumbuhan dan perkembangbiakannya, yaitu: unsur C, unsur N, unsur P, mineral, dan vitamin.

- Keasaman (pH)

Untuk fermentasi alkohol , ragi memerlukan media dengan suasana asam, yaitu antara pH 4,8 – 5,0. Pengaturan pH dapat dengan

penambahan asam sulfat jika substratnya basa atau dengan natrium bikarbonat jika substratnya asam.

- Suhu

Suhu optimum untuk pertumbuhan dan perkembangbiakan adalah  $28^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}$ .

- Udara

Fermentasi alkohol berlangsung secara anaerobic. Namun demikian udara diperlukan pada proses pembibitan sebelum fermentasi untuk perkembangbiakan ragi tersebut.

c. Pemurnian

Proses pemurnian adalah proses pemisahan bioetanol dari larutan hasil fermentasi untuk mendapatkan etanol dengan konsentrasi yang tinggi. Kadar etanol dari proses fermentasi berkisar 15 – 20 %, sehingga diperlukan proses penyulingan untuk mendapatkan etanol dengan kadar yang lebih tinggi.

Proses penyulingan bioetanol dengan menggunakan penyulingan biasa akan dihasilkan kadar bioetanol maksimal 95%, karena etanol dan air akan membentuk azeotrop pada kadar etanol 95%. Untuk mendapatkan bioetanol kering (absolut) dengan kadar minimal 99,5% maka perlu perlakuan khusus. Bioetanol kering adalah bioetanol yang dapat digunakan sebagai bahan bakar. Ada beberapa metode untuk mendapatkan bioetanol kering antara lain :

- Penambahan CaO pada bioetanol 95%, didiamkan selama sehari kemudian didistilasi lagi.
- Penambahan proses yaitu proses adsorpsi untuk menyerap air dalam bioetanol dengan menggunakan *adsorben*.

## **2.2. Adsorpsi**

### **2.2.1. Definisi Adsorpsi**

Adsorpsi adalah proses dimana satu atau lebih unsur-unsur pokok dari suatu larutan fluida akan lebih terkonsentrasi pada permukaan suatu padatan tertentu (*adsorben*). Dengan cara ini, komponen-komponen dari suatu larutan, baik itu dari larutan gas ataupun cairan, bisa dipisahkan satu sama lain (Treybal, 1980). Adsorpsi melibatkan proses perpindahan massa dan menghasilkan kesetimbangan distribusi dari satu atau lebih larutan antara fasa cair dan partikel. Pemisahan dari suatu larutan tunggal antara cairan dan fasa yang diserap membuat pemisahan larutan dari fasa curah cair dapat dilangsungkan. Fasa penyerap disebut sebagai *adsorben*. Bahan yang banyak digunakan sebagai *adsorben* adalah karbon aktif, *molecular sieves* dan silika gel. Permukaan *adsorben* pada umumnya secara fisika maupun kimia heterogen dan energi ikatan sangat mungkin berbeda antara satu titik dengan titik lainnya. Pada praktiknya, proses adsorpsi bisa dilakukan secara tunggal namun bisa pula merupakan kelanjutan dari proses pemisahan dengan cara distilasi.

### **2.2.2. Jenis-Jenis Adsorpsi**

#### **2.2.2.1. Adsorpsi Fisik**

Adsorpsi fisik adalah adsorpsi yang terjadi akibat gaya interaksi tarik-menarik antara molekul adsorben dengan molekul adsorbat. Adsorpsi ini melibatkan gaya-gaya *Van der Waals* (sebagai kondensasi uap). Jenis ini cocok untuk proses adsorpsi yang membutuhkan proses regenerasi karena zat yang teradsorpsi tidak larut dalam adsorben tapi hanya sampai permukaan saja.

#### **2.2.2.2. Adsorpsi Kimia**

Adsorpsi kimia adalah adsorpsi yang terjadi akibat interaksi kimia antara molekul adsorben dengan molekul adsorbat. Proses ini pada umumnya menurunkan kapasitas dari adsorben karena gaya adhesinya yang kuat sehingga proses ini tidak reversibel.

