

Letter of Acceptance

Ponorogo, Indonesia, 03 Dec 2020

Dear authors: Eka Ruriani1)*, Ahmad Nafi'1), Titi Candra Sunarti2)

We are pleased to inform you that your abstract **GS.AB-55** entitled:

"POTENSI KULIT KOPI ROBUSTA UNTUK PRODUKSI GULA PEREDUKSI"

has been **Accepted** at SNST conference to be held on 22-23 September 2020 in Ponorogo, Indonesia.

Please submit your full paper and make the payment for registration fee before the deadline. For more information please visit our website.

Best Regards,



Niken Trisnaningrum, M.Si

Rahasia

Certificate

Nomor: 157.55/SNST/2020

Diberikan kepada :

Eka Ruriani

Sebagai Pembicara

Seminar Nasional Sains dan Teknologi

Universitas Darussalam Gontor, 22 September 2020



Letter of Acceptance

Ponorogo, Indonesia, 03 Dec 2020

Dear authors: Eka Ruriani1)*, Ahmad Nafi'1), Titi Candra Sunarti2)

We are pleased to inform you that your abstract **GS.AB-55** entitled:

"POTENSI KULIT KOPI ROBUSTA UNTUK PRODUKSI GULA PEREDUKSI"

has been **Accepted** at SNST conference to be held on 22-23 September 2020 in Ponorogo, Indonesia.

Please submit your full paper and make the payment for registration fee before the deadline. For more information please visit our website.

Best Regards,



Niken Trisnaningrum, M.Si

03rd of December 2020

Rahasia

Eka Ruriani
University of Jember

Seminar Nasional Sains dan Teknologi

Dear Eka Ruriani

SNST (Seminar Nasional Sains dan Teknologi) will be held on 22-23 September 2020 in Ponorogo, Indonesia.

The Scientific Committee takes great pleasure in inviting you to take an active part in this Conference in order to present the following accepted contribution(s):

POTENSI KULIT KOPI ROBUSTA UNTUK PRODUKSI GULA PEREDUKSI

The aim of the conference is to bring together scholars, students, researcher and administrators from different countries, and to discuss theoretical and practical issues in the fields of Science and Technology. The Conference will include special interest sections such as: Mathematical physics, Technology Enhanced Learning, Virtual Reality for Learning, Content and Development for Online and Blended Learning, Mobile and Digital Technology for Education, Multimedia Application in Education, Computer Science, Instrumentation and measurement, Creativity and Innovation and Other Relevant Field.

Please note that this letter does not constitute a commitment on the Scientific Committee part with regard to financial support.

We hope that you will be able to accept our invitation and look forward to welcoming you in Banjarmasin!

Sincerely yours,



Niken Trisnaningrum, M.Si

Rahasia

Certificate

Nomor: 157.55/SNST/2020

Diberikan kepada :

Eka Ruriani

Sebagai Pembicara

Seminar Nasional Sains dan Teknologi

Universitas Darussalam Gontor, 22 September 2020



POTENSI KULIT KOPI ROBUSTA UNTUK PRODUKSI GULA PEREDUKSI

The Potency of Robusta Coffee Husks to Produce Reducing Sugar

Eka Ruriani^{1)*}, Ahmad Nafi¹⁾, Titi Candra Sunarti²⁾

¹⁾ Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Jember

²⁾ Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor

Abstrak: Aktivitas perkebunan kopi rakyat di Indonesia menghasilkan kulit kopi yang melimpah yang belum dimanfaatkan secara optimal. Kulit kopi mengandung selulosa dan hemiselulosa yang merupakan biomassa potensial yang dapat diubah menjadi berbagai produk komersial. Penelitian ini bertujuan untuk menghidrolisis kulit kopi secara kimiawi untuk menghasilkan gula pereduksi. Pada tahap awal dilakukan karakterisasi kulit kopi Robusta. Selanjutnya kulit kopi dihidrolisis secara kimia menggunakan dua jenis pereaksi, yaitu asam sulfat dan asam klorida dalam berbagai konsentrasi (10%, 20%, 30%) dalam dua tahap. Hidrolisis tahap pertama membutuhkan suhu 30°C selama 5 jam dalam shaker-water bath dengan kecepatan pengadukan 120 rpm, dan setelah itu suhu dinaikkan menjadi 75°C selama 5 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kulit kopi mengandung selulosa sekitar 27,26% dan hemiselulosa 11,65%. Secara umum hidrolisis asam klorida menghasilkan gula pereduksi yang lebih tinggi daripada asam sulfat. Rendemen gula total dan gula reduksi tertinggi adalah 20,85% dan 17,28% dengan nilai rata-rata derajat polimerisasi dan dekstrose ekuivalen sekitar 1,21 dan 82,88 yang dihasilkan dengan hidrolisis asam klorida 30%.

Kata kunci : gula pereduksi, hidrolisis asam, kulit kopi, lignoselulosa

Abstract: The activity of small-holder coffee plantation in Indonesia generates an abundant coffee husk, and this by-product has not been utilized optimally. The coffee husk contains cellulose and hemicellulose, potential biomaterials could be converted into many commercial products. This research aimed to hydrolyze chemically the coffee husk to produce the reducing sugar. Characterization of Robusta coffee husk was done initially, then it was hydrolyzed by sulphuric acid and chloride acid in a various concentration (10%, 20%, 30%) in two steps. First, it hydrolyzed at 30°C for 5 h in shaking waterbath with agitation rate 120 rpm, and after that the temperature was raised to 75°C for the next 5 hour. The result showed that the coffee husk contained approximately 27.26% of cellulose and 11.65% of hemicellulose. In general the chloride acid hydrolysis produced a higher reducing sugar rather than sulphuric acid. The highest yield of total sugar and reducing sugar was 20.85% and 17.28% with the average degree polymerization and dextrose equivalent were about 1.21 and 82.88, this product was obtained by 30% of chloride acid hydrolysis.

