



Analisa ^1H NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) Bioethanol dari Biji Durian (*Durio Zibethinus*) Menggunakan Metode *Separation Hydrolysis and Fermentation* (SHF)

Elfrida Ginting, Universitas Negeri Medan, Indonesia

Zuhairiah Nasution, Universitas Negeri Medan, Indonesia

Jhony Hartanta Sembiring, Politeknik Negeri Medan, Indonesia

ABSTRACT

Fossil energy is decreasing drastically and requires renewable alternative energy. One of the alternative energies is bioethanol. Of the many studies conducted, it is still rare to use ^1H -NMR spectrometry as an analytical tool. Therefore, bioethanol from durian seeds is made and then analyzed using ^1H -NMR. The purpose of this study is to analyze bioethanol from durian seeds using ^1H -NMR spectrometry. Bioethanol from durian seeds is produced using the separation hydrolysis and fermentation (SHF) method. ^1H -NMR can determine the presence of hydrogen in CH_3 , hydrogen in CH_2 , and Hydrogen in OH. The ^1H -NMR spectra showed a peak at 1.2 ppm, namely hydrogen at CH_3 , a peak at 3.5 ppm, namely Hydrogen at CH_2 , and a peak at 3.7 ppm, namely Hydrogen at OH. The peak for OH is shifted toward lower number that is 3.7 ppm

ARTICLE HISTORY

Submitted 08/11/2024

Revised 21/11/2024

Accepted 28/11/2024

KEYWORDS

Bioethanol; biji durian; ^1H -NMR; energi terbarukan; SSF

CORRESPONDENCE AUTHOR

✉ elfridaginting@unimed.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.30743/cheds.v7i1.10146>

1. PENDAHULUAN

Energi terbarukan adalah energi yang dihasilkan dari bahan alam. Ada beberapa jenis sumber energi te rbarukan yaitu cahaya matahari (Alrikabi, 2014), angin (Amjith & Bavanish, 2022), biomassa, dan panas. (Shehab et al., 2024) Indonesia kaya akan bahan alam, karena itu penggunaan sumber biomassa sangat tepat untuk mencari energi alternatif atau energi terbarukan. (Langer et al., 2021) Terlebih lagi Indonesia sudah tidak lagi menjadi penghasil utama dari minyak bumi. (Pambudi et al., 2023) Untuk penelitian ini akan difokuskan pada bioethanol. Pembuatan bioethanol merupakan hasil fermentasi dari bahan alam. Sumber bioethanol dapat berupa material yang mengandung gula , tanaman pati (Kazemi Shariat Panahi et al., 2022), dan lignoselulosa (Liu et al., 2018). Pembuatan bioethanol ini harus juga tidak mengurangi pasokan pangan di masyarakat. Karena itu sangat disarankan agar pemilihan bahan dari bioethanol berasal dari limbah pertanian.

Limbah pertanian yang cukup menjanjikan salah satunya adalah biji durian. Sumatera Utara menghasilkan durian sebesar 137.352 Ton pada tahun 2023. (BrPA et al., n.d.) Sumatera Utara merupakan provinsi urutan ke 4 dari penghasil Durian. Biji-biji durian yang dibuang akan sangat baik jika dapat dikonversi menjadi energi. Banyak literatur yang sudah membahas tentang bioethanol dari biji durian. Jayanti dkk melakukan penelitian pembuatan bioethanol dengan variasi waktu fermentasi dan ditemukan bahwa 5 hari adalah waktu fermentasi yang paling optimum. (Jayanti & Solfarina, 2015) Selanjutnya Chriswardana dkk menjelaskan ada 4 faktor yang menentukan kualitas bioethanol yaitu jumlah material awal, konsentrasi NaOH, waktu hidrolisis dan suhu hidrolisis. (Chriswardana et al., 2021) Seer dkk menggabungkan ubi kayu dan biji durian dalam proses fermentasi sehingga dihasilkan bioethanol sebesar 35.7%. (Seer et al., 2017). Menggunakan pendekatan yang berbeda, Soeprijanto membuat bioethanol dari kulit durian dan dihasilkan bioethanol sebesar 95%. (*The Use of Durian Peel Wastes for Bioethanol Production* / Soeprijanto / *Seminar Nasional Teknik Kimi*, n.d.)