### **2.3. Adsorben**

Kebanyakan zat pengadsorpsi atau adsorben adalah bahan-bahan yang sangat berpori, dan adsorpsi berlangsung terutama pada dinding-dinding pori atau pada daerah tertentu di dalam partikel itu. Karena pori-pori adsorben biasanya sangat kecil maka luas permukaan dalamnya menjadi beberapa kali lebih besar dari permukaan luar. Adsorben yang telah jenuh dapat diregenerasi agar dapat digunakan kembali untuk proses adsorpsi. Syarat-syarat adsorben yang baik, antara lain :

1. Mempunyai daya serap yang tinggi.
2. Berupa zat padat yang mempunyai luas permukaan yang besar.
3. Tidak boleh larut dalam zat yang akan diadsorpsi.
4. Tidak boleh mengadakan reaksi kimia dengan campuran yang akan dimurnikan.

5. Dapat diregenerasi kembali dengan mudah.
6. Tidak beracun.
7. Tidak meninggalkan residu berupa gas yang berbau.
8. Mudah didapat dan harganya murah.

Suatu adsorben dipandang sebagai suatu adsorben yang baik untuk adsorpsi dilihat dari sisi waktu. Lama operasi terbagi menjadi dua, yaitu waktu penyerapan hingga komposisi diinginkan dan waktu regenerasi / pengeringan adsorben. Makin cepat dua variabel tersebut, berarti makin baik unjuk kerja adsorben tersebut.

## **2.4. Zeolit**

### **2.4.1. Definisi Zeolit**

Mineral zeolit sudah diketahui sejak tahun 1755 oleh seorang ahli mineralogi bernama F.A.F. Cronstedt. Meskipun demikian penggunaan mineral zeolit untuk industri baru dimulai tahun 1940 dan 1973. Tahun 1940 adalah penggunaan mineral zeolit sintesis, sedangkan tahun 1973 adalah permulaan penggunaan mineral zeolit alam. Dikarenakan mineral zeolit alam sulit dipisahkan dari batuan induknya maka ini menjadi alasan dibuatnya zeolit sintesis. Mineral zeolit sintesis yang dibuat tidak dapat persis sama dengan mineral zeolit alam, walaupun zeolit sintesis mempunyai sifat fisik yang jauh lebih baik. Pada tahun tersebut merupakan titik awal penggunaan nyata bagi mineral zeolit alam untuk keperluan berbagai industri. Diharapkan dengan adanya berbagai penelitian mengenai zeolit alam diharapkan dapat meningkatkan nilai tambah.

Eksplorasi zeolit alam khususnya di Jawa Barat sebagian besar dilakukan oleh masyarakat, proses pengolahan zeolit alam untuk adsorben pada proses distilasi pembuatan bioetanol dengan karakteristik yang lebih spesifik memerlukan *treatment* lebih lanjut. Sehingga nantinya adsorben ini dapat digunakan secara langsung pada proses produksi etanol dan meningkatkan kualitas etanol yang sesuai untuk energi alternatif. Zeolit yang dipergunakan dalam penelitian ini berasal dari PPTM Bandung dengan jenis *clinoptilolite*, dimana penelitian untuk jenis zeolit ini masih belum menghasilkan hasil yang signifikan bila diaplikasikan secara komersial, khususnya industri etanol.

Mineral zeolit bukan merupakan mineral tunggal, melainkan sekelompok mineral yang terdiri dari beberapa jenis unsur. Secara umum mineral zeolit adalah senyawa alumino silikat hidrat dengan logam alkali tanah serta mempunyai rumus kimia sebagai berikut :



Dengan M = e.g Na, K, Li, Ag, NH, H, Ca, Ba, ...

(Semosa, 2005)

Ikatan ion Al-Si-O adalah pembentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali adalah kation yang mudah tertukar (*exchangeable cation*). Jumlah molekul air menunjukkan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan. Sekarang ini lebih dari 40 zeolit alam maupun 150 tipe yang artificial telah digunakan dalam berbagai bidang berdasarkan publikasi International Zeolit Association. Pada struktur zeolit, semua atom Al dalam bentuk tertahedra sehingga atom Al akan bermuatan negatif karena

berkoordinasi dengan 4 atom oksigen dan selalu dinetralkan oleh kation alkali atau alkali tanah untuk mencapai senyawa yang stabil. Lain halnya dengan batuan lempung (*clay materials*) dengan struktur lapisan, dimana sifat pertukaran ionnya disebabkan oleh :

1. *brokned bonds* yaitu makin kecil partikel penyerapan makin besar,
2. gugus hidroksid yang mana atom hidrogen dapat digantikan dengan kation lain
3. substitusi isomorf Al pada tertrahedra Si menyebabkan ikatan Al-Si cukup kuat dan mengurangi swelling.