Keywords: acid hydrolysis, coffee husk, lignocellulose, reducing sugar

1. Pendahuluan

Sebagian besar tanaman kopi di Indonesia diusahakan oleh rakyat melalui pengolahan metode kering, karena prosesnya lebih mudah, cepat, dan murah. Direktorat Jenderal Perkebunan (2012) melaporkan bahwa produksi kopi perkebunan rakyat di Indonesia meningkat dari 585.200 ton/tahun pada tahun 2000 menjadi 616.400 ton/tahun pada tahun 2011, sedangkan produksi rata-rata mencapai 760 kg/ha pada tahun 2013 dan meningkat menjadi 791 kg/hapada tahun 2014. Provinsi Jawa Timur sebagai salah satu provinsi yang

* Korespondensi email: ekaruriani@unej.ac.id

memberi kontribusi cukup tinggi terhadap produksi kopi nasional memiliki luas area perkebunan 51.620 ha dengan total produksi 27,852 ton (BPS Jawa Timur, 2011). Tingginya produktivitas kopi juga menghasilkan hasil samping kulit kopi yang semakin tinggi. Menurut Franca dan Olivera (2012) agroindustri kopi menghasilkan kulit kopi sekitar 60% dari bahan awal, sehingga jika dikonversikan dengan produksi kopi di Indonesia pada tahun 2011, maka akan dihasilkan kulit kopi sebesar 246,560 ton. Ketersediaan kulit kopi yang cukup melimpah tersebut belum dimanfaatkan secara optimal. Pada umumnya petani rakyat hanya menggunakan kulit kopi sebagai pupuk dengan menebarkannya kembali ke perkebunan kopi atau menjual limbah tersebut dengan harga murah untuk pakan ternak, sehingga nilai ekonominya masih sangat rendah.

Di sisi lain kulit kopi merupakan biomassa lignoselulosa. Foyle *et al.* (2007) menyatakan bahwa bahan yang mengandung komponen selulosa dan hemiselulosa dapat digunakan sebagai bahan baku dalam berbagai industri pangan, tekstil, kertas, kompos dan bioetanol. Beberapa peneliti berfokus pada pemanfaatan lignoselulosa untuk memproduksi oligosakarida melalui hidrolisis, seperti tangkai gandum, tangkai bunga matahari, tangkai kapas tangkai gandum, tongkol jagung (Akpinar *et al.* 2009; Chapla *et al.* 2012; Samanta *et al.* 2012). Sementara itu beberapa penelitian juga dikembangkan ke arah produksi monosakarida. Hidrolisis selulosa dan hemiselulosa juga dapat menghasilkan monomer-monomer gula penyusunnya, seperti glukosa dan xilosa (Xia dan Sheng, 2004). Adsul *et al.* (2005) melaporkan ampas tebu terdelignifikasi tidak hanya menghasilkan glukosa dan xilosa, tetapi juga arabinosa, bahkan juga ditemukan galaktosa dan mannosida pada hidrolisis tongkol jagung meski dalam jumlah minor (Ruriani *et al.*, 2012). Fu *et al.* (2010) menambahkan bahwa hidrolisis selulosa yang diekstrak dari dinding mikroalga dapat menghasilkan gula pereduksi dengan tingkat konversi mencapai 62%.

Proses hidrolisis dapat dilakukan secara kimia dan enzimatis. Perbedaan mendasar dari hidrolisis kimia dan enzimatis adalah spesifikasi pemutusan rantai polisakarida, dimana katalis asam bekerja secara acak menghasilkan gula pereduksi lebih banyak, sedangkan katalis enzim bekerja secara spesifik dan gula yang dihasilkan sedikit (Taherzadeh & Karimi, 2007). Akpinar *et al.* (2010) membandingkan hidrolisis asam dan enzimatis pada tangkai tembakau untuk menghasilkan oligosakarida, sementara Zheng *et al.* (2007) mengkombinasikan hidrolisis asam encer dan enzimatis untuk memproduksi gula pereduksi.

Proses hidrolisis secara enzimatis kurang praktis karena lebih lambat dan biaya yang dibutuhkan cukup tinggi, sedangkan hidrolisis secara kimia relatif lebih praktis karena prosesnya lebih cepat dan biaya yang dibutuhkan relatif lebih rendah, sehingga lebih aplikatif

digunakan dalam kapasitas produksi yang besar (Taherzadeh & Karimi, 2007). Hidrolisis secara kimiawi telah banyak diaplikasikan menggunakan senyawa asam. Mekanisme pemecahan selulosa menjadi D-glukosa secara asam telah dikaji oleh Xiang *et al.* (2003), sedangkan hidrolisis asam terhadap hemiselulosa akan menghasilkan beberapa jenis monomer gula, seperti arabinosa, galaktosa, glukosa, manosa, dan xylosa dan larutan oligomer (Sun dan Cheng, 2002). Beberapa peneliti telah mengkaji proses hidrolisis asam encer pada biomasa lignoselulosa, seperti pada limbah citrus (Talebnia *et al.*, 2008), jerami padi (Karimi *et al.*, 2006), serbuk gergaji dengan menggunakan larutan H_2SO_4 0.5% yang menghasilkan total gula sebesar 11.53 mg/ml (Sediawan *et al.*, 2007), dan sampah buah dan sayur menggunakan larutan H_2SO_4 0.25% dengan kadar total gula yang dihasilkan sebesar 17.92 mg/ml (Wicakso, 2008).

Asam sulfat (H_2SO_4) dan asam klorida (HCl) merupakan jenis senyawa kimia yang sering digunakan dalam proses hidrolisis asam, karena kedua jenis pereaksi tersebut paling cepat dan efektif jika digunakan dalam skala industri (Taherzadeh dan Karimi, 2007), tetapi penggunaan asam secara berlebih juga dapat menimbulkan dampak negative terhadap lingkungan. Oleh karena itu dalam penelitian ini selain dilakukan karakterisasi awal untuk mengetahui potensi bahan baku, juga dikaji mengenai jenis dan konsentrasi pereaksi kimia yang tepat dalam hidrolisis asam untuk menghasilkan gula pereduksi yang optimal dan meminimalisir dampak negatif terhadap lingkungan.

2. Bahan dan Metode

Bahan

Bahan baku dalam penelitian ini adalah kulit kopi Robusta hasil samping pengolahan metode kering dari perkebunan kopi rakyat di tiga sentra produksi kopi di Jawa Timur. Detil lokasi tersebut adalah perkebunan kopi di Desa Sukaharjo Kecamatan Tanggul Kabupaten Jember, Desa Tirtoyudo Kecamatan Tirtoyudo Kabupaten Malang, dan Desa Jati Pasir Kecamatan Kalibaru Kabupaten Banyuwangi. Pengambilan sampe difokuskan pada perkebunan rakyat karena hasil samping tersebut belum dimanfaatkan.

