

BAHAN BAKAR GASOHOL (*PREMIUM-BIOETANOL*) DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT DENGAN *PRETREATMENT LIGNOCELLULOTIC MATERIAL* DAN FERMENTASI

Teguh Suprianto, Sigit Mujiarto, Muhammad Kasim ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Politeknik Negeri Banjarmasin

Ringkasan

Peningkatan permintaan energi menyebabkan menipisnya sumber cadangan minyak dunia serta permasalahan emisi dari bahan bakar fosil memberikan tekanan pada setiap negara untuk segera memproduksi dan menggunakan energi terbarukan, salah satu energi terbarukan yang sedang dikembangkan adalah energi yang berasal dari biomassa yakni bioetanol.

Konversi bahan lignoselulosa menjadi bioetanol mendapat perhatian penting karena bioetanol dapat digunakan sebagai bahan bakar. Salah satu kendala dalam konversi ke bioetanol adalah Lignoselulosa merupakan bahan yang amat rapat, sehingga pada kondisi biasa bersifat inert dan tak bisa ditembus air, bahkan enzim sehingga diperlukan suatu pretreatment untuk membuka struktur rapat dari bahan lignoselulosa agar air dan enzim selulosa dapat mencapai selulosa sehingga bioetanol yang dihasilkan memiliki kualitas yang tinggi.

Dalam penelitian ini dilakukan percobaan pretreatment. Salah satu pretreatment yakni dengan menggunakan larutan encer asam kuat (chemical pretreatment material), dalam hal ini H₂SO₄. Setelah itu dilakukan fermentasi selama 32, 41, 48, 55 dan 62 hari. Hasil fermentasi kemudian didestilasi untuk menghasilkan etanol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin lama masa fermentasi maka akan semakin sedikit volume hasil destilasi yang dihasilkan. Hasil terbaik diperoleh pada fermentasi 41 hari.

Kata Kunci : Energi Terbarukan (Bioetanol), Campuran Bensin-Bioetanol (gasohol), chemicalpretreatment material, lignoselulosa, Tandan Kosong Kelapa Sawit

1. PENDAHULUAN

Peningkatan permintaan energi menyebabkan menipisnya sumber cadangan minyak dunia serta permasalahan emisi dari bahan bakar fosil memberikan tekanan pada setiap negara untuk segera memproduksi dan menggunakan energi terbarukan. Oleh karena itu, banyak negara mulai sibuk mencari sumber energi lain yang mampu menggantikan minyak bumi, mulai dari energi surya dan pemanfaatan bioenergi yakni bioetanol (Jati, 2011).

Saat ini bioetanol masih banyak dihasilkan dari etanol generasi pertama, yakni bioetanol yang terbuat dari gula (tebu, molases) atau tepung-biomassa (jagung, singkong, dll). Bahan-bahan tersebut masih termasuk dalam kategori bahan makanan. Konversi makanan menjadi bioetanol menjadi salah satu penyebab kenaikan harga pangan. Pengembangan bioetanol mulai berubah arah menuju ke generasi bioetanol kedua, yaitu bioetanol dari biomassa *lignoselulosa*, Penelitian lebih lanjut diperlukan untuk menemukan karakteristik dari

proses konversi biomassa lignoselulosa ke bioetanol dengan konversi berbiaya murah. Dalam skenario ini tren masa depan sedang diarahkan ke bioteknologi lignoselulosa dan rekayasa genetika untuk memperbaiki proses dan produk yang dihasilkan (Zahid Anwar, 2014).

Penggunaan bioetanol sebagai bahan bakar terus dikembangkan. Menurut Licht (2009), pada tahun 1999 produksi bahan bakar etanol mencapai 4.972 juta galon (setara dengan 18.819 juta liter) dan pada tahun 2008 meningkat menjadi 17.524 juta galon (setara dengan 66.328 juta liter). (Hermiati, 2009). Produksi bioetanol dari biomassa adalah salah satu cara untuk mengurangi dampak dari konsumsi minyak bumi dan gas alam serta mengurangi dampak dari limbah ke lingkungan. Bioetanol adalah salah satu bahan yang tepat untuk campuran bahan bakar dalam premium karena bioetanol memiliki octane number yang tinggi (Jati, 2011).

Indonesia merupakan negara kedua terbesar penghasil minyak kelapa sawit setelah

Malaysia dengan kapasitas 29,3 juta ton CPO pertahun dan luas perkebunan 10,9 juta ha. Kalimantan Selatan sendiri memiliki luas lahan perkebunan kelapa sawit 499.873 hektar dengan produksi 1,316 juta ton CPO (Dirjen perkebunan, 2014).

Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) adalah limbah padat kelapa sawit yang melimpah namun belum diolah dengan baik. TKKS hanya digunakan untuk bahan pupuk alam serta dikeringkan dan dibakar untuk menghasilkan panas (Departemen Pertanian Indonesia, 2010). TKKS adalah bahan lignoselulosa yang berpotensi digunakan sebagai bahan baku untuk produksi bio-etanol. TKKS sebagai limbah pabrik mengandung lignoselulosa yang cukup tinggi sehingga memiliki potensi yang juga cukup tinggi untuk dikembangkan menjadi sumber energi seperti bioetanol.