Karakteristik yang dibahas pada penelitian sebelumnya adalah densitas, viskositas, dan yield. Analisa spektrofotometri yang digunakan adalah FTIR and spektrofotometri UV-VIS. Hasil FTIR bioethanol biji durian dijelaskan oleh Sebayang dkk. (Sebayang et al., 2017) Terdapat serapan pada 1300 cm^{-1} yang dominan menunjukkan adanya ikatan C-C pada bioethanol. Puncak pada 2979 cm^{-1} memperlihatkan ikatan C-H dan serapan pada 3346 cm^{-1} meperlihatkan ikatan OH. Elfrida dkk menjelaskan bioethanol dari biji durian mempunyai densitas sebesar $0,8692\text{ gr/mL}$ dan nilai viskositas 1.03 cp . (Ginting et al., 2024).



Kelanjutan projek ini akan menarik jika melihat bioethanol menggunakan $^1\text{H NMR}$. Analisa $^1\text{H NMR}$ memastikan terbentuknya bioethanol dan. Juga mencek ketidakmurnian dari bioethanol tersebut. Projek ini dimulai dari pembuatan bioethanol dari biji durian menggunakan metode simultaneous hydrolysis and fermentation (SHF). Metode SHF merupakan metode pembuatan bioethanol dimana proses hidrolisis dan fermentasi dilakukan secara terpisah. Proses hidrolisis dilakukan terpisah karena pada metode SHF digunakan asam untuk pemecahan karbohidrat kompleks menjadi gula sederhana. Penggunaan asam pada proses hidrolisis selanjutnya akan diikuti dengan proses penetralan. Fermentasi akan dilakukan pada larutan hidrolisis yang sudah dinetralkan. Tahapan fermentasi dikerjakan selama 96 jam dan dilanjutkan dengan distilasi dan adsorpsi menggunakan CaO. Bioethanol yang dihasilkan akan dianalisa menggunakan $^1\text{H NMR}$.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Jenis Penelitian

Penelitian ini menggunakan pendekatan kualitatif dan kuantitatif. Penelitian ini menghasilkan data dari eksperimen di laboratorium. Bioethanol yang dihasilkan dari proses fermentasi yang kemudian diuji secara kualitatif dan kuantitatif. Karakterisasi yang dilakukan adalah spektrofotometri $^1\text{H NMR}$ (*Nuclear Magnetic Resonance*).

2.2 Alat dan Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan untuk pembuatan bioethanol adalah biji durian yang sudah dibersihkan, NaOH, HCl, dan H_2SO_4 . Untuk proses pengujian digunakan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CH_3COOH , larutan fehling, larutan Benedict, dan Indikator metil biru. Bahan-bahan pembuatan *Saccharomyces cerevisiae* yang sudah diimobilisasi menggunakan ragi, Na alginat, CaCl_2 , glukosa, Na_2PO_4 , dan KH_2PO_4 . Pengujian $^1\text{H NMR}$ dilakukan di Laboratorium Penelitian dan Pengujian Terpadu Universitas Gadjah Mada. Spektrometer NMR Jeol (JNM-ECZ500R/S1) digunakan dengan melarutkan bioethanol dengan pelarut Chloroform-D. Data yang diuji hanya proton atau hydrogen yang ada di bioethanol. Analisa dari data $^1\text{H NMR}$ dilakukan dengan membandingkan data $^1\text{H NMR}$ etanol murni.

2.3 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan pada bulan Mei sampai Agustus 2023. Penelitian berlokasi di Jurusan Kimia Universitas Negeri Medan. Untuk proses karakterisasi menggunakan $^1\text{H-NMR}$ dilakukan di Laboratorium Penelitian dan Pengujian Universitas Gadjah Mada.