Preparasi Bahan Baku

Preparasi bahan dilakukan dengan proses pengeringan kulit kopi dengan sinar matahari selama 2 hari hingga kadar air 8-9%. Sampel kering dilakukan pengecilan ukuran sekitar 60 mesh menggunakan *hammer mill (model FFC 15)*.

Karakterisasi Bahan Baku

Analisis awal terhadap bahan baku dilakukan secara kimiawi untuk mengetahui karakteristik bahan baku yang akan dipilih. Beberapa analisis yang dilakukan antara lain:

analisis proksimat yang meliputi kadar air, kadar abu, kadar protein, kadar lemak, dan kadar karbohidrat; analisis kadar serat kasar; dan analisis lignoselulosa yang meliputi analisis kadar selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Hasil karakterisasi digunakan memilih bahan baku yang potensial, terutama berdasarkan kandungan selulosa dan hemiselulosa yang tertinggi.

Hidrolisis asam bertingkat (Modifikasi Thalagala *et al.* (2009)).

Sampel terpilih dihidrolisis menggunakan dua jenis pereaksi kimia yang berbeda yaitu asam sulfat (H_2SO_4) p.a (Smart Lab. Indonesia) dan asam klorida (HCl) dengan variasi konsentrasi yaitu 10, 20, dan 30%. Sampel sebesar 100 mg dituangkan dalam tabung *sentrifuse* (Naigene 3119-0050 Oak Ridge PPCO 50ml) dan ditambahkan sebanyak 10 ml asam sulfat (H_2SO_4) dan asam klorida (HCl) pada berbagai konsentrasi. Hidrolisis pertama dilakukan pada suhu $30^\circ C$ selama 5 jam di dalam *shaker-waterbath* (GFL 1083, Germany) dengan laju agitasi 120 rpm. Pada tahap ini terjadi hidrolisis selulosa dan hemiselulosa menjadi oligosakarida yang akan terlarut dalam supernatan. Setelah itu dilakukan pemisahan supernatan dengan endapannya menggunakan sentrifuse dingin (Gyrozen 2236HR) dengan kecepatan putaran 4500 rpm selama 30 menit. Selanjutnya supernatan dihidrolisis lebih lanjut pada suhu $75^\circ C$ dengan waktu perlakuan dan laju agitasi yang sama. Hidrolisat yang dihasilkan dinetralisasi menggunakan NaOH 2N, dan dianalisis kandungan total gula (Dubois, 1956) dan gula pereduksinya (Miller, 1959) dengan pembacaan absorbansi menggunakan spektrofotometer (Thermo genesys 10 UV-Vis scanning). Selain itu juga dilakukan penghitungan rata-rata derajat polimerisasi dan rendemen yang dihasilkan.

Penghitungan nilai rata-rata derajat polimerisasi (DP)

Derajat polimerisasi menunjukkan panjang rantai polimer penyusun gula. Semakin rendah nilai DP, semakin pendek rantai penyusun gula. Nilai DP dipengaruhi oleh kadar total gula dan kadar gula pereduksi, semakin besar kadar total gula dan semakin kecil kadar gula pereduksi yang didapat maka nilai DP akan semakin besar, jika dirumuskan sebagai berikut:

$$\text{Nilai rata-rata DP} = \frac{\text{Kadar total gula (mg)}}{\text{Kadar gula pereduksi (mg)}}$$

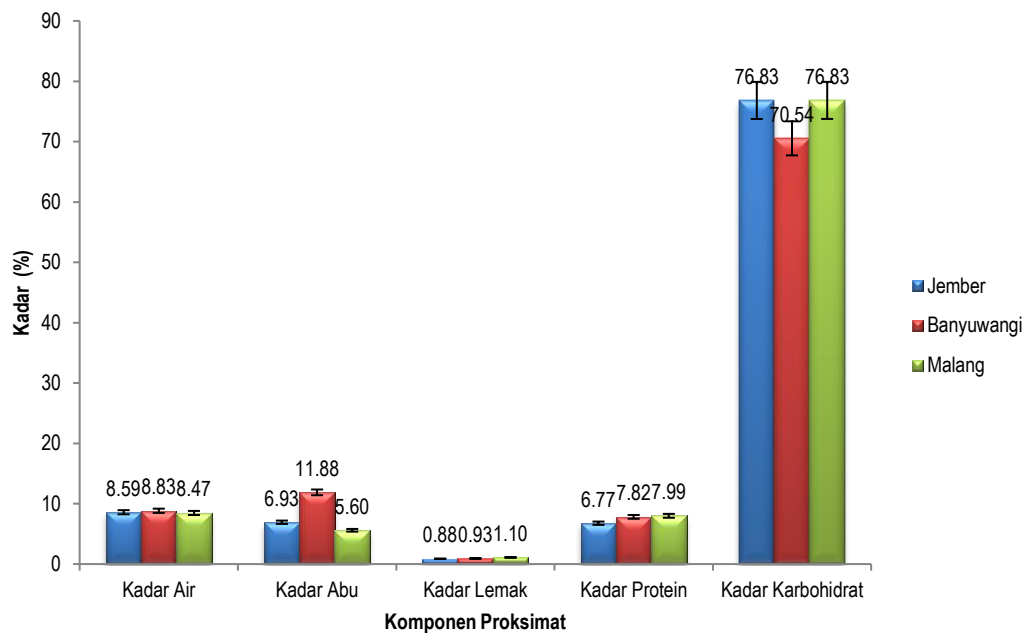
3. Hasil dan Pembahasan

Karakteristik bahan baku

Kadar proksimat

Analisis proksimat dilakukan untuk mengetahui potensi awal bahan baku. Hasil analisis proksimat menunjukkan kulit kopi hasil pengolahan kering mengandung karbohidrat sebesar

70.54-76.83% sebagai komponen utama (Gambar 1). Sampel dari Banyuwangi memiliki kadar terendah. Adapun lemak, protein dan abu menjadi komponen minor karena kadarnya cukup rendah, yaitu masing-masing kurang dari 10% untuk semua sampel, bahkan kadar lemak sangat rendah berada pada kisaran 0.88-1.10%. Rendahnya komponen ini menjadi sebuah hal yang positif untuk proses produksi gula pereduksi secara hidrolisis asam, karena pereaksi asam dapat menghidrolisis lemak atau protein jika keberadaan kedua komponen tersebut cukup signifikan, sehingga dapat mempengaruhi produk yang dihasilkan.