#### **2.4.2. Kegunaan Zeolit**

Penggunaan zeolit cukup banyak, misalnya untuk industri kertas, karet, plastik, agregat ringan, semen pozzolan, pupuk, pencegah polusi, pembuatan asam, tapal gigi, mineral penunjuk eksplorasi, pembuatan batubara, pemurnian gas alam, industri oksigen, industri petrokimia, sebagai makanan ternak dan lain-lain. Mengingat mineral zeolit terutama yang mempunyai arti ekonomi umumnya dijumpai di dalam batuan sedimen piroklastik maka diharapkan di Indonesia terdapat banyak mineral tersebut. Seperti diketahui sebagian besar wilayah Indonesia terdiri dari batuan gunung api, termasuk batuan piroklastik berbutir halus (*tuf*) yang merupakan sumber mineral zeolit. Dimensi penggunaan yang cukup luas dalam berbagai aspek kehidupan, maka dapat diprediksikan permintaan kesejahteraan dan perekonomian nasional.

Pada dasarnya penggunaan mineral zeolit alam sama dengan zeolit sintesis. Hal ini disebabkan oleh persamaan sifat fisik dan kimia yang dimiliki oleh kedua jenis

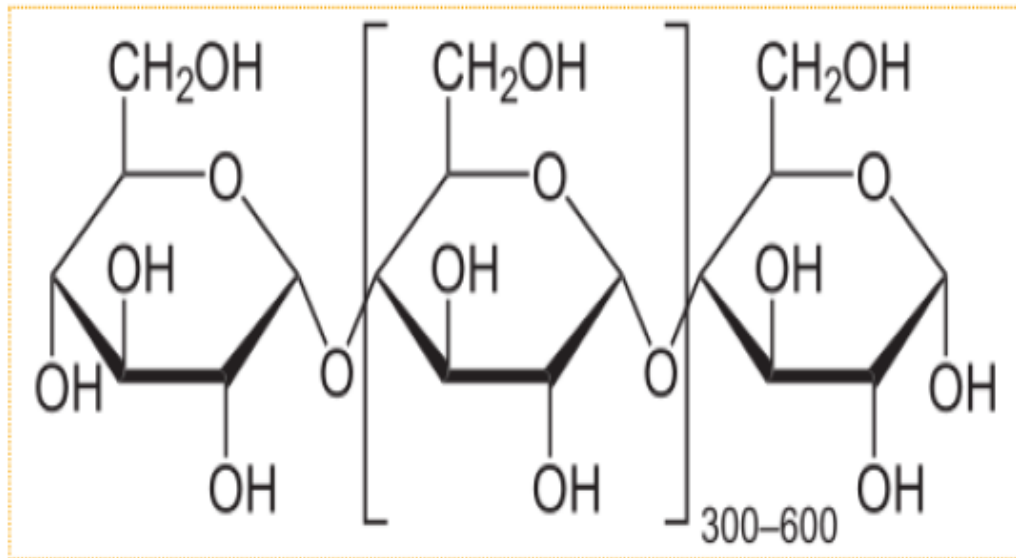


mineral zeolit. Walaupun pada galibnya mineral zeolit sintesis lebih murni, masing-masing mempunyai kelebihan dan kekurangan. Persamaan utama dua jenis tersebut ion exchange, absorpsi, dan molecular sieving.

## **2.5. Pati / Amilum**

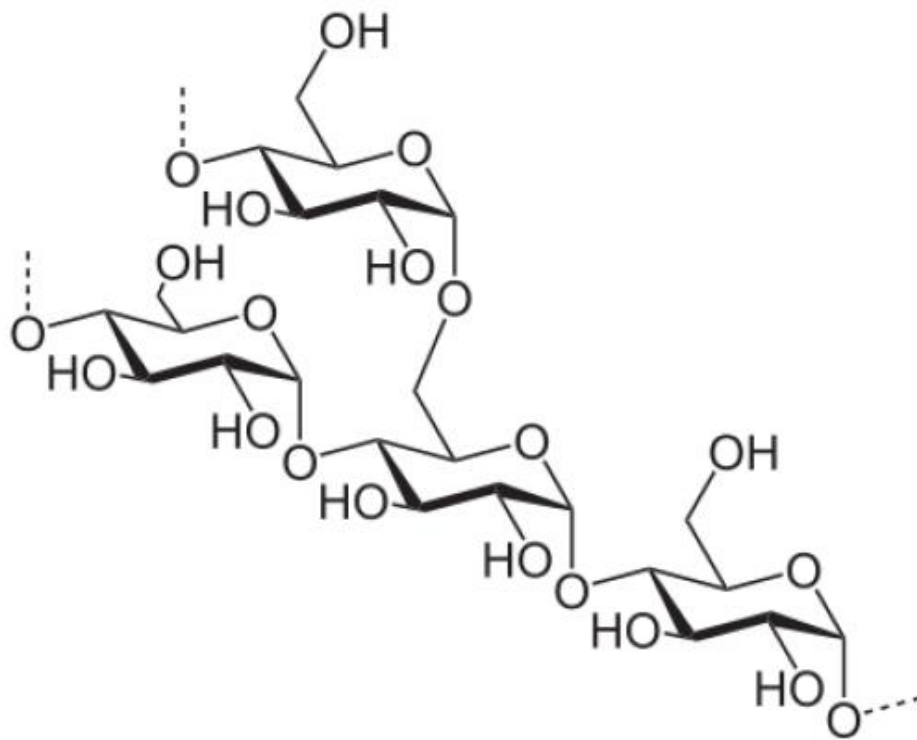
Pati/amilum adalah jenis polisakarida yang banyak terdapat di alam, yaitu sebagian besar tumbuhan terdapat pada umbi, daun, batang, dan biji-bijian. Amilum merupakan suatu senyawa organik yang tersebar luas pada kandungan tanaman. Amilum dihasilkan dari dalam daun-daun hijau sebagai wujud penyimpanan kelebihan glukosa dari produk fotosintesis. Amilum juga tersimpan dalam bahan makanan cadangan yang permanen untuk tanaman, dalam biji, jari-jari teras, kulit batang, akar tanaman menahun, dan umbi (Poedjadi. A, 2009).

Pati (*starch*) atau amilum merupakan karbohidrat kompleks yang tidak larut dalam air, berwujud bubuk putih, tawar dan tidak berbau. Pati tersusun dari dua macam karbohidrat, amilosa dan amilopektin, dalam komposisi yang berbeda-beda. Amilosa memberikan sifat keras (pera) sedangkan amilopektin menyebabkan sifat lengket. Amilosa memberikan warna ungu pekat pada tes iodin sedangkan amilopektin tidak bereaksi. Struktur dan jenis material tiap sumber pati berbeda tergantung sifat-sifat botani sumber pati tersebut. Secara umum dapat dikatakan bahwa pati biji-bijian mengandung bahan antara yang lebih besar dibandingkan pati batang dan pati umbi (Greenwood, 1975).



Gambar 2.1. Struktur amilosa

Amilosa merupakan polisakarida berantai lurus bagian dari butir-butir pati yang terdiri atas molekul-molekul glukosa -1,4-glikosidik . Amilosa merupakan bagian dari pati yang larut dalam air, yang mempunyai berat molekul antara 50.000-200.000, dan bila ditambah dengan iodium akan memberikan warna biru (Lehninger, 1988).



Gambar 2.2. Struktur amilopektin

Amilopektin merupakan polisakarida bercabang bagian dari pati, terdiri atas molekul-molekul glukosa yang terikat satu sama lain melalui ikatan 1,4-glikosidik dengan percabangan melalui ikatan 1,6-glikosidik pada setiap 20-25 unit molekul glukosa. Amilopektin merupakan bagian dari pati yang tidak larut dalam air dan mempunyai berat molekul antara 70.000 sampai satu juta. Amilopektin dengan iodium memberikan warna ungu hingga merah (Lehninger, 1988).

Pati (amilum) berfungsi sebagai zat pengikat (*binder*), yaitu bahan tambahan yang diperlukan untuk memberikan sifat kohesif terhadap granul sehingga dapat membentuk struktur yang kompak setelah pencetakan. Bahan pengikat berfungsi menyatukan partikel ke dalam butiran granulat. Pemilihan zat pengikat tergantung pada daya ikat atau kohesi yang diinginkan untuk membentuk

granul dan kompatibilitasnya terhadap bahan lainnya. Bahan pengikat dapat ditambahkan dalam bentuk kering (padatan), pasta (*mucilage*), maupun cairan atau larutan (Wicaksono, 2008).

## **2.6. Distilasi**

Distilasi adalah suatu proses pemurnian untuk senyawa cair, yaitu suatu proses yang didahului dengan penguapan senyawa cair dengan memanaskannya, lalu mengembunkan uap yang terbentuk yang akan ditampung dalam wadah yang terpisah untuk mendapatkan destilat (Underwood, 1983). Proses yang terjadi pada distilasi adalah perubahan fase cair menjadi fase uap atau gas dengan pendidihan dan kondensasi pengembun, tetapi distilasi bukan merupakan dua urutan proses penguapan kondensasi. Tekanan uap selalu bertambah dengan kenaikan suhu (Khopkar, 2003). Tujuan dari distilasi adalah pemurnian zat cair pada titik didihnya dan memisahkan cairan dari zat padat. Uap yang dikeluarkan dari campuran disebut sebagai uap bebas. Kondensat yang jatuh sebagai destilat dan bagian cair yang tidak menguap sebagai residu. Apabila yang diinginkan adalah bagian bagian campurannya yang tidak teruapkan dan bukan destilatnya maka proses tersebut dinamakan pengentalan dengan evaporasi.

Distilasi adalah sebuah aplikasi yang mengikuti prinsip-prinsip "Jika suatu zat dalam larutan tidak sama-sama menguap, maka uap larutan akan mempunyai komponen yang berbeda dengan larutan aslinya". Jika salah satu zat menguap dan yang lain tidak, pemisahan dapat terjadi sempurna. Tetapi jika kedua zat menguap tetapi tidak sama, maka pemisahannya hanya akan terjadi sebagian, akan tetapi

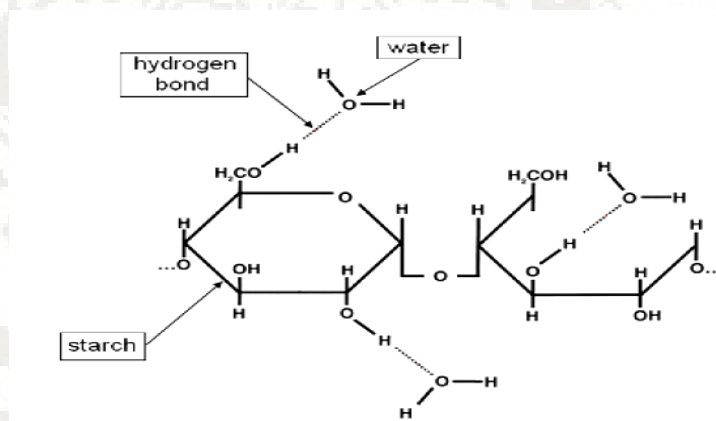
destilat atau produk akan menjadi kaya pada suatu komponen dari pada larutan aslinya. Distilasi dapat dibedakan menjadi beberapa macam, yaitu:

1. Distilasi biasa, umumnya dengan menaikkan suhu. Tekanan uapnya diatas cairan atau tekanan atmosfer (titik didih normal)
2. Distilasi vakum, cairan diuapkan pada tekanan rendah, jauh dibawah titik didih dan mudah terurai.
3. Distilasi bertingkat atau distilasi terfraksi yaitu proses yang komponen-komponennya secara bertingkat diuapkan dan diembunkan. Penyulingan Terfraksi berbeda dari distilasi biasa, karena ada kolom fraksinasi di mana ada proses refluks. Refluk proses penyulingan dilakukan untuk pemisahan campuran etanol-air dapat terjadi dengan baik. Distilasi ini biasanya digunakan untuk memisahkan campuran zat cair yang mempunyai titik didih yang berdekatan (Wiratma, 2003).

## **2.7. Kemajuan Penelitian Terkait Yang Sudah Dilakukan oleh Peneliti Lain**

Penelitian penggunaan zeolit alam sebagai adsorben pada pembuatan bioetanol dalam kolom packing telah dilakukan oleh Ma'ruf (2009). Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi kolom packing zeolit alam maka kadar bioetanol yang diperoleh lebih besar, hal ini menunjukkan bahwa zeolit alam mampu berfungsi sebagai adsorben pada pembuatan bioetanol (dehidrasi bioetanol). Akan tetapi kadar bioetanol yang dihasilkan baru mencapai maksimal 96%.

Penelitian pendahuluan pembuatan zeolit pelet dari zeolit alam dan pati juga telah dilakukan. Dalam hal ini jenis pati yang digunakan adalah tepung kanji. Hasil penelitian menunjukkan bahwa zeolit pelet yang dibuat telah mampu meningkatkan kadar bioetanol dari 50% menjadi maksimal 94% (Ma'ruf, 2010). Dalam penelitian ini dikaji pengaruh diameter partikel dan kadar pati. Dari penelitian diketahui bahwa semakin kecil diameter partikel akan semakin baik struktur zeolit alam dan kapasitas adsorpsinya. Akan tetapi struktur yang lebih detail dalam ukuran pori, luas permukaan dan strukturnya belum dikaji. Sedangkan pengaruh konsentrasi pati baru dikaji pada kadar 10%, 15% dan 20%. Dari penelitian diketahui bahwa kadar 20% akan memberikan kapasitas adsorpsi yang paling baik. Akan tetapi belum dikaji kadar pati maksimal dan pengaruh jenis pati yang digunakan.



Gambar 2.3. Ikatan hidrogen antara uap air dengan pati

Penggunaan zeolit alam sebagai adsorben pada pengeringan bioetanol juga telah dilakukan oleh Tihmillioglu dan ulku (1996), tentang penggunaan zeolit alam jenis Klinoptilolit yang ada di Turki. Penelitian ini mengkaji kinetika adsorpsi dan kesetimbangan adsorpsi dengan variabel pengaruh ukuran partikel,

suhu dan jumlah zeolit. Hasil percobaan menunjukkan bahwa difusi intrapartikel adalah resistansi utama. Klinoptilolit lokal merupakan adsorben yang menjanjikan untuk adsorpsi air dari campuran etanol air.

Igbokwe *et. al.*, (2008) melakukan penelitian penggunaan zeolit alam yang ditambang di Nigeria sebagai adsorben pada proses pemurnian (pengeringan) bioetanol, hasilnya zeolit alam tersebut cukup efektif untuk memurnikan alkohol.

Carmo and Gubulin (1997) dari Brazil, meneliti kemampuan zeolit komersial 3A sebagai adsorben pada proses pemurnian bioetanol yang ditinjau dari segi kinetika dan termodinamika. Hasilnya menunjukkan bahwa zeolit komersial terbukti mampu secara efektif memurnikan etanol. Secara khusus disimpulkan bahwa bahwa semakin tinggi temperatur, maka kapasitas adsorpsinya akan semakin turun.

Sedangkan penelitian penggunaan pati sebagai adsorben pada proses pengeringan bioetanol juga telah banyak dilakukan. Diantaranya adalah penelitian yang dilakukan oleh Tomanee (2006), yang meneliti limbah proses pembuatan pati ubi kayu (tepung tapioka) yang masih banyak mengandung pati sebagai adsorben untuk pengeringan bioetanol. bahan ini, yang biasanya berlimpah diproduksi, sebagian besar dijual sangat murah kepada produsen pakan ternak. Ketika permintaan dari industri pakan ternak tersebut rendah, bubur singkong menumpuk, membusuk dan bau buruk, terutama di musim hujan yang lembab. Hal ini menyebabkan pencemaran bau yang serius, masalah lingkungan yang biasa terlihat di sekitar pabrik tepung tapioka. Patidengan bahan berbasis selulosa, dan hemiselulosa telah dilaporkan kepada memiliki afinitas terhadap air dan

selektif dapat menyerap air dari berbagai senyawa organik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorben dari pati singkong mampu selektif menghilangkan air dari larutan etanol, dan memungkinkan untuk memperoleh alkohol anhidrat, dengan konsentrasi etanol yang lebih tinggi dari 99.5% dari proses ini.

Rattanapitigorn, et. al.(2005) meneliti penggunaan pati tepung tapioka yang dibuat gelatin untuk proses pengeringan bioetanol. Penelitian ini mengkaji struktur mikro dan karakteristik adsorpsi gelatin tepung tapioka yang didinginkan cara cepat dan cara lambat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pengeringan gelatin dengan cara lambat memiliki struktur dan karakteristik adsorpsi yang lebih baik

Plham, et al.(2005), meneliti penggunaan beberapa jenis pati untuk pengeringan bioetanol. Jenis pati yang digunakan adalah pati ubi kayu (tepung tapioka), tepung kentang, tepung beras dan tepung jagung. Penelitian ini mempelajari pengaruh temperatur, konsentrasi awal dan ukuran partikel terhadap kinetika adsorpsi air dalam bioetanol.