2.4 Target/Subjek Penelitian

Target dari penelitian ini adalah pembuatan bioethanol dari biji durian menggunakan metode *separation hydrolysis and fermentation* (SHF) yang kemudian akan dikarakterisasi menggunakan $^1\text{H NMR}$. Analisa menggunakan $^1\text{H NMR}$ bertujuan memastikan terbentuknya bioethanol dan penentuan kadar air dan pengotor pada bioethanol.

2.5 Prosedur

Metode pembuatan bioethanol adalah *Separation Hydrolysis and Fermentation* (SHF). Proses sakarifikasi merupakan perubahan gula kompleks menjadi gula sederhana yang diikuti dengan proses hidrolisis menggunakan asam dalam hal ini HCl untuk memecah molekul karbon. Prosedur dimulai dengan proses pengeringan biji durian selama 4 hari dan diikuti dengan penghancuran biji durian. Selanjutnya biji durian yang sudah dihancurkan disaring menggunakan filter 60 mesh. Tujuan penghancuran dan proses filter biji durian adalah agar menjadi tepung biji durian dan akan mudah untuk melalui proses hidrolisis.

Tepung biji durian tidak melalui proses delignifikasi dikarenakan komponen terbanyak pada biji durian adalah pati. Hal ini dibuktikan dari kadar selulosa tepung biji durian adalah 2% dan kadar gula pereduksinya 0.4%. Hal ini menyebabkan pemrosesan tepung biji durian langsung dilanjutkan dengan proses hidrolisis. Proses hidrolisis dilakukan dengan mencampurkan 40 gram tepung biji durian dan dicampurkan dengan HCl 0,5 M. Larutan tersebut dipanaskan dengan durasi 1 jam sampai suhu 121°C . Setelah pemanasan dilanjutkan dengan penyaringan. pH filtrat dari hasil penyaringan akan dinetralkan dengan menggunakan NaOH hingga pH mendekati 5. Filtrat yang sudah netral dilanjutkan dengan proses fermentasi. Proses fermentasi menggunakan bakteri *Saccharomyces cerevisiae* yang sudah diimobilisasi.

Proses immobilisasi *Saccharomyces cerevisiae* (IM *Saccharomyces cerevisiae*) dilakukan dengan mencampurkan larutan Na-alginat dan CaCl_2 . Campuran tersebut dipanaskan sampai suhu 121°C . Sebelum dicampurkan dengan *Saccharomyces cerevisiae* campuran Na-alginat dan CaCl_2 harus sudah pada suhu ruang. Immobilisasi *Saccharomyces cerevisiae* akan dikembangkan dengan menambahkan urea, glukosa, KH_2PO_4 , Na_2PO_4 dan akuades. Campuran dibiarkan selama 24 jam pada 37°C . Bentuk dari IM *Saccharomyces cerevisiae* adalah bead. (Galazzo & Bailey, 1990) Tujuan membuat IM *Saccharomyces cerevisiae* adalah memperpanjang kestabilan bakteri selama proses fermentasi. Proses fermentasi dilakukan dengan mencampurkan IM *Saccharomyces cerevisiae* dengan filtrat hidrolisis pH 5. Durasi dari