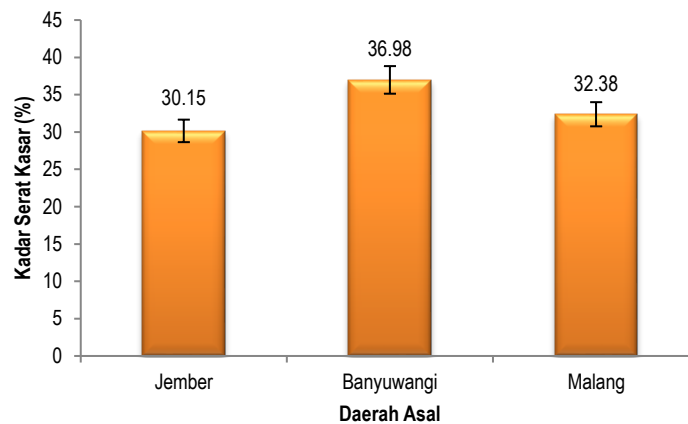
Gambar 1 Kadar proksimat kulit kopi hasil pengolahan metode kering dari sentra perkebunan kopi di Kabupaten Jember, Banyuwangi, dan Malang

Kadar serat kasar

Serat merupakan polisakarida non pati yang menyatakan polisakarida dinding sel. Terdapat dua golongan serat yaitu yang tidak dapat larut dan dapat larut dalam air (Almatsier, 2006). Total kandungan serat kasar dalam kulit kopi dapat merepresentasikan kandungan lignoselulosanya. Tillman *et al.* (1998) menyatakan bahwa serat kasar terdiri atas selulosa, hemiselulosa, dan lignin, serta senyawa minor lain seperti pektin. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kandungan serat kasar yang diperoleh dari tiga daerah sentra penghasil kopi di Jawa Timur memiliki berkisar antara 30-36 % (Gambar 2). Kadar serat kasar ini sama nilainya dengan yang terkandung pada tongkol jagung, yaitu sebesar 35.50% (Maynard & Loosli, 1993).

Keberadaan serat kasar pada biomassa lignoselulosa yang cukup tinggi ini berpotensi untuk pengembangan produk-produk berbasis polisakarida. Seperti halnya tongkol jagung

lokal sebagai biomassa lignoselulosa telah banyak dikembangkan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol (Zakpaa *et al.*, 2009; Ruriani, 2010), xilo-oligosakarida (Aachary & Prapulla, 2009), dan gula pereduksi (Zuhair, 2008).



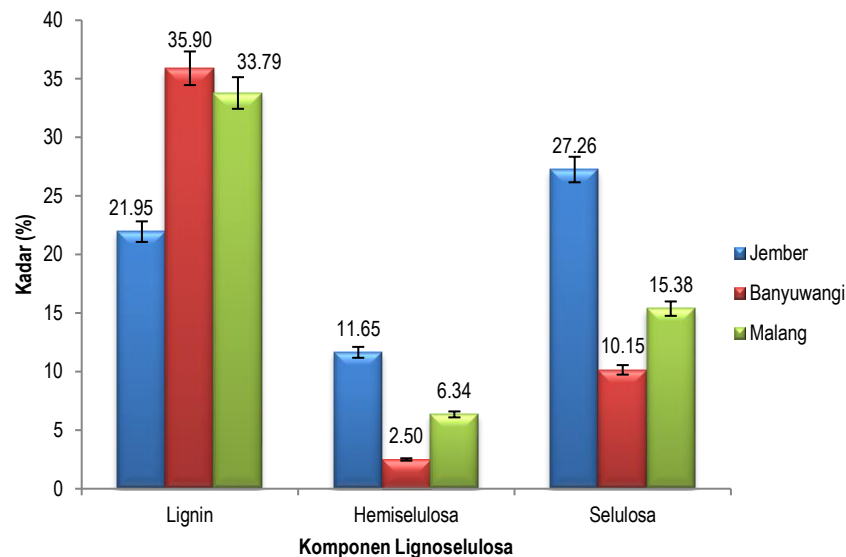
Gambar 2 Kadar serat kasar kulit kopi hasil pengolahan metode kering dari sentra perkebunan kopi di Kabupaten Jember, Banyuwangi, dan Malang

Kadar lignoselulosa

Hasil analisis lignoselulosa menunjukkan bahwa kulit kopi dari ketiga sampel memiliki kandungan lignin yang cukup tinggi yaitu sebesar 21.95-35.90% (Gambar 3). Lignin merupakan jaringan polimer fenolik yang merekatkan serat selulosa sehingga menjadi sangat kuat. Kekuatan ikatan lignin menjadi penghalang pada proses konversi lignoselulosa menjadi senyawa yang lebih sederhana (Ingram *et al.*, 1999). Keberadaan lignin dalam dinding sel dapat mempengaruhi degradasi selulosa maupun hemiselulosa (Haygreen dan Bowyer, 1989; Sjostrom, 1995). Oleh karena itu dalam penelitian ini ditentukan sampel dari Jember sebagai bahan baku untuk produksi gula pereduksi, karena kandungan ligninnya hanya sekitar 21.95%. Nilai ini jauh lebih rendah jika dibandingkan kedua sampel lainnya yang memiliki kadar lignin lebih dari 30%.

Berbeda dengan kadar lignin, untuk kadar selulosa dan hemiselulosa yang dibutuhkan pada sampel adalah yang tertinggi, karena kedua substrat tersebut yang akan dikonversi menjadi gula pereduksi. Saddler (1993) menjelaskan bahwa selulosa merupakan mikrofibril dari glukosa yang terikat satu dengan lainnya membentuk rantai polimer yang sangat panjang. Hidrolisis sempurna selulosa menghasilkan monomer selulosa yaitu glukosa, sedangkan hidrolisis tak sempurna menghasilkan disakarida dari selulosa yang disebut selobiosa dan selo-oligosakarida. Adapun hemiselulosa adalah polimer yang tersusun dari unit-unit glukosa, gula heksosa, gula pentosa yang relatif berantai pendek dan bercabang. Komponen monosakarida

yang menyusun hemiselulosa terdiri atas glukosa, xilosa, galaktosa, mannososa, arabinosa, rhamnosa dan fukosa (Eaton & Hale, 1993; Barnet & Jeronimidis, 2003). Hemiselulosa dapat dihidrolisis dengan menggunakan pelarut asam maupun basa menghasilkan gula sederhana seperti glukosa, manosa, xilosa, dan galaktosa (Saddler, 1993).