Di daerah Kalimantan Selatan terdapat 64 perusahaan perkebunan sawit dan 33 pabrik pengolah kelapa sawit (Dinas Perkebunan Kalsel, 2013). TKKS dari pabrik pengolahan sawit ini adalah salah satu bahan baku menjanjikan mengingat ketersediaan yang besar dan hanya berperan sebagai limbah, namun pemanfaatan limbah sawit sebagai bioetanol dari bahan TKKS masih belum diimplementasikan.

Penelitian pengolahan bioetanol dari bahan Tandan kelapa sawit kosong ini adalah untuk memanfaatkan limbah sawit yang selama ini merupakan limbah di pabrik pengolahan kelapa sawit.

2. TINJAUAN PUSTAKA

Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)

Tandan Kosong Kelapa Sawit (OPEB) merupakan limbah padat perkebunan kelapa sawit yang banyak tersedia namun belum digunakan dengan baik di Indonesia. Materi utama TKKS terdiri dari selulosa, hemiselulosa dan lignin. Menurut Choudhury dkk (2007) komposisi TKSS dapat terlihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi TKKS

Komposisi utama TKKS (basis kering)	kadar (% w/w)
Selulosa	42.85
hemiselulosa	24.01
lignin	11.70
ekstraktif	20.92
abu	0.52

Etanol sebagai Bahan Bakar

Etanol (C_2H_5OH) adalah zat organik dalam kelompok alkohol dan digunakan secara luas untuk berbagai tujuan. Pada suhu kamar, etanol

mudah menguap, mudah terbakar, tidak berwarna, dan larut dalam air. Secara umum, etanol dapat digunakan sebagai bahan baku industri untuk turunan alkohol, bahan baku farmasi, dan campuran bahan bakar untuk kendaraan. Campuran dari 10% v/v dari etanol murni dan 90% volume dari bensin (atau apa yang dikenal sebagai Gasohol BE-10) dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif untuk mesin otomotif (Jati, 2011).

Keunggulan bioetanol dibandingkan dengan bahan bakar nabati lain (biodiesel) adalah titik didihnya rendah ($78^{\circ}C$) berada pada rentang titik didih bahan bakar bensin ($30-225^{\circ}C$) (Brown, 2003); dapat dicampurkan pemakaiannya dengan bahan bakar bensin hingga 10% tanpa modifikasi mesin dan berkontribusi pada pengurangan kadar gas CO_2 dan emisi lainnya (Harimurti, 2010).

Bioetanol memiliki karakteristik yang lebih baik dibandingkan dengan bensin berbasis *petrochemical* (Erliza Hambali, dkk, 2007). Karakteristik bioetanol tersebut antara lain :

1. Mengandung 35% Oksigen, sehingga dapat meningkatkan efisiensi pembakaran dan mengurangi gas rumah kaca
2. Memiliki nilai oktan yang lebih tinggi, sehingga dapat menggantikan fungsi bahan aditif, seperti *metil tertiary butyl eter* dan *tetra ethyl lead*
3. Mempunyai nilai oktan 96-113, sedangkan nilai oktan bensin hanya 85-96
4. Bioetanol bersifat ramah lingkungan, karena gas buangnya rendah terhadap senyawa-senyawa yang berpotensi sebagai polutan, seperti karbon monoksida, nitrogen oksida, dan gas-gas rumah kaca
5. Bioetanol mudah terurai dan aman karena tidak mencemari air
6. Sebagai sumber energi dapat diperbaharui (*renewable energy*) dan proses produksinya relatif lebih sederhana dibandingkan dengan proses produksi bensin.

Umumnya, penggunaan bioetanol masih dalam bentuk campuran dengan bensin. Campuran bioetanol dalam bensin dikenal dengan istilah gasohol. Penambahan etanol dalam bensin disamping dapat menambah volume BBM, juga dapat meningkatkan nilai oktan bensin. Penambahan bioetanol 10% dalam bensin mampu meningkatkan nilai oktan hingga mencapai point ON 92-95 (Erliza Hambali, dkk, 2007). Akan tetapi penambahan sampai 75% akan menghasilkan emisi *carbon monoxide*, *methane*, *carbonyls* dan *ethanol* yang lebih besar (Suares, dkk, 2014).

Menurut Wymann (2001), Penggunaan etanol sebagai bahan bakar, yaitu pembakaran pada gasohol tidak menghasilkan partikel timbal dan benzena yang bersifat karsinogenik.

Pengaruh Pb (timbal) pada kesehatan yang terutama adalah sintesa haemoglobin dan sistem pada syaraf pusat maupun syaraf tepi.