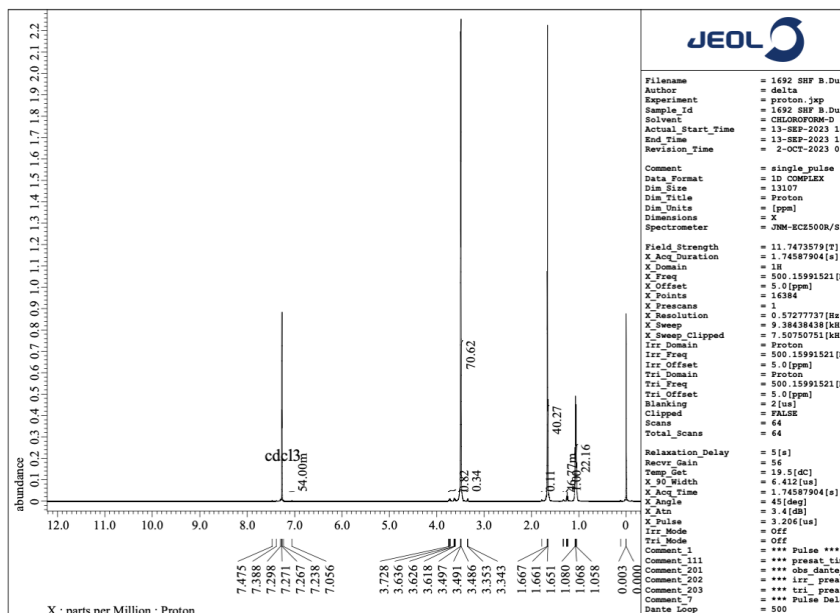
fermentasi adalah 96 jam pada suhu 35°C yang berlangsung pada inkubator. Hasil fermentasi dimurnikan dengan proses destilasi pada suhu 78°C dan dilanjutkan dengan proses adsorpsi menggunakan CaO . (Saragih et al., 2023) Sampel yang sudah didestilasi dikirimkan ke lembaga penelitian dan pengujian Universitas Gadjah Mada untuk karakterisasi menggunakan ^1H -NMR, Instrumen ^1H -NMR adalah JEOL.

2.6 Data, Instrumen, dan Teknik Pengumpulan Data

Data yang dihasilkan adalah data ^1H NMR yang akan dijelaskan dalam bentuk grafik. Dari grafik akan dilihat spesifikasi dari atom hidrogen yang ada pada bioethanol. Data ^1H -NMR ini akan juga menjelaskan kadar air dan pengotor yang masih ada pada bioethanol. Data dari ^1H -NMR dibandingkan dengan literatur-literatur yang membahas tentang ethanol. (Zuriarrain et al., 2015).

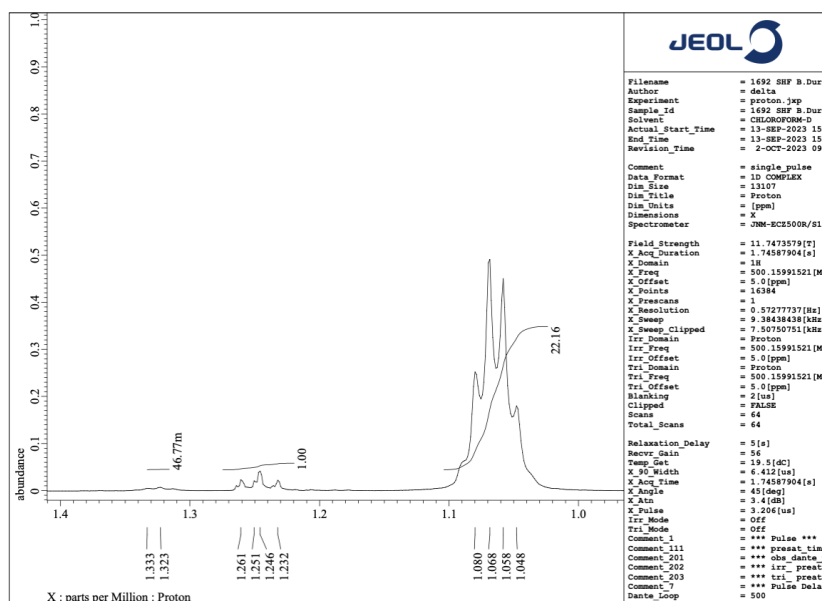
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bagian ini akan membahas hasil karakterisasi ^1H NMR dari bioethanol biji durian. Perlu diketahui bahwa bioethanol mempunyai sedikit perbedaan jika dibandingkan dengan ^1H -NMR ethanol. (Borowski et al., 2000) Analisa ^1H -NMR dimulai dengan mengamati gambar 1. Dari gambar 1 dapat dilihat ada 3 puncak utama yaitu pada 1,08 ppm; 1,6 ppm; dan 3,3-3.7 ppm.