Gambar 3 Kadar proksimat kulit kopi hasil pengolahan metode kering dari sentra perkebunan kopi di Kabupaten Jember, Banyuwangi, dan Malang

Gambar 3 menjelaskan bahwa kadar selulosa pada semua sampel lebih tinggi daripada hemiselulosa, yaitu selulosa sebesar 10.15-27.26%, sedangkan hemiselulosa sebesar 2.50-11.65%. Kulit kopi dari Kabupaten Jember memiliki kadar selulosa dan hemiselulosa tertinggi, yaitu 27.26% dan 11.65%. Nilai ini mendekati dua kali lebih tinggi daripada kedua sampel lain dan hampir sama dengan kadar selulosa dan hemiselulosa pada kelapa sawit, yaitu selulosa sebesar 25.88% dan hemiselulosa 16.39% (Daud, 2010). Tingginya kadar selulosa dan hemiselulosa menunjukkan potensi bahan lignoselulosa sebagai bahan baku untuk produk kaya gula, karena selulosa dan hemiselulosa merupakan komponen utama yang akan dihidrolisis untuk menghasilkan glukosa dan xilosa (Stenberg *et al.*, 1999).

Berdasarkan hasil karakterisasi kimia pada kulit kopi, terutama kadar komponen lignoselulosa, dari 3 sampel ditentukan satu sampel terpilih, yaitu dari kulit kopi dari Kabupaten Jember. Hal ini dikarenakan kadar lignin sampel tersebut paling rendah, sedangkan kadar selulosa dan hemiselulosanya paling tinggi daripada kedua sampel yang lain.

Hidrolisat gula dari kulit kopi

Sampel terpilih dihidrolisis secara asam menggunakan dua jenis pereaksi yang berbeda dan pada tiga variasi konsentrasi pereaksi. Pada reaksi ini selulosa dan hemiselulosa dipecah

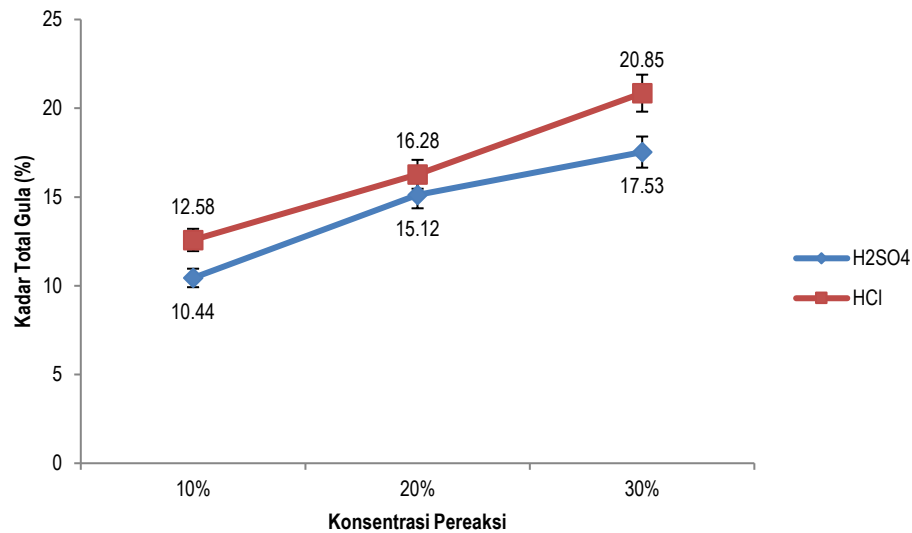
menjadi monomer-monomer sederhana. Xiang *et al.* (2003) menjelaskan bahwa hidrolisis asam pada selulosa terjadi akibat terjadinya interaksi secara cepat proton dari asam dengan ikatan glikosidik oksigen pada dua unit gula, sehingga akan membentuk asam konjugasi. Keberadaan asam konjugasi menyebabkan konformasi tidak stabil dan mengakibatkan terjadinya pemutusan ikatan C-O. Asam konjugasi terbebaskan pada konformasi yang tidak stabil. Keberadaan air pada sistem menyebabkan OH dari air berikatan dengan oksigen ikatan glikosidik pada dua unit gula yang lain. Proses tersebut terjadi secara kontinyu hingga semua molekul selulosa terhidrolisis menjadi D-glukosa. Adapun hidrolisis asam pada hemiselulosa mirip dengan yang terjadi pada selulosa, yaitu asam mengkatalisis pemecahan rantai panjang hemiselulosa untuk membentuk oligomer rantai lebih pendek dan secara kontinyu mendegradasi oligomer tersebut hingga terbentuk monomer gula lebih sederhana dan bervariasi yaitu xilosa, manosa, galaktosa, dan glukosa (Wyman *et al.*, 2005).

Kadar total gula

Perhitungan nilai total gula menunjukkan nilai gula sederhana, oligosakarida, polisakarida dan turunannya. Pada metode fenol sulfat, seluruh komponen gula tersebut bereaksi dengan fenol dan asam sulfat pekat sehingga menghasilkan warna orange-kekuningan yang stabil (Apriyantono *et al.*, 1989). Secara keseluruhan total gula yang dihasilkan dari hidrolisis secara asam pada kulit kopi berada pada kisaran 10.44-20.85% (Gambar 4). Total gula yang dihasilkan masih cukup rendah meskipun sudah menggunakan konsentrasi asam yang cukup pekat yaitu 10-30%. Hal ini terjadi dikarenakan keberadaan lignin pada sampel yang cukup tinggi, sehingga menghalangi proses hidrolisis. Menurut Sun dan Cheng (2002) pemecahan molekul selulosa dihambat oleh kristalisasi molekul selulosa dan kandungan lignin yang membungkus molekul selulosa. Hidrolisis selulosa sulit terjadi jika kristalinitas dan kandungan lignin belum berkurang.