Menurut McCormick (2001), keuntungan lain bioetanol adalah angka oktannya lebih tinggi dari premium sehingga dapat menggantikan fungsi bahan aditif seperti *Methyl Tertiary Butyl Ether* (MTBE) dan *Tetra Ethyl Lead* (TEL). Kedua zat aditif tersebut telah dipilih menggantikan timbal pada premium. Etanol absolut memiliki angka oktan (ON) 117, sedangkan premium hanya 87-88. Gasohol BE-10 secara proporsional memiliki angka oktan 92 atau setara pertamax. Pada komposisi ini bioetanol dikenal sebagai *octan enhancer* (aditif) yang paling ramah lingkungan dan di negara-negara maju telah menggeser penggunaan *Methyl Tertiary Butyl Ether* (MTBE) dan *Tetra Ethyl Lead* (TEL). Hal ini dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat-sifat bahan bakar dari bioetanol, gasolin dan butil eter

	Bio-ethanol	Gasoline
Heating Value (MJ/Kg)	26,8	42
Heating Value (MJ/l)	21,3	32
Octane Number (RON)	108	92-96
Density at 15°C (Kg/l)	0,79	0,76
Viscosity at 20°C (mm ² /s)	1,5	0,6
Oxygen Content (%)	35	0-2
Fuel Equivalent to Gasoline	0,66	1,0

Investigasi pengaruh kandungan etanol dalam gasoline dilakukan oleh Bokhary dkk. (2014) yang menunjukkan bahwa gasoline tanpa timbal yang diberi etanol akan meningkatkan nilai *brake torque*, *brake power*, *brake mean effective pressure*. Efisiensi volumetric dan *brake thermal* efisiensi juga mengalami kenaikan tetapi *brake specific fuel consumption* mengalami penurunan. Penelitiannya juga menunjukkan bahwa ketika etanol ditambahkan, emisi CO dan CO₂ menurun, tetapi *nitric oxide* (NO) mengalami kenaikan. Maksimum persentase substitusi ethanol adalah sebesar 15%.

Shanmuga Vadivel dkk. (2014) melakukan penelitian tentang performance dan emisi gas buang pada engine 4 langkah dengan bahan bakar campuran etanol. Shanmuga menyimpulkan bahwa penggunaan campuran etanol sebagai aditif dapat meningkatkan performance engine. Emisi CO, CO₂, HC, NOx mengalami penurunan.

Tarkan Sandalci dkk. (2014) melakukan penelitian pada mesin diesel tentang pengaruh campuran *ethanol-diesel mixture* pada *engine performance* dan emisi gas buangnya. Hasilnya menunjukkan bahwa campuran ethanol-diesel

dapat digunakan pada diesel engine tanpa harus melakukan modifikasi. Penelitian juga menyimpulkan bahwa meskipun engine performanya turun tetapi emisi yang dihasilkan berkurang.

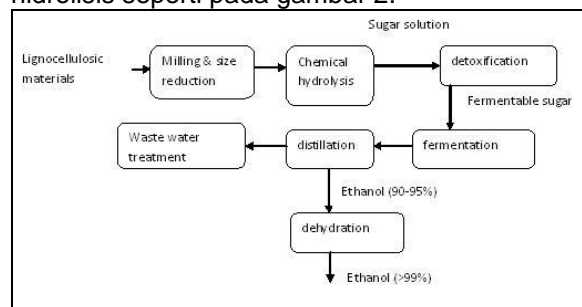
Penelitian etanol pada mesin 2 langkah dilakukan oleh Gaurav Tiwari dan Nitin Shrivastava (2014). Hasil penelitian menunjukkan bahwa campuran 10% etanol merupakan campuran paling optimal dalam hal konsumsi bahan bakar dan engine performance untuk mesin 2 langkah.

Pemanfaatan bioetanol dari generasi kedua mulai dikembangkan dengan bahan baku yang berasal dari bahan berlignoselulosa. Bahan *lignoselulosa* umumnya merupakan limbah hasil pemanenan atau proses pengolahan hasil pertanian yang tertinggal. Selama ini pemanfaatannya di Indonesia belum banyak dilakukan (Soerawidjaja, 2008), contohnya: kayu, sekam padi, bagas tebu, tongkol jagung, jerami, kulit buah kakao, tandan kosong kelapa sawit dan lainnya.

Pembuatan Bioetanol Dari Bahan Ber-Lignoselulosa

Lignoselulosa merupakan bahan yang amat rapat, sehingga pada kondisi biasa bersifat inert dan tak bisa ditembus air, bahkan enzim (Soerawidjaja, 2008). *Lignoselulosa* tersusun dari *mikrofibril-mikrofibril selulosa* yang membentuk ruang-ruang, dengan ruang antar *mikrofibril* terisi dengan *hemiselulosa*, ruang-ruang terikat kuat oleh *lignin* (Harimurti, 2010).

Sarrouh BF dkk, (2007) melakukan pembuatan bioetanol dari bahan ampas tebu melalui proses hidrolisis dan fermentasi. Taherzadeh dan Karimi (2007) melakukan penelitian tentang proses pembuatan etanol dari bahan lignoselulosa melalui proses hidrolisis seperti pada gambar 2.



Gambar 1. Keseluruhan proses untuk produksi bioetanol dari bahan lignoselulosa (Taherzadeh dan Karimi, 2007)

Proses Pretreatment.

Menurut Chen (2010) dalam Harimurti (2010) tahapan terpenting pada pengolahan bioetanol adalah *pretreatment* atau perlakuan awal yang dikenal juga dengan istilah *delignifikasi*.

Tujuannya adalah untuk membuka struktur rapat dari bahan *lignoselulosa* agar air dan *enzim selulosa* dapat mencapai *selulosa* sehingga menjadi lebih mudah diakses oleh enzim yang memecah polymer polisakarida menjadi monomer gula. Kalau tidak dipretreatment terlebih dahulu, lignoselulosa sulit untuk dihidrolisis karena lignin sangat kuat melindungi selulosa sehingga sangat sulit melakukan hidrolisis sebelum memecah pelindung lignin. Proses *pretreatment* ini juga akan mempertegas perbedaan karakteristik *selulosa*, *hemiselulosa* dan *lignin*. *Pretreatment* dalam proses bioetanol sering disebut dengan proses *delignifikasi* yang merupakan suatu elemen penting dalam biokonversi substrat *lignocelulose*. Adanya lignin dan hemiselulosa menyebabkan selulosa sulit untuk dihidrolisa. Oleh karena itu, perlu dilakukan *pretreatment* untuk *removal* lignin dan hemiselulosa. Tujuan dari pretreatment adalah untuk membuka struktur lignoselulosa agar selulosa

Delignifikasi menurut Soerawidjaja (2008) dalam Harimurti (2010) dapat dilakukan dengan:

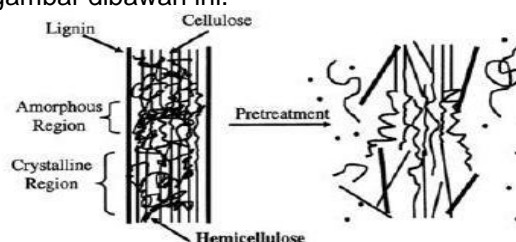
1. Air panas atau kukus jenuh (160–250°C, 6–40 bar): menyingkirkan sebagian hemiselulosa dan struktur lignin menjadi longgar. Cara ini lebih banyak dimanfaatkan oleh bahan *lignoselulosa* seperti jerami dan bagas. Chin and Qiu (2010) dalam Harimurti (2010).
2. Larutan encer asam kuat (140 – 190°C, 4 – 13 bar): memiliki kesamaan efek dengan perendaman dalam air panas atau kukus jenuh. Proses lebih ringan karena ada penambahan asam penghidrolisis hemiselulosa.
3. Larutan/suspensi basa: Na/K-hidroksida/karbonat, kalsium hidroksida [Ca(OH)₂], amoniak (NH₄OH). Tekanan bisa atmosferik (jika temperatur 100°C), tetapi jika dikehendaki bisa sampai 15– 20 bar (terutama jika basanya NH₃). Amoniak kurang direkomendasikan karena biaya tinggi dan perlu *direcovery*.
4. Pelarut organik Larutan akuatik zat-zat organik (etanol, butanol, fenol, dll), pada temperatur tinggi (mendekati 200°C), akan melarutkan *lignin* hampir utuh (relatif tak terdegradasi).
5. Aneka jamur pelapuk (*white, brown, soft rot fungi*). *Lignin* akan dimakan akan tetapi memerlukan waktu berbulan-bulan.

Proses *pretreatment/delignifikasi* yang sekaligus proses hidrolisa meliputi : perlakuan secara fisik, fisik-kimiawi, kimiawi dan enzimatik (Mosier et al. 2005); (Sun and Cheng 2002) dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Metode *pretreatment*

Metode	Contoh
Mekanik panas	Digerus, digiling, digunting, ekstruder
Autohidrolisis	Super critical, carbon dioxide explosion
Perlakuan asam	Asam sulfat dan asam khlorida encer, asam sulfat dan asam khlorida pekat
Perlakuan alkali	Sodium hidroksida, ammonia, alkali hydrogen peroksida
Perlakuan larutan organik	Methanol, etanol, butanol, phenol

Menurut Mosier et al. (2005), tujuan dari *pretreatment* adalah untuk membuka struktur lignoselulosa agar selulosa menjadi lebih mudah diakses oleh enzim yang memecah polimer sakarida menjadi monomer gula. Pretreatment menyediakan akses yang lebih mudah untuk enzim sehingga akan mengalami peningkatan hasil glukosa dan xilosa. Tujuan pretreatment secara skematis ditunjukkan oleh gambar dibawah ini.



Gambar 2. Skema Tujuan Pretreatment Biomassa Lignoselulosa

Proses Hidrolisis

Proses hidrolisa dilakukan untuk mengubah selulosa dari tandan kosong kelapa sawit menjadi glukosa. Hidrolisa dengan asam akan memutuskan ikatan polisakarida dan sekaligus memasukkan elemen H₂O.

Penelitian Nurjati dkk. (2012), hidrolisis asam memiliki beberapa keuntungan yakni tidak adanya kebutuhan loading enzim karena harga enzim yang relatif mahal, hasil etanol lebih tinggi, dan mengurangi resiko kontaminasi, gula hasil hidrolisis tidak menghambat proses hidrolisis itu sendiri dan reaksi jauh lebih cepat dibandingkan dengan hidrolisis enzim. Selain itu, metode ini tidak memerlukan *pretreatment* bahan baku yang lama untuk siap dihidrolisa sehingga dapat menekan tingginya biaya produksi. Beberapa faktor yang berpengaruh terhadap hidrolisis antara lain waktu hidrolisis, ukuran partikel, konsentrasi katalis (asam).

Fermentasi

Wahono dkk. (2014) menggunakan *Saccharomyces cerevisiae* untuk melakukan fermentasi pada ampas tebu. Fermentasi didefinisikan sebagai suatu proses untuk mengubah molekul glukosa menjadi etanol atau lebih dikenal dengan istilah bioetanol (alkohol) dengan menggunakan mikroorganisme ragi. Beberapa jenis mikroorganisme yang terdapat dalam ragi adalah *Chlamydomucor oryzae*, *Rhizopus oryzae*, *Mucor sp.*, *Candida sp.*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces verdomanii*, dan lain-lain.

Fermentasi ini selain menghasilkan etanol juga menghasilkan zat lain yaitu karbondioksida. Fermentasi alkohol merupakan proses pembuatan alkohol dengan memanfaatkan aktivitas yeast (*Saccharomyces cerevisiae*). Proses fermentasi etanol ini dilakukan secara anaerob, yaitu mengubah glukosa menjadi alkohol tanpa adanya oksigen tetapi dalam pembuatan starter dibutuhkan suasana aerob dimana oksigen diperlukan untuk pembiakan sel.

3. METODE PENELITIAN

Persiapan Bahan

Serabut kelapa sawit kering yang didapat langsung dari limbah industri pengolahan CPO yang ada di Kabupaten Plehari Kalimantan Selatan. Serabut tersebut dikeringkan (di jemur) terlebih dahulu selama 3 hari (pada cuaca normal) jam. selanjutnya disimpan dalam untuk mempertahankan level moisture. kemudian dipotong dengan ukuran kecil-kecil 0,5-1 cm dan dihaluskan lagi menggunakan blender kemudian ditimbang sebanyak 100 gram untuk setiap satu sampel.

Pretreatment (Delignifikasi)

Proses Delignifikasi dilakukan dengan memasukkan larutan asam sulfat 1% dengan volume 1000 ml dan bahan baku dengan massa 100 gram kedalam reaktor. Reaktor yang digunakan adalah autoclave. Bahan baku yang telah bercampur dengan asam sulfat dipanaskan dengan suhu dijaga 94 C dengan waktu 90 menit.

Proses Fermentasi

Bubur TKKS yang telah di hidrolisis ditambahkan dengan 4 gr ragi tape dan diaduk hingga homogen. Selanjutnya larutan difermentasikan selama 34 hari, 41 hari, 48 hari, 55 hari dan 62 hari. Proses ini divariasikan dengan 5 perbedaan waktu dan masing masing variasi dilakukan terhadap 2 buah sampel.

Proses Destilasi

Proses destilasi dilakukan dengan langkah sebagai berikut :

1. Merangkai dan menyalakan peralatan destilasi dengan benar.
2. Cairan hasil fermentasi lalu dimasukkan kedalam labu destilasi.
3. Temperatur pemanas dijaga pada suhu 80 °C.
4. Proses destilasi dilakukan selama 1,5 – 2 jam sampai etanol tidak menetes lagi.
5. Mengukur destilat (etanol) yang didapat.

Destilasi dilakukan dalam dua tahap. Tahap pertama dilakukan destilasi dengan menggunakan autoclave. Hasil dari destilasi ini adalah larutan etanol dengan tetapi masih dalam kondisi yang kotor. Sehingga perlu dilakukan fermentasi kedua dengan menggunakan magnetic steerer untuk memperoleh hasil yang bersih :

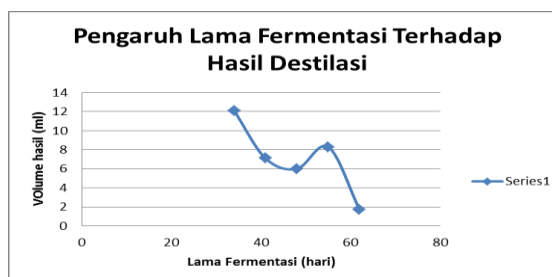
Hasil untuk ke lima sampel diletakkan pada tabung (toples) untuk selanjutnya dilakukan pengujian *gas chromatografi mass spectrometri*.



Gambar 3: Hasil destilasi dari hasil percobaan .

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil pemisahan larutan dengan bubuk TKKS hasil fermentasi diperoleh cairan alkohol dan air. Dari 100 gram TKKS yang telah difermentasi diperoleh hasil dengan volume sebagai berikut :



Grafik 1: Pengaruh lama fermentasi terhadap hasil destilasi

Dari grafik tersebut dapat terlihat bahwa semakin bertambah masa fermentasi maka akan ada kecenderungan semakin menurun cairan etanol yang dihasilkan. Hal ini karena semakin lama waktu fermentasi maka semakin

sedikit jumlah fermentor yang tersisa dalam larutan. Sehingga akan berkurang seiring dengan bertambahnya masa fermentasi. Selain itu dengan bertambahnya waktu maka semakin besar peluang gas etanol yang telah dihasilkan ada kebocoran dan menguap ke udara.

Pengujian hasil destilasi

Setelah dilakukan pengambilan hasil destilasi selanjutnya dilakukan pengujian dengan menggunakan alat uji gas crhromatografi-mass spectometri. Hasil dari uji adalah sebagai berikut :

Sampel 1 (Fermentasi 34 hari):

ID#	Name	Conc.	Conc. Un
1	Benzoic acid, 4-[(trimethylsilyloxy)-, trimeth	N.D.(Ref)	mg/L
2	Cyclotetrasiloxane, octamethyl- (CAS) 1,1,3,3-	N.D.(Ref)	mg/L
3	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- (74.888	mg/L
4	Dotriacontane (CAS) n-Dotriacontane	14.634	mg/L
5	Dotriacontane (CAS) n-Dotriacontane	10.478	mg/L

Dari analisa senyawa yang dihasilkan menunjukkan bahwa komposisi terbanyak dari sampel 1 adalah 2-Furancarboxalde. Senyawa ini disebut juga sebagai Furfural. Furfural adalah senyawa organik yang berasal dari berbagai produk sampingan pertanian, termasuk tongkol jagung, oat, dedak gandum, dan serbuk gergaji. Furfural adalah aldehida heterosiklik, dengan struktur cincin ditunjukkan di sebelah kanan. rumus kimia adalah OC₄H₃CHO. Ini adalah cairan berminyak berwarna dengan bau almond, yang dengan cepat keruh saat terkena udara. Sifat sifat dari senyawa ini adalah sbb:

Density	1.16 g/mL (20 °C)
Melting point	-37 °C
Boiling point	162 °C
Flash point	62 °C

Furfural dapat digunakan sebagai pelarut dalam bahan bakar. Dari sifat *flash point* menunjukkan bahwa senyawa ini memiliki flash poin tinggi (lebih tinggi dibandingkan solar 52 C.

Kandungan kedua yang ada pada sampel 1 adalah Ditriacontane. Ini adalah senyawa organik termasuk hidrokarbon yang memiliki atom C yang banyak berjumlah 32.

Sampel 2 (Fermentasi 42 hari):

ID#	Name	Conc.	Conc. Ur
1	Cyclopentasiloxane, decamethyl- (CAS) Dimi	26.885	mg/L
2	Cyclotetrasiloxane, octamethyl- (CAS) 1,1,3,3-	19.785	mg/L
3	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- (19.234	mg/L
4	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl- (CAS) Do	21.481	mg/L
5	Silane, 1-cyclohexen-1-yltrimethyl- (CAS) 1-	N.D.(Ref)	mg/L
6	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-, acetate	5.064	mg/L
7	TETRADECAMETHYL CYCLOHEPTASIL	7.550	mg/L
8	(Z)-1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-methyl-1-but	N.D.(Ref)	mg/L
9	L(-)-CYSTINE	N.D.(Ref)	mg/L
10	Ethanone, 1-[2,3-dihydro-6-hydroxy-2-(1-hyd	N.D.(Ref)	mg/L

Dari hasil uji GC-MS diatas diketahui bahwa komposisi yang besar dari sampel 2 adalah Cyclopentasiloxane, Cyclotetrasiloxane dan Cyclohexasiloxane. Ketiga senyawa tersebut adalah salah satu jenis organicsilicon dan memiliki kemampuan sebagai pelumas. Senyawa ini memiliki titik didih yang tinggi 210 °C (410 °F; 483 K) dan flash point sebesar 73 °C (163 °F; 346 K).

Senyawa lain yang ada dalam sampel 2 adalah furfural. Senyawa ini memiliki kadungan 19,2 mg/L. Sedangkan Etanol ada dalam sampel 3 dengan kandungan 5,604 mg/L. Satu-satunya senyawa dari sampel 2 yang memiliki sifat mirip dengan bahan bakar adalah etanol.

Sampel 3 (Fermentasi 48 hari):

ID#	Name	Conc.	Conc U
1	Benzenecetic acid, ,alpha.,4-bis[(trimethylsil	32.147	mg/L
2	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl- (CAS) Do	17.097	mg/L
3	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl- (CAS) Do	23.882	mg/L
4	1,3-Dioxolane, 4-methyl- (CAS) 4-Methyl-1,3	N.D.(W/B)	mg/L
5	8-AZANONANE, 4-CYANO-4-(3,4-DIMETI	12.091	mg/L
6	3-CHLORO-1-DEUTEROHEX-1-ENE	5.816	mg/L
7	3-Pyridinecarboxaldehyde, O-acetyloxime, (E	N.D.(Ref)	mg/L
8	5-NITRO-3-NITRYLPYRIDONE-2-(1H)	N.D.(W/B)	mg/L
9	Mandelic acid ditbdms	N.D.(Ref)	mg/L
10	2,4-Bis(Methylthio)-6-chloro-1,3,5-triazine ((8.967	mg/L

Dari sampel 3 diperoleh hasil bahwa senyawa terbanyak yang ada adalah jenis Benzenecetic acid (Phenylacetic). Senyawa ini adalah termasuk ester. Kimia - Ester adalah senyawa yang dapat dianggap turunan dari asam karboksilat dengan mengganti ion hidrogen pada gugus hidroksil oleh radikal hidrokarbon. Ester terbentuk karena reaksi alkohol dengan asam karboksilat. Dari semua komposisi yang terdeteksi tidak ditemukan unsur yang memiliki sifat kemiripan dengan bahan bakar.

Sampel 4 (Fermentasi 55 hari):

ID#	Name	Conc.	Conc U
1	Benzenecetic acid, ,alpha.,4-bis[(trimethylsil	34.605	mg/L
2	Cyclotetrasiloxane, octamethyl- (CAS) 1,1,3,3-	23.654	mg/L
3	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- (N.D.(Ref)	mg/L
4	SILANE, (CYCLOPENTYLIDENEMETHYL)	4.399	mg/L
5	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl- (CAS) Do	25.907	mg/L
6	Acetamide, 2-cyano- (CAS) Cyanacetamide	N.D.(Ref)	mg/L
7	6-METHOXY-2-PHENYL-HEXAHYDRO-P	0.871	mg/L
8	1H-Indole-3-ethanamine, 6-fluoro-.beta.-meth	N.D.(W/B)	mg/L
9	2,5-DIMETHOXY-4-METHYLSULFONE)A	10.564	mg/L

Pada sampel 4, Komposisi terbanyak adalah benzenecetic acid, sebesar 34,605 mg/L. Senyawa organik ini disebut juga sebagai Ethanoic acid ataupun Ethylic acid. Memiliki titik didih tinggi 118 °C, Flash point 40 °C. Autoignition temperature sebesar 427 °C. Senyawa inin terbentuk karena proses fermentasi. Senyawa yang lain adalah cyclotetrasiloxane dan cyclohexasiloxane adalah jenis silicon organic. Dalam sampel 4 tidak ditemukan senyawa dengan sifat-sifat flashpoint dan boiling poin yang rendah.

Sampel 5 (fermentasi 62 hari)

ID#	Name	Conc	Conc U
1	1-(2-Furanyl)-2-hydroxyethanone	0.000	mg/L
2	1-Butanol, 3-methyl-, acetate (CAS) Isoamyl	0.000	mg/L
3	Benzeneacetic acid, .alpha., 4-bis[(trimethylsil	N.D (Ref)	mg/L
4	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyra	0.000	mg/L
5	Cyclotetrasiloxane, octamethyl- (CAS) 1,1,3,3-	0.000	mg/L
6	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- (0.000	mg/L
7	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl- (CAS) Do	0.000	mg/L
8	2,5-Furandione, 3-methyl- (CAS) Citraconic	0.000	mg/L
9	Cyclopentasiloxane, decamethyl- (CAS) Dim	0.000	mg/L
10	1,6-ANHYDRO-BETA-D-GLUCOPYRANO	0.000	mg/L

Dari hasil sampel 5 menunjukkan bahwa alat GC-MS tidak mendeteksi konsentrasi yang ada pada sampel 5. Hal ini karena volume hasil fermentasi pada sampel 5 terlalu sedikit (hanya sekitar 3 ml)

5. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa semakin lama masa fermentasi maka akan semakin sedikit volume hasil destilasi yang dihasilkan. Hal ini karena semakin lama waktu fermentasi maka semakin sedikit jumlah fermentor yang tersisa dalam larutan. Sehingga akan berkurang seiring dengan bertambahnya masa fermentasi. Selain itu dengan bertambahnya waktu maka semakin besar peluang gas etanol yang telah dihasilkan ada kebocoran dan menguap ke udara.

Berdasarkan hasil uji kromatografi menunjukkan bahwa sampel 3 dan 4 didominasi oleh senyawa benzene, sedangkan untuk hasil etanol diperoleh pada sampel 2 sebesar 5,4 %.

7. DAFTAR PUSTAKA

- Andayani, R., "Pembuatan Bioethanol dari Tandan Kosong Kelapa Sawit Melalui Proses Fungal Treatment oleh *Aspergillus Niger* dan Fermentasi oleh *Zymonas Mobilis*", Laboratorium Pengolahan Limbah Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Anwar, Zahid., Gulfranz, Muhammad., Irshad, Muhammad., 2014, "Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review", Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 7, 163-173
- Balat, M., Balat, H., Oz, C., 2008, "Progress in Bioethanol Processing", Progress in Energy and Combustion Science 34, p.p. 551-573.
- Bokhary, dkk., 2014, "Investigations on the Utilization of Ethanol-Unleaded Gasoline Blends on SI Engine Performance and Exhaust Gas Emission"., International

- Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol:14 No:02, p.p. 88-96.
- Brown, Robert C., 2003, "Biorenewable Resources", Iowa State Press, Blackwell Publishing Corp.
- Choudhury, J.P., Rahman, S.H.A., Ahmad, A.L. and Kamaruddin, A.H., 2007, "Optimization studies on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber for production of xylose", Bioresource Technology 98 p.p.554-559.
- Erliza Hambali, Siti Mudjalipah, Armansyah Haloman Tambunan, Abdul Waries Pattiwiri, Roy Hendroko, 2007, "Teknologi Bioenergi", Jakarta: Agromedia Pustaka.
- Harimurti, N., 2010, "Potensi Limbah Kulit Kakao (*Theobroma Cacao* L) Sebagai Bahan Baku Bioetanol Generasi II", Prosiding Seminar Nasional Mekanisasi Pertanian, Balai Besar Pengembangan Mekanisasi Pertanian, Perhimpunan Teknik Pertanian, Serpong.
- Hermiati, E. 2009. "Pemanfaatan Biomassa Lignoselulosa Ampas Tebu Untuk Produksi Bioetanol", Bogor : LIPI.
- Jati S., 2011, "Kinetic of Dilute-Acid Hydrolysis Of Biologically Pre-Treated Oil Palm Empty Fruit Bunches (OPEB) For Bio-Etanol Production", Thesis, Gadjah Mada University, Yogyakarta.
- Karimi, K., Kheradmandinia, S., Taherzadeh, M.J., 2006, "Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis", Biomass and Bioenergy 30, p.p. 247-253.
- Noomtim, P. And Cheirsilp, B., 2011, "Production Of Butanol From Palm Empty Fruit Bunches Hydrolyzate by *Clostridium Acetobutylicum*" 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Science Direct, Energy Procedia 9 (2011) p.p. 140-146.
- McCormick, R., Parish, R., dan Milestone, 2001, "Report: Technical Barriers to the Use of Ethanol in Diesel Fuel, National Renewable Energy Laboratory NREL, USA, Milestone Report NREL/MP-540-32674. Halaman 47.
- Nurjati, S., Prasetyo, A.S., Luqman, B., 2012, "Pembuatan Bioetanol Hasil Hidrolisa Bonggol Pisang dengan Fermentasi Menggunakan *Saccharomyces Cereviceae*", Jurnal Teknologi Kimia dan Industri, Vol.1, No.1, Hal. 124-129, UNDIP, Semarang.
- Pratama, I., 2012, "Simulasi Produksi Bioetanol Generasi Dua Dari Bagas Dengan Hidrolisis Asam Menggunakan Superpro Designer 5.5", Skripsi, Fakultas Teknik, Program Ekstensi Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Depok.

- Sandalci, Tarkan., dkk., 2014, "*An Experimental Investigation of Ethanol-Diesel Blends on Performance and Exhaust Emissions of Diesel Engines*", Advances in Mechanical Engineering, Volume 2014, Article ID 409739.
- Soerawidjaja, Tatang H., 2008, "Teknologi BBN Generasi 2 dan Prospeknya di Indonesia. Lokakarya Operasionalisasi Permen ESDM", No. 32 Tahun 2008, Dewan Riset Nasional, Jakarta 1 – 2 Desember 2008.
- Suarez-Bertoa., dkk., 2014, "*Impact of ethanol containing gasoline blends on emissions from a flex-fuel vehicle tested over the Worldwide Harmonized Light duty Test Cycle (WLTC)*", Science Direct , Fuel, Vol 143 hal173-182.
- Sarrouh BF, Silva SS, Santos DT., 2007, *Technical/economical evaluation of sugarcane bagasse hydrolysis for bioethanol production*. Chem Eng Technol. vol. 30. no. 2; 270-275
- Susanto, F., 2012, "Pengaruh Penambahan Ragi Roti dan Lama Waktu Fermentasi Terhadap Glukosa Hasil Hidrolisis Selulosa Ampas Tebu (*Saccharum Officinarum*) Dengan HCl 30% Dalam Pembuatan Bioetanol", Skripsi, Departemen Kimia, FMIPA, USU, Medan.
- Vadivel, Shanmuga., Saravanan, dan Balashanmugam., 2014, "*Experimental Investigation on the Performance and Combustion Characteristics of a Gasoline Engine run with Ethanol Blend*"., International Journal of Engineering Sciences, Vol(3), No (4) pp. 25-32.
- Wahono, Satriyo Krido., dkk., 2015, "*Optimization of Simultaneous Saccharification and Fermentation Incubation Time Using Cellulose Enzyme for Sugarcane Bagasse on The Second-Generation Bioethanol Production Technology*"., Conference and Exhibition Indonesia - New, Renewable Energy and Energy Conservation, Energy Procedia 65 (2015) 331 – 336
- Wymann, C.E., 2001, "*Twenty Years of Trials, Tribulations and Research Progress in Bioethanol Technology*", Appl. Biotech.