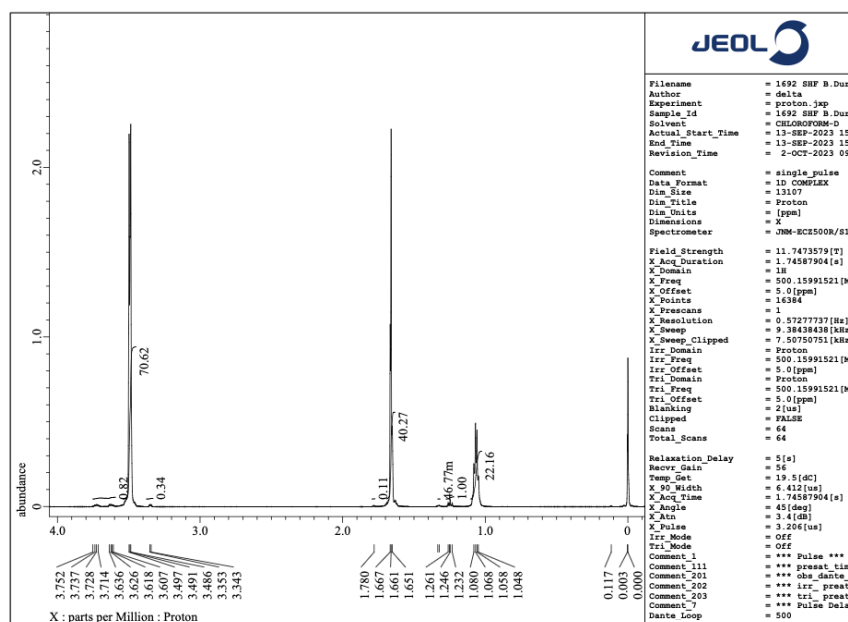
Gambar 1: Grafik ^1H -NMR Bioethanol Biji Durian

Puncak pada 7,05-7,4 ppm merupakan pelarut yaitu CdCl_3 . Untuk analisa bioethanol pelarut yang dipilih adalah yang tidak mempunyai oxygen. Jadi, CdCl_3 adalah pelarut yang paling tepat. Ini membuktikan ada tiga jenis Hydrogen yang diidentifikasi pada sampel yaitu hidrogen pada CH_3 , hidrogen pada CH_2 , dan Hidrogen pada gugus fungsi OH. Secara teori hidrogen pada CH_3 akan memberikan triplet, pada CH_2 menghasilkan duplet, dan hidrogen pada OH menghasilkan puncak yang lebar. Karena itu proses analisa ^1H -NMR akan difokuskan pada area 1,0-1,9 ppm. Berdasarkan data ^1H -NMR ethanol, hidrogen pada CH_3 akan muncul sebagai puncak quartet pad kisaran 1 ppm. Ini terbukti pada gambar 1, terdapat puncak quartet di kisaran 1,05-1,08 ppm. Selanjutnya hidrogen pada CH_2 secara teori akan muncul pada 1.08 ppm dan di sampel bioethanol biji durian muncul pada kisaran 3,5 ppm. Literatur menyatakan bahwa puncak OH ada di sekitar 4 ppm. Pada sampel bioethanol terlihat puncak OH ada di sekitar 3.7 ppm, sedikit bergeser dari nilai teoritisnya.



Gambar 2: $^1\text{H-NMR}$ bioethanol biji durian fokus pada area 1,0 ppm-1,4 ppm

Gambar 2 memperlihatkan adanya puncak berbentuk quartet pada kisaran 1,04-1,08 ppm. Lalu ada juga 3 puncak duplet pada kisaran 1,2 ppm. Hasil integrasi kurva menunjukkan besaran 1, jika dibandingkan dengan hasil integrasi kurva pada 1,04-1,08 ppm adalah 22,16. Puncak pada 1,2 ppm diidentifikasi sebagai Hidrogen pada CH_3 . Bentuk kurva pada 1,2 ppm adalah triplet. Hal ini konsisten dengan adanya tiga atom Hidrogen pada methyl.



Gambar 3: Hasil integrasi puncak utama pada lingkup 1 - 4 ppm

Gambar 3 menunjukkan hasil integrasi kurva utama. Dapat terlihat nilai integrasi yang paling tinggi yaitu 70.62 ada pada puncak 3,5 – 3,7 ppm. Hal ini dikarenakan Hidrogen pada CH_2 dan OH bergabung disebabkan kadar air yang tinggi. Puncak untuk hydrogen pada OH bergeser dari 4,00 ppm yang merupakan nilai teoritis menjadi kisaran 3,7 ppm. Hasil integrasi kedua pada kisaran 1,6 ppm adalah 40,27. Dua faktor yang menyebabkan tingginya hasil integrasi pada puncak 1,6 ppm yaitu pertama, adanya ikatan Hidrogen. Larutan bioethanol mempunyai ikatan Hidrogen dan ini dibuktikan dengan tingginya hasil integrasi pada puncak 1,6 ppm. Kedua, adanya air yang berinteraksi dengan pelarut CdCl_3 . Ketiga, suhu dari sampel juga mempengaruhi pergeseran pada 1,6 ppm. (Febriyanti, n.d.) Berikutnya, hasil integrasi pada kisaran 1,0 ppm yaitu 22.16. Hasil integrasi pada 1,0 ppm merupakan Hidrogen pada CH_2 .

4. SIMPULAN DAN SARAN

4.1 Simpulan

Bioethanol dapat dihasilkan dari biji durian melalui proses sakarifikasi dan fermentasi. Bioethanol juga berhasil dikarakterisasi dengan menggunakan ¹H-NMR. Spektra ¹H-NMR menunjukkan puncak pada 1,0 ppm; 1,9 ppm; 3,5 ppm; dan 3,7 ppm. Analisa ¹H-NMR memperlihatkan hidrogen pada CH₃, hidrogen pada CH₂ dan hidrogen pada OH dapat terlihat. Kadar air pada bioethanol biji durian masih tinggi. Hal ini dibuktikan dengan adanya puncak pada 1,6 ppm dan puncak OH yang seharusnya pada 4 ppm bergeser menjadi 3,7 ppm.