Peningkatan gula dapat terjadi jika dilakukan perlakuan pendahuluan pada biomassa lignoselulosa sebelum proses hidrolisis (Mosier *et al.*, 2005). Proses ini disebut juga dengan delignifikasi, yaitu proses penghilangan lignin untuk mempermudah pelepasan hemiselulosa dan selulosa. Taherzadeh & Karimi (2008) menyatakan bahwa kadar lignin dan distribusinya menjadi penghambat reaksi hidrolisis lignoselulosa, sehingga dengan delignifikasi kecepatan reaksi dapat ditingkatkan. Selain itu, delignifikasi juga dapat menyederhanakan bahan, dapat meningkatkan aksesibilitas asam, bahkan dapat meningkatkan gula menjadi 90% dari hasil teoritis, sedangkan tanpa delignifikasi gula yang dihasilkan kurang dari 20% (Hamelinck *et al.*, 2005). Pernyataan ini sangat sesuai dengan total gula yang dihasilkan pada penelitian kali ini.

Hidrolisis secara asam pada kulit kopi tanpa proses delignifikasi hanya mampu menghasilkan kadar total gula tertinggi sebesar 20.85%. Adapun Chen *et al.* (2008) membuktikan bahwa dengan delignifikasi menggunakan sodium hidroksida 2% selama 1 jam pada batang jagung mampu menghasilkan gula pereduksi sebesar 83,3%.



Gambar 4 Pengaruh jenis dan konsentrasi asam terhadap total gula hasil hidrolisis kulit kopi secara asam

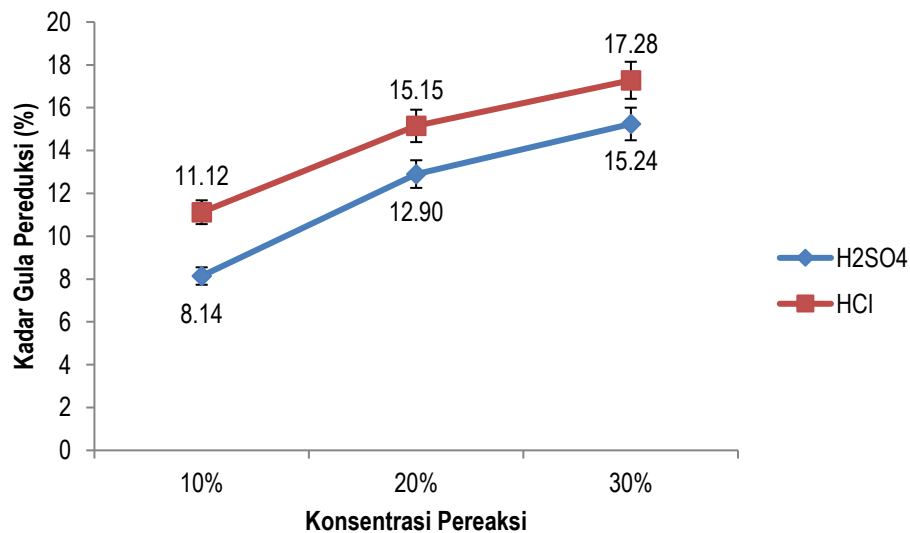
Gambar 4 juga menunjukkan bahwa total gula yang dihasilkan lebih tinggi pada penggunaan pereaksi HCl, yaitu mencapai 20%, daripada H₂SO₄ yang hanya mencapai 17% pada konsentrasi asam yang sama (30%). Hal ini dikarenakan pereaksi H₂SO₄ bersifat membakar pada selulosa, sehingga total gula yang diperoleh lebih sedikit dibandingkan dengan pereaksi HCl, karena sebagian besar gula terdegradasi (Siswati *et al.*, 2010). Adapun peningkatan konsentrasi pereaksi asam seiring kenaikan nilai total gula yang dihasilkan. Pereaksi HCl dengan konsentrasi 30% memiliki kandungan total gula paling tinggi yaitu 20.85% dan paling rendah pada konsentrasi 10% yaitu 12.58%, sedangkan pada pereaksi H₂SO₄ total gula tertinggi pada konsentrasi 30% yaitu 17.53% dan terendah pada konsentrasi 10% yaitu 10.44%. Hal ini sesuai dengan yang dinyatakan oleh Thalagala *et al.* (2009) bahwa hidrolisis polisakarida menggunakan pereaksi asam dengan konsentrasi 10-30% akan menghasilkan total gula yang semakin meningkat setiap kenaikan konsentrasi asam yang digunakan.

Kadar gula pereduksi

Gula pereduksi merupakan golongan gula (karbohidrat) yang dapat mereduksi senyawa-senyawa penerima elektron, ujung dari suatu gula pereduksi mengandung gugus aldehida atau keton

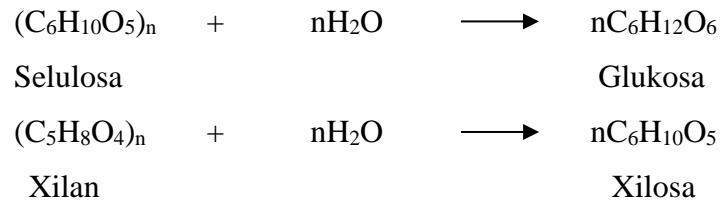
bebas. Beberapa monosakarida yang termasuk dalam gula pereduksi diantaranya glukosa, xilosa, fruktosa, dan galaktosa (Gaman dan Sherrington, 1981).

Pada Gambar 5 tersaji kadar gula pereduksi yang dihasilkan dari hidrolisis kulit kopi secara asam yaitu sebesar 8.14-17.28%. Gula pereduksi yang dihasilkan lebih rendah daripada total gula, karena total gula merepresentasikan komponen gula yang lain, seperti polisakarida rantai pendek dan oligosakarida yang merupakan hasil hidrolisis tidak sempurna. Pengaruh keberadaan lignin juga menyebabkan rendahnya gula pereduksi yang dihasilkan, sehingga hidrolisis berlangsung tidak sempurna. Selain itu faktor suhu dan waktu reaksi juga dapat mempengaruhi jalannya proses hidrolisis, karena penggunaan suhu dan waktu reaksi yang belum optimal menyebabkan selulosa dan hemiselulosa secara sempurna terkonversi menjadi monomer gula penyusunnya. Menurut Zimbardi *et al.* (2002) penggunaan asam pekat pada proses hidrolisis selulosa pada konsentrasi 10-30% dengan pereaksi asam sulfat membutuhkan suhu 100°C dan waktu reaksi antara 2-6 jam, sedangkan pada penelitian kali ini suhu yang digunakan 30-70°C selama 5 jam.