4.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya diharapkan akan menyempurnakan proses destilasi. Destilasi sederhana tidak memungkinkan untuk mendapatkan bioethanol dengan kadar yang tinggi. Peneliti disarankan dapat menggunakan destilasi fraksinasi agar kadar air dapat diturunkan dan bioethanol dapat dikembangkan menjadi bahan bakar terbarukan.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih atas dukungan keuangan dari Universitas Negeri Medan tahun anggaran 2023, di bawah penelitian dasar, Nomor Kontrak: 0089/UN 33.8/PPKM/PD/2023.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Alrikabi, N. Kh. M. A. (2014). Renewable Energy Types. *Journal of Clean Energy Technologies*, 61–64. <https://doi.org/10.7763/jocet.2014.v2.92>
- Amjith, L. R., & Bavanish, B. (2022). A review on biomass and wind as renewable energy for sustainable environment. *Chemosphere*, 293, 133579. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133579>
- Borowski, P., Janowski, T., & Wolinski, K. (2000). Theoretical determination of the ¹H NMR spectrum of ethanol. *Molecular Physics*, 98(17), 1331–1341. <https://doi.org/10.1080/002689700413587>
- BrPA, J., Sofia, A., Santa Lasmarito, T., Bungana Br, R. P., Gabriel Siahaan, P., Geografis Terhadap Buah Durian Dalam Meningkatkan Ekonomi Masyarakat Di Desa Sampe Raya, I., Bahorok, K., & Langkat Esra Julia BrPA, K. (n.d.). *Copyright @ Esra*.
- Chriswardana, T. H., Mulyaningsih, Y., Mulyaningsih, Y., Bahar, A. H., & Riayatsyah, T. M. I. (2021). Optimization of sugar production from Durian seeds via alkaline hydrolysis for second-generation bioethanol production. *Clean Energy*, 5(2), 375–386. <https://doi.org/10.1093/ce/zkab020>
- Febriyanti, A. (n.d.). *Analisis Spektrum 1 H-NMR: Penjelasan Sederhana*. <https://www.researchgate.net/publication/366712582>
- Galazzo, J. L., & Bailey, J. E. (1990). *Fermentation pathway kinetics and metabolic flux control in suspended and immobilized Saccharomyces cerevisiae*.
- Ginting, E., Saragih, H., Nasution, Z., Siregar, E., Siregar, E., & Nasution, N. (2024). Conversion of Durian (*Durio zibethinus*) Seed Waste into Bioethanol (pp. 217–222). <https://doi.org/10.2478/9788367405782-026>
- Jayanti, T., & Solfarina, S. (2015). Pembuatan Bioethanol dari Biji Durian (*Durio Zibethinus*). *Jurnal Akademika Kimia*, 4(3), 110–115.
- Kazemi Shariat Panahi, H., Dehghani, M., Guillemain, G. J., Gupta, V. K., Lam, S. S., Aghbashlo, M., & Tabatabaei, M. (2022). Bioethanol production from food wastes rich in carbohydrates. *Current Opinion in Food Science*, 43, 71–81. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.11.001>
- Langer, J., Quist, J., & Blok, K. (2021). Review of renewable energy potentials in indonesia and their contribution to a 100% renewable electricity system. In *Energies* (Vol. 14, Issue 21). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en14217033>
- Liu, H., Sun, J., Chang, J.-S., & Shukla, P. (2018). Engineering microbes for direct fermentation of cellulose to bioethanol. *Critical Reviews in Biotechnology*, 38(7), 1089–1105. <https://doi.org/10.1080/07388551.2018.1452891>
- Pambudi, N. A., Firdaus, R. A., Rizkiana, R., Ulfa, D. K., Salsabila, M. S., Suharno, & Sukatiman. (2023). Renewable Energy in Indonesia: Current Status, Potential, and Future Development. In *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 15, Issue 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/su15032342>
- Saragih, H. T. M., Sembiring, J. H., & Ginting, E. (2023). CONVERSION OF PINEAPPLE PEEL GLUCOSE INTO BIOETHANOL USING SIMULTANEOUS SACCHARIFICATION AND FERMENTATION (SSF)

- METHOD AND SEPARATE HYDROLYSIS AND FERMENTATION (SHF) METHOD. *Jurnal Kimia Riset*, 8(2), 167–174. <https://doi.org/10.20473/jkr.v8i2.50581>
- Sebayang, A. H., Hasan, M. H., Chyuan, O. H., Dharma, S., Bahar, A. H., Silitonga, A. S., & Kusumo, F. (2017). Enzymatic hydrolysis using ultrasound for bioethanol production from durian (*durio zibethin us*) seeds as potential bio fuel. *Chemical Engineering Transactions*, 56, 553–558. <https://doi.org/10.3303/CET1756093>
- Seer, Q. H., Nandong, J., & Shanon, T. (2017). Experimental study of bioethanol production using mixed cassava and durian seed. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 206(1), 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/206/1/012020>
- Shehab, Z. N., Faisal, R. M., & Ahmed, S. W. (2024). Multi-criteria decision making (MCDM) approach for identifying optimal solar farm locations: A multi-technique comparative analysis. *Renewable Energy*, 237, 121787. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121787>
- The Use of Durian Peel Wastes for Bioethanol Production | Soeprijanto | Seminar Nasional Teknik Kimi*. (n.d).
- Zuriarrain, A., Zuriarrain, J., Villar, M., & Berregi, I. (2015). Quantitative determination of ethanol in cider by ¹H NMR spectrometry. *Food Control*, 50, 758–762. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.10.024>