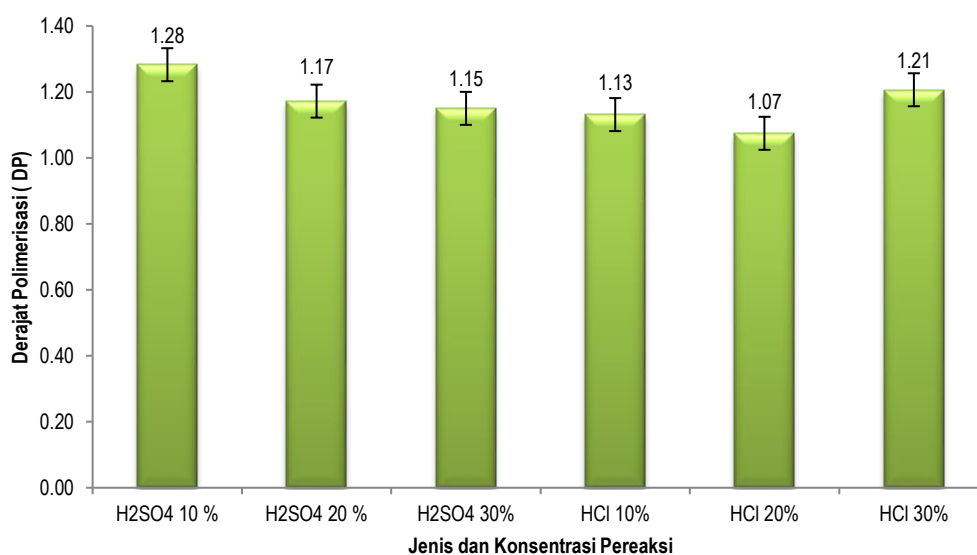
Gambar 5 Pengaruh jenis dan konsentrasi asam terhadap gula pereduksi hasil hidrolisis kulit kopi secara asam

Senada dengan total gula yang diperoleh, Gambar 5 menunjukkan peningkatan kadar gula pereduksi seiring dengan penambahan konsentrasi pereaksi dan penggunaan HCl sebagai pereaksi kimia menghasilkan gula yang lebih tinggi. Gula pereduksi yang dihasilkan oleh pereaksi HCl dan H₂SO₄ tertinggi pada dengan konsentrasi 30%, yaitu sebesar 17.28 dan 15.24%. Peningkatan kadar gula pereduksi merupakan tujuan utama dari perlakuan hidrolisis pada biomasa sumber lignoselulosa sebagai bahan baku produk kaya gula. Coughlan dan Ljungdahl (1988) menjelaskan bahwa proses hidrolisis selulosa dan hemiselulosa (xilan) menjadi glukosa dan xilosa mengikuti reaksi berikut:



Derajat Polimerisasi

Nilai rata-rat derajat polimerisasi (DP) mengindikasikan panjang rantai polimer penyusun gula. Semakin rendah nilai DP, semakin pendek rantai penyusun gula, artinya rantai polisakarida yang ada telah terurai menjadi struktur oligosakarida ataupun monosakarida. DP dapat dihitung dari kadar total gula dibagi kadar gula pereduksi. Nilai DP hasil hidrolisis asam kulit kopi secara keseluruhan berkisar antara 1-1,2 (Gambar 6). Nilai tersebut tidak terlalu jauh jika dibandingkan dengan hidrolisis asam konsentrasi 10-30% pada kayu diperoleh DP berkisar antara 1-2 (Thalagala *et al.*, 2009). Ruriani *et al.* (2012) juga telah mengkaji hidrolisis pada biomassa lignoselulosa, yaitu tongkol jagung, tetapi secara enzimatik. Nilai rata-rata DP yang diperoleh dari hidrolisis enzimatik pada tongkol jagung berkisar antara 8-12. Hal ini menunjukkan bahwa proses hidrolisis tersebut belum mampu menghasilkan monosakarida, karena gugus rantai sejumlah 8-12 merupakan oligosakarida. Pada Gambar 5 juga dapat dilihat bahwa nilai DP menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi pereaksi yang digunakan. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi asam yang digunakan, semakin tinggi efektivitas pemecahan polimer menjadi monomer, sehingga rata-rata DP semakin mendekati 1-2, merepresentasikan gugus monosakarida yang terdiri dari 1 unit gula pereduksi.



Gambar 6 Pengaruh jenis dan konsentrasi asam terhadap derajat polimerisasi produk hasil hidrolisis kulit kopi

4. Kesimpulan

Kulit kopi dari Kabupaten Jember berpotensi sebagai bahan baku gula pereduksi, karena mempunyai kandungan selulosa dan hemiselulosa tertinggi, yaitu 27.26 dan 11.65%. Secara umum penggunaan HCl sebagai pereaksi kimia menghasilkan gula pereduksi lebih tinggi dibandingkan H₂SO₄, dan pada konsentrasi 30% menghasilkan kadar total gula dan gula pereduksi tertinggi, yaitu 20.8 dan 17.28% dengan rata-rata derajat polimerisasi 1.21.

5. Acknowledgement (ucapan terima kasih) (jika ada)

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi (Ditjen DIKTI) yang telah mendanai penelitian ini melalui program Hibah PEKERTI tahun anggaran 2013.

6. Referensi

- Aachary AA & Prapulla SG. 2009. Value addition to corncob: Production and characterization of xylo-oligosaccharides from alkali pre-treated lignin-saccharide complex using *Aspergillus oryzae* MTCC 5154. *Bioresource Technology* 100:991-995
- Akpinar O, Erdogan K, Bostanci S. 2009. Enzymatic production of xylo-oligosaccharides from selected agricultural wastes. *Food and Bioprocess Technology* 87:145-151
- Akpinar O, Erdogan K, Bakir U, Yilmaz L. 2010. Comparison of acid and enzymatic hydrolysis of tobacco stalk for preparation of xylo-oligosaccharides. *Food Science and Technology* 43:119-125
- Apriyantono A, Fardiaz N, Puspitasari NL, Sedarnawati, Budiyananto S. 1989. Analisis Pangan. PAU Pangan dan Gizi, IPB Press, Bogor
- Barnett JR, Jeronimidis G. 2003. Wood Quality and its Biological Basis. Blackwell Publishing Ltd. United Kingdom
- BPS Jawa Timur. 2011. Data produktivitas kopi di sentra produksi terbesar provinsi Jawa Timur. <http://www.jatim.bps.go.id> [12 Juni 2013]
- Chen M, Zhao J, Xia L. 2008. Enzymatic hydrolysis of maize straw polysaccharides for the production of reducing sugar. *Carbohydrate polymers* 71:411-415
- Coughlan MP, Ljungdahl LG. 1988. Comparative biochemistry of fungal and bacterial cellulolytic enzyme system. Di dalam : Aubert JP, Beguin P, Millet J. (Eds.). *Biochemistry and Genetics of Cellulose Degradation* :11-30.
- Daud M. 2010. Produksi bioetanol dari beberapa jenis kayu tropis melalui proses sakarifikasi dan fermentasi secara simultan. [Disertasi]. Bogor. Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor

- Direktorat Jenderal Perkebunan. 2012. *Produktivitas kopi menurut provinsi di Indonesia 2008-2012*. <http://www.deptan.go.id/infoeksekutif/bun/BUN-asem2012/Prodtv-Kopi.pdf>. [15 Oktober 2013].
- Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal Chem* 28(3):350-356.
- Eaton RA, Hale MDC. 1993. Wood: Decay, Pests and Protection. Chapman and Hall, London
- Foyle T, Jennings L, Mulcahy P. 2007. Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of methods used for sugar analysis of waste paper and straw. *J Bioresour Technol* 98:3026-3036.
- Franca AS, Oliveira, LS. 2012. Alternative uses for coffee husks – A solid waste from green coffee production. <http://www.worldscientific.com> [23 Februari 2014]
- Fu CC, Hung TC, Chen JY, Su CH, Wu WT. 2010. Hydrolysis of microalgae cell walls for production of reducing sugar and lipid extraction. *Bioresour Technol*. 101:8750-8754
- Gaman PM, Sherrington. 1981. *The Science of Food*. Pergamon Press Plc, Oxford
- Hamelinck CN, Hooijdonk GV, Faaij APC. 2005. Ethanol from lignocellulosic biomass: technoeconomic performance in short, middle and long term. *Biomass and Bioenergy* 28:384-410.
- Haygreen JG, Bowyer JL. 1993. Hasil Hutan dan Ilmu Kayu: Suatu Pengantar. Hadikusumo SA, penerjemah; Prawirohatmodjo S, editor. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press. Terjemahan dari: Forest Products and Wood Science, an Introduction.
- Ingram, Gomez, Lai, Moniruzzaman, Wood, Yamano, & York. 1999. Metabolic engineering of bacteria for ethanol production. *Journal of Biotechnol and Bioeng* 58 (2): 204-214.
- Karimi K, Kheradmandinia S, Taherzadeh MJ. 2006. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis. *Biomass Bioenerg*. 30:247-253.
- Maynard LA, Loosli JK, Hintz HF, Warner RG. 1993. Animal Nutrition. Seventh Edition. New Delhi: Hill Publishing Company Limited.
- Miller GL. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal Chem* (31):426-428.
- Mosier N *et al.* 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biores Technol*. (96):673–686.
- Ruriani E, Meryandini A, Sunarti TC. 2012. Enzymatic hydrolysis of delignified corncob using combined enzyme. *International Journal of Food Nutrition and Public Health*. 5(1,2,3):107-127.

- Ruriani E. 2012. Rekayasa proses produksi bioetanol dari tongkol jagung melalui sakarifikasi dan fermentasi secara simultan. [Disertasi]. Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor
- Saddler JN. 1993. Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues. United Kingdom: C.A.B. International.
- Sediawan WB, Megawati, Millati R, Syamsiah S. 2007. Hydrolysis of Lignocellulosic Waste for Ethanol Production. Bali. *International Biofuel Conference*.
- Siswati ND, Yatim M, Hidayanto R. 2010. *Bioetanol dari Limbah Kulit Kopi dengan Proses Fermentasi*. <http://www.scribd.com/doc/187280604/80-271-1-PB>. [12Juni 2014].
- Sjostrom E. 1995. Food Chemistry. Jilid II. Diterjemahkan oleh Hardjono S. Universitas Gadjah Mada Press, Yogyakarta.
- Stenberg K, Galbe M, Zacchi G. 1999. The Influence of lactic acid formation on simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of softwood to ethanol. *J. Enzyme Microb. Biotechnol.* 70:697-708.
- Sun Y, Cheng J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic material for ethanol production: a review. *Biores Technol* 83:1-11.
- Taherzadeh MJ, Karimi K. 2007. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic material: A review, *J. Biores* 2(3): 472-499.
- Talebnia F, Bafrani MP, Lundin M, Taherzadeh MJ. 2008. Optimization study of citrus wastes saccharification by dilute acid hydrolysis. *BioResources* 3:108-122.
- Thalagala, Kodama, Mishima, Isono, Furujo, Kawasaki, Hisamatsu. 2009. Study on a new preparation of D-glucose rich fractions from various lignocelluloses through a two-step extraction with sulphuric acid. *J Appl Glycosci* 56:1-6.
- Tillman, Hartadi, Reksohadiprodjo, Lebdoesoekojo. 1998. *Ilmu Makanan Ternak Dasar*. Fakultas Peternakan. Universitas Gajah Mada Press, Yogyakarta
- Wicakso, D. R. 2008. *Kinetika Reaksi Hidrolisis Polisakarida dari Sampah Kota (Sayur dan Buah) dengan Katalisator Asam Sulfat Encer dalam Rangka Produksi Etanol*. Laporan [Tesis]. Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Wyman CE, Decker SR, Himmel ME, Brady JW, Skopec CE, Viikari L. 2005. *Hydrolysis of Cellulose and Hemicellulose*. Macel Dekker, USA
- Xia LM, Sheng XL. 2004. High yield cellulase production by *Trichoderma reesei* ZU-02 on corncob residues. *Bioresource Technology*. 91:259-262
- Xiang Q, Lee Y, Torget R. 2003. Kinetics of glucose decomposition during dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *J Biochem and Biotech* 113: 1130-1133.

Zakpaa HD, Mak-Mensah EE, Johnson FS. 2009. Production of bioethanol from corn cobs using *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae cerevisiae* in simultaneous saccharification and fermentation. *African J Biotechnol* 8(13):3018-3022.

Zimbardi, Viola, Gallifuoco, Bari, Cantarella, Barisano, & Braccio. 2002. *Overview of The bioethanol production. Universita deg" Studi de L'Aquila. Montelucio di Rojo.* Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali.