

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Kulit Pisang

Kulit pisang merupakan bahan buangan (limbah buah pisang) yang cukup banyak jumlahnya. Menurut Basse (2000) jumlah kulit pisang adalah 1/3 dari buah pisang yang belum dikupas. Produksi pisang di Indonesia pada tahun 2011 mencapai 6.189.052 ton, sedangkan produksi pisang di Lampung pada tahun 2011 mencapai 687.761 Ton (BPS, 2012). Dilihat dari jumlah produksi pisang di Indonesia maka jumlah kulit pisang mencapai 2.063.017 ton/tahun. Pada umumnya kulit pisang belum dimanfaatkan secara nyata dan hanya dibuang sebagai limbah organik saja atau digunakan sebagai makanan ternak seperti kambing, sapi, dan kerbau. Jumlah kulit pisang yang cukup banyak akan memiliki nilai jual yang menguntungkan apabila bisa dimanfaatkan sebagai bahan baku makanan (Susanti, 2006).

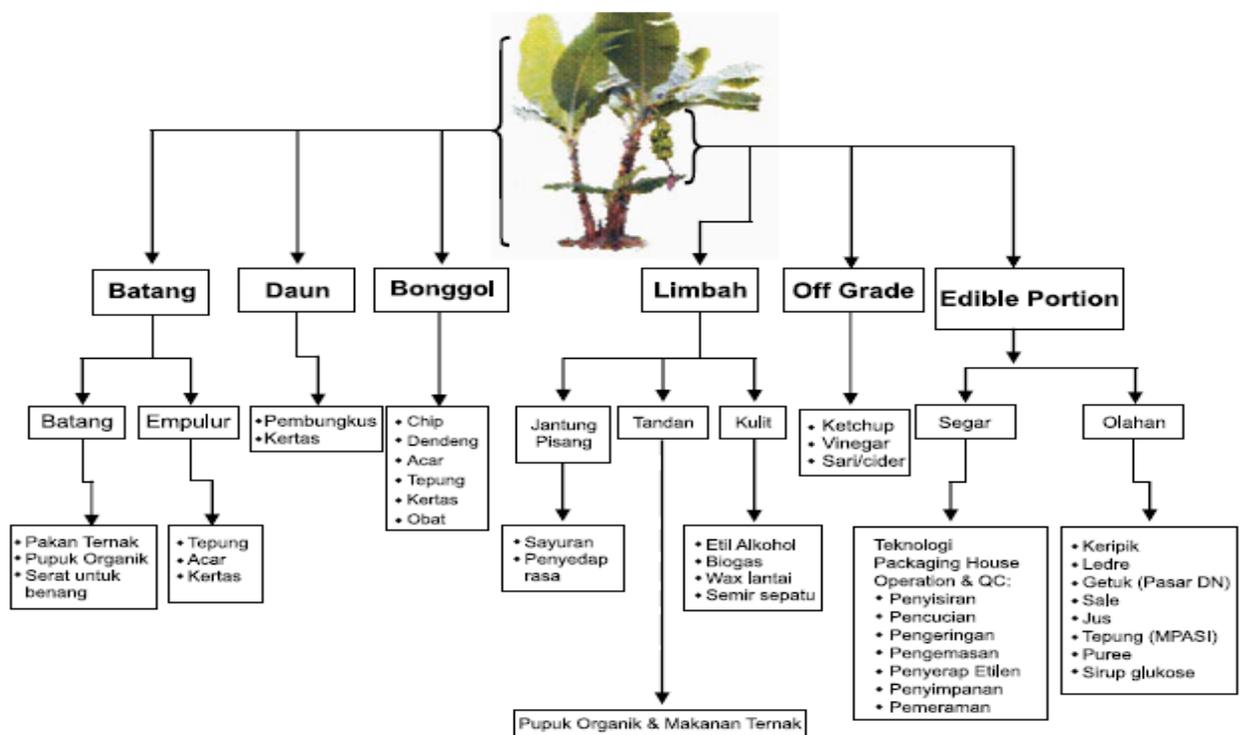
Komponen kulit pisang terbesar adalah air dan karbohidrat. Karbohidrat dalam limbah kulit pisang dapat dimanfaatkan sebagai nutrisi pakan ternak. Seiring dengan kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi, kini kulit pisang dapat difermentasi menjadi bioetanol dengan bantuan *Saccharomyces cereviceae*. Kandungan senyawa dalam kulit pisang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kandungan Senyawa Dalam Kulit Pisang

No	Komponen	Jumlah
1	Air	69,80 %
2	Karbohidrat	18,50%
3	Lemak	2,11%
4	Protein	0,32%
5	Kalsium	715mg/100gr
6	Pospor	117mg/100gr
7	Besi	0,6mg/100gr
8	Vitamin B	0,12mg/100gr
9	Vitamin C	17,5mg/100gr

Sumber : Anonim, 1978

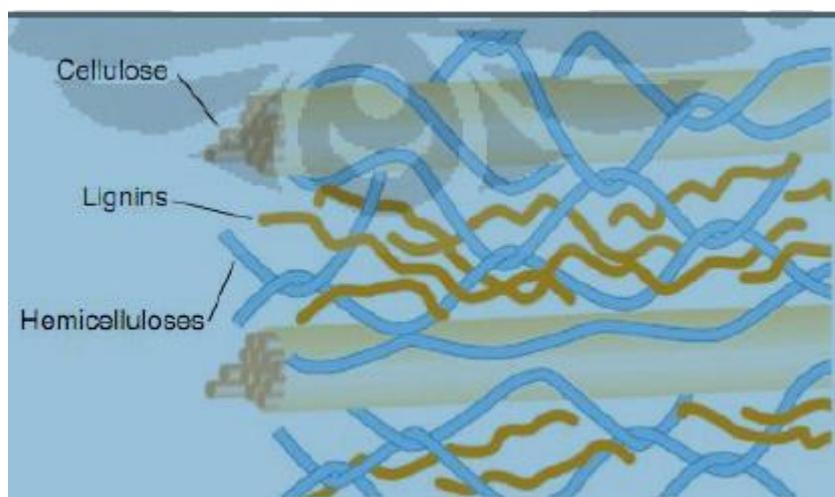
Berdasarkan Tabel 1 diatas, kandungan karbohidrat dalam kulit pisang mencapai 18,50%. Kandungan karbohidrat yang besar membuat kulit pisang memiliki potensi besar sebagai bahan baku bioetanol. Berdasarkan pohon industri tanaman pisang (Gambar 3) kulit pisang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan etanol, bio gas, wax lantai dan semir sepatu.



Gambar 3. Pohon industri tanaman pisang
(Sumber: Anonim, 2010)

B. Lignoselulosa

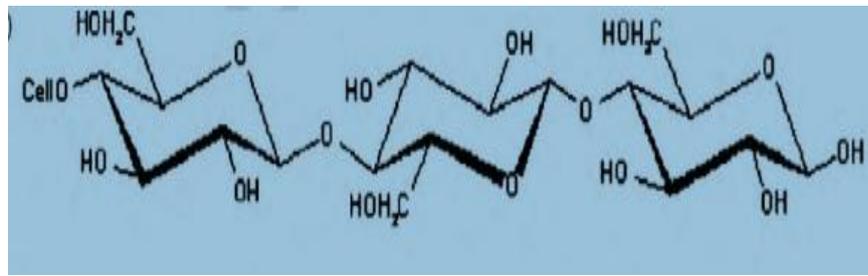
Bioetanol dapat dibuat dari biomassa berbasis lignoselulosa salah satunya adalah kulit pisang. Robetson (1993), menganalisis komposisi kulit pisang mentah berdasarkan analisis dinding sel (% berat kering) yaitu: 37,52% hemiselulosa, 12,06% selulosa, 7,04% lignin. Lignoselulosa terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Gomez *et al*, 2008). Lignoselulosa mengandung selulosa sekitar 35-50%, hemiselulosa 20–35% dan lignin 10-25% (Saha, 2004). Struktur lignoselulosa dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur biomassa lignoselulosa yang terdiri dari selulosa, lignin dan hemiselulosa (Boudet *et al*, 2003)

Selulosa merupakan komponen utama dari dinding sel tumbuhan yang memiliki rumus molekul $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Pikukuh, 2011). Selulosa adalah senyawa karbon yang terdiri lebih dari 1000 unit glukosa yang terikat oleh ikatan beta 1,4 glikosida dalam rantai lurus (Desvaux, 2005). Ikatan β -1,4 glukosida pada serat selulosa dapat dipecah menjadi monomer glukosa dengan cara hidrolisis asam atau enzimatis.

Selulosa mengandung 50-90% bagian berkrystal (ikatan antara beberapa molekul selulosa melalui jembatan hidrogen) dan sisanya bagian amorf (bagian yang lebih mudah dihidrolisis baik secara kimiawi maupun enzim. Ikatan beta 1,4 glikosida pada selulosa dapat dihidrolisis oleh asam kuat menghasilkan glukosa dan selobiosa. Ikatan beta 1,4 glikosida tidak dapat dihidrolisis oleh enzim glikosidase yang terdapat dalam saluran pencernaan manusia atau hewan, tetapi ular menghasilkan enzim selobiosa yang dapat menghidrolisis polimer ini. Struktur selulosa dapat dilihat pada Gambar 5.

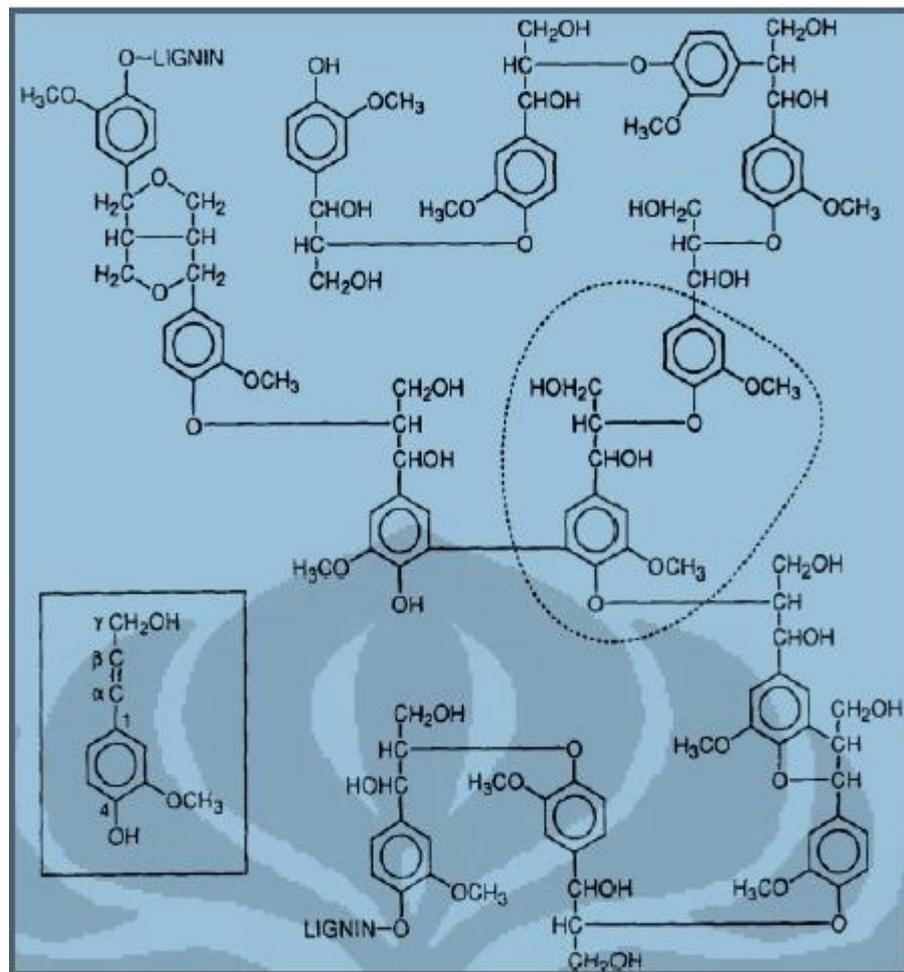


Gambar 5. Struktur selulosa. (Sumber Harun *et al*, 2010)

Selain selulosa, komponen utama lignoselulosa adalah hemiselulosa. Hemiselulosa merupakan kelompok polisakarida heterogen dengan berat molekul rendah yang jumlahnya sekitar 15-30% dari berat kering lignoselulosa (Lynd *et al*, 2002). Hemiselulosa relatif mudah dihidrolisis dengan asam dan menghasilkan monomer yang mengandung glukosa, manosa, galaktosa, xylosa, dan arabinosa. Hemiselulosa mengikat lembaran serat selulosa membentuk mikrofibril yang meningkatkan stabilitas di dinding sel

Lignin merupakan polimer struktural yang berasosiasi dengan selulosa dan hemiselulosa. Jumlah lignin pada dinding tanaman tinggi lebih dari 30% berat kering (Lynd *et al*, 2002). Selain itu, lignin merupakan struktur aromatik yang

dibentuk oleh sub unit fenil propanoid yang saling terikat dengan C-C atau C-O-C membentuk struktur 3D yang kompleks (Gambar 6). Struktur lignin yang kompleks dan heterogen memiliki berat molekul sampai 11.000, mengeraskan mikrofibril selulosa dan berikatan secara fisik dan kimia dengan hemiselulosa dan selulosa dalam jaringan tanaman sehingga menyebabkan lignin sulit didegradasi.



Gambar 6. Struktur lignin yang umum terdapat pada kayu lunak (Hammel, 1997).

C. Hidrolisis Asam

Hidrolisis adalah suatu proses kimia menggunakan H₂O sebagai pemecah suatu persenyawaan. Menurut musanif (2008), prinsip hidrolisis pati adalah pemutusan rantai polimer pati menjadi unit-unit dekstrosa atau monosakarida yaitu glukosa (C₆H₁₂O₆). Pemutusan ikatan pati atau karbohidrat menjadi glukosa dapat menggunakan beberapa metode diantaranya yaitu metode kimiawi (hidrolisis asam atau basa) dan metode enzimatik (hidrolisis enzimatik). Hidrolisis pati menjadi glukosa dapat dilakukan dengan lebih cepat menggunakan asam sulfat encer, menambahkan fungi penghasil amilase, atau kombinasi kedua cara tersebut (Badger, 2002).

Asam yang umum digunakan untuk hidrolisis asam adalah asam sulfat, asam perklorat, atau asam klorida. Hidrolisis menggunakan asam bertujuan memecah ikatan lignin, menghilangkan kandungan lignin, hemiselulosa dan merusak struktur kristal dari selulosa. Pada saat hidrolisis dengan asam terjadi pemutusan polisakarida menjadi rantai pendek glukosa. Asam mengkatalis dengan cepat pada proses hidrolisis sehingga terjadi pemutusan rantai polisakarida menjadi glukosa.

Hidrolisis asam encer memiliki beberapa kelebihan, yaitu harganya lebih murah, lebih cepat dalam menghidrolisis, mudah didapat jika dibandingkan dengan hidrolisis enzim (Tahezadeh dkk, 1997; Palmqvist dan Hahn-Hagerdal, 2000). Penggunaan asam encer pada proses hidrolisis dilakukan pada temperatur dan tekanan tinggi dengan waktu reaksi yang singkat. Penggunaan asam encer untuk menghidrolisis selulosa mampu mencapai konversi reaksi sampai 50%

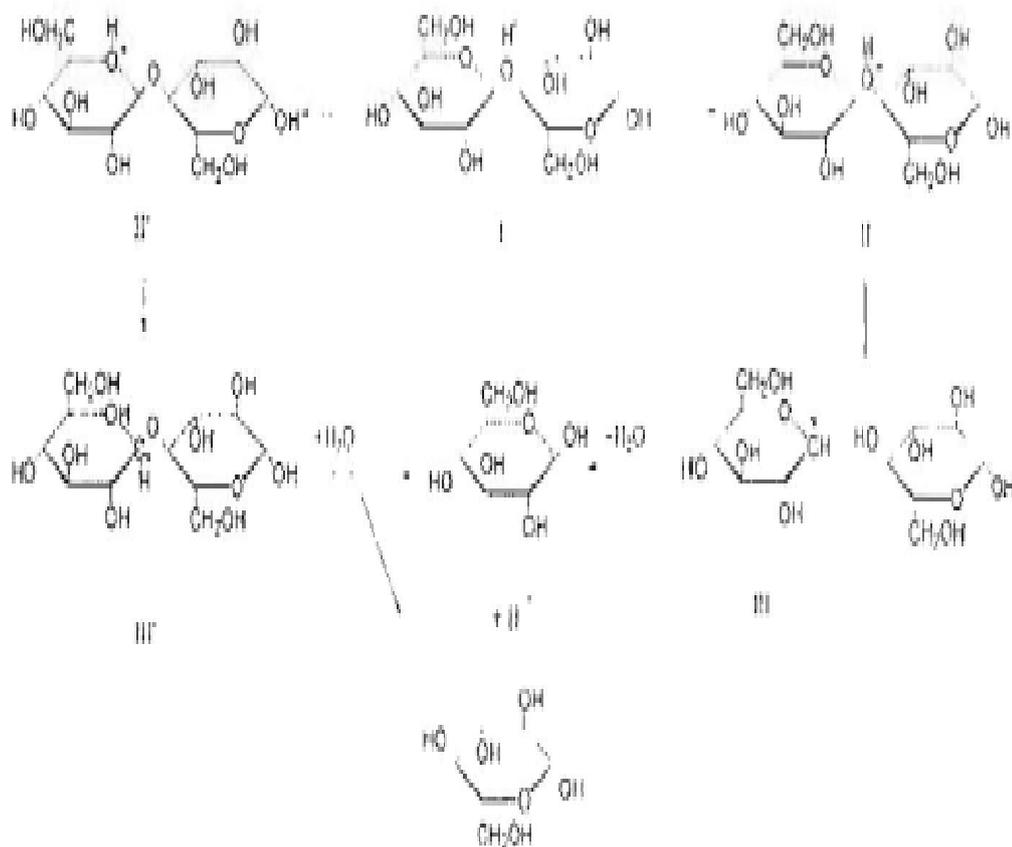
(Badger, 2002). Dari keuntungan tersebut maka para produsen bioetanol skala kecil sangat cocok untuk menerapkan hidrolisis asam encer dalam sistem produksi bioetanol.

Disamping memiliki kelebihan, hidrolisis asam juga memiliki kekurangan. Asam encer cenderung korosif terhadap alat, toksik terhadap lingkungan, dan dapat menghasilkan senyawa-senyawa furfural, asam karboksilat, dan fenol yang bersifat toksik bagi mikroorganisme yang berperan dalam proses fermentasi (Taherzadeh dan Karimi 2007). Efek toksik dalam hidrolisat dapat dikurangi dengan empat cara, yaitu menggunakan asam konsentrasi rendah 0,4 M sampai 1 M, detoksifikasi hidrolisat sebelum fermentasi, mengubah komponen yang toksik menjadi produk yang tidak mengganggu metabolisme, dan mengembangkan mikroorganisme fermentasi yang tahan terhadap toksik (Solanges, 2004; Taherzadeh *et al*, 2000; Schneider, 1996; Gong *et al*, 1993).

Asam pekat juga dapat digunakan untuk hidrolisis selulosa. Hidrolisis dilakukan pada temperatur yang lebih rendah dibandingkan dengan asam encer. Konversi gula yang dihasilkan dari hidrolisis asam pekat bisa mencapai 90% (Badger, 2002). Kelemahan dari hidrolisis menggunakan asam pekat dibandingkan dengan asam encer adalah membutuhkan proses pencucian yang banyak untuk mencapai pH reaksi sebelum ditambahkan mikroba pada proses fermentasi pembuatan etanol.

Skema reaksi hidrolisis dengan asam yaitu proton dari asam akan berinteraksi secara cepat dengan ikatan glikosidik oksigen pada dua unit gula sehingga akan membentuk asam konjugasi (Xiang, 2003). Skema hidrolisis

dengan katalis asam disajikan pada Gambar 7. Menurut Xiang (2003) Keberadaan asam konjugasi menyebabkan konformasi tidak stabil sehingga terjadi pemutusan ikatan C-O dan membebaskan asam konjugasi pada konformasi yang tidak stabil. Keberadaan air pada sistem akan menyebabkan OH^- dari air berikatan dengan ion karbonium sehingga membebaskan gula dan proton. Proton yang terbentuk akan beriteraksi secara cepat dengan ikatan glikosidik oksigen pada dua unit gula yang lain. Proses tersebut berlangsung secara kontinyu sampai semua molekul selulosa terhidrolisis menjadi glukosa.



Gambar 7. Skema hidrolisis dengan katalis asam
(Sumber : Xiang, 2003)

D. Bioetanol

Bioetanol yang dibuat dari bahan berpati disebut bioetanol generasi pertama. Penggunaan bahan pangan tersebut berpotensi menimbulkan kontradiksi terhadap kebutuhan bahan pangan bila diterapkan di negara berkembang seperti Indonesia. Hal ini disebabkan harganya masih relatif tinggi karena bahan bakunya juga digunakan sebagai bahan pangan dan pakan (Odling-Smee, 2007). Untuk menurunkan harga dan menghindari konflik antara penggunaan gula dan pati untuk bioetanol atau untuk pangan dan pakan.

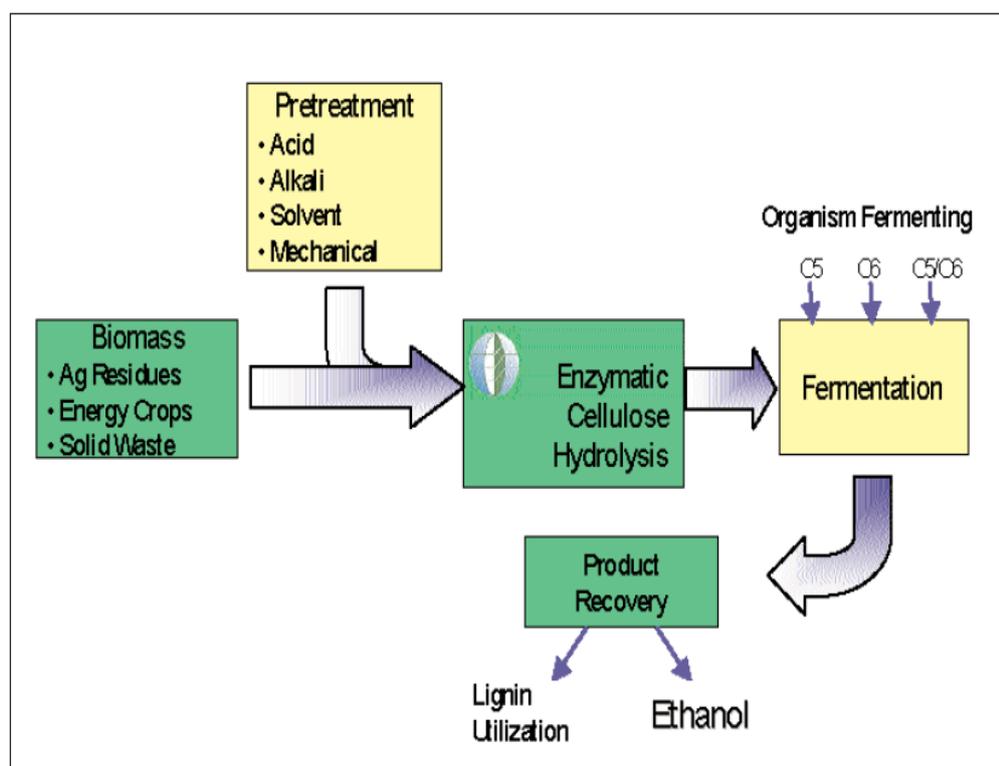
Bioetanol yang dibuat dari limbah agroindustri disebut bioetanol generasi kedua (Carere *et al*, 2008; Gomez *et al*, 2008). Bioetanol generasi kedua dibuat dari limbah yang mengandung lignoselulosa. Lignoselulosa mengandung tiga komponen penyusun utama, yaitu selulosa (30-50%-berat), hemiselulosa (15-35%-berat), dan lignin (13-30%-berat). Proses konversi lignoselulosa menjadi bioetanol terjadi melalui tiga tahap dasar, yaitu pengolahan awal atau *delignifikasi*; tahap kedua adalah hidrolisis yang dapat dilakukan secara asam atau enzim; dan tahap ketiga adalah fermentasi menjadi etanol (Gambar 8).

Fermentasi etanol adalah proses perubahan gula menjadi etanol dan CO₂ dengan bantuan khamir *Saccharomyces cereviceae*. Karbohidrat akan dipecah menjadi gula sederhana yaitu dengan hidrolisis pati menjadi unit-unit glukosa. Glukosa difermentasi untuk dijadikan etanol.

Pada proses fermentasi glukosa, satu molekul glukosa menghasilkan dua molekul etanol dan dua molekul karbon dioksida (CO₂) :



Etanol dan CO_2 yang terbentuk dari proses fermentasi ini dapat menghambat proses fermentasi (*end-product inhibition*) karena mikroorganisme yang mengkonversi glukosa menjadi etanol tidak tahan terhadap senyawa alkohol pada konsentrasi tertentu.



Gambar 8. Proses pembentukan etanol generasi kedua.
(Sumber: Knauf and Moniruzzaman, 2004)

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi fermentasi. Faktor-faktor tersebut adalah kadar gula, suhu, nutrisi yang dibutuhkan, pH, dan waktu fermentasi. Hampir semua mikroorganisme dapat memfermentasikan glukosa, fruktosa, sukrosa, dan galaktosa sampai kadar gula optimum. Konsentrasi gula yang baik untuk fermentasi etanol adalah 10 – 18%, dan konsentrasi lebih dari

18% akan mengakibatkan pertumbuhan ragi terhambat (Casida, 1980). Waktu fermentasi yang terlalu lama mengakibatkan banyak gula yang tidak terfermentasi, sehingga hasil alkohol akan rendah begitu juga bila konsentrasi gula kurang dari 10%, maka alkohol yang dihasilkan juga rendah.(Bahri,1973).

Suhu berpengaruh terhadap proses fermentasi melalui dua hal yaitu: Secara langsung mempengaruhi aktifitas enzim mikroorganisme dan secara tidak langsung mengurangi hasil alkohol karena penguapan; suhu yang baik untuk fermentasi dengan *S. cereviceae* sekitar 31 – 33°C.

pH optimum untuk pertumbuhan *Saccharomyces cereviseae* berkisar antara 4,5 – 5. Pada pH optimum tersebut pertumbuhan bakteri jenis lain dapat dicegah. Pertumbuhan organisme sebagian besar sangat peka terhadap perubahan pH, akan tetapi setiap kelompok organisme mempunyai nilai pH optimum tertentu. Pada keasaman dibawah pH 3 proses fermentasi akan berkurang kecepatannya karena adanya aktifitas mikroorganisme fermentasi.

Bahan nutrient yang ditambahkan kedalam bahan yang difermentasi adalah zat – zat yang mengandung phosphor dan nitrogen seperti super phosphat, ammonium sulfat, ammonium phosphat, urea, dan magnesium phosphat. Khamir terdiri dari unsur – unsur C,H,O,N, dan P. Khamir tidak akan tumbuh dengan baik atau berkembang biak apabila kekurangan unsur – unsur tersebut. Pertumbuhan khamir mempengaruhi produk fermentasi; bila nutrient yang ditambahkan terlalu banyak maka akan terjadi kejenuhan yang akan menghambat pertumbuhan sel. Fermentasi dipengaruhi oleh temperatur, konsentrasi gula, waktu, dan faktor –

faktor lainnya. waktu yang diperlukan untuk proses fermentasi biasanya antara 30 – 72 jam.

Saccharomyces cerevisiae merupakan khamir uniseluler yang memiliki sel berbentuk ellipsoid atau silindir dengan ukuran 5-20 mikron, bersifat nonpatogenik dan nontoksik. *Saccharomyces cerevisiae* memerlukan kondisi lingkungan yang optimal untuk pertumbuhannya, yaitu nutrisi sebagai sumber energi (gula), pH optimum 4-5, temperatur optimum 28 °C - 30°C dan oksigen 0,05-0,10 mmHg tekanan oksigen terutama pada awal pertumbuhan.

Saccharomyces cerevisiae merupakan organisme fakultatif anaerob yang dapat menggunakan baik sistem aerob maupun anaerob untuk memperoleh energi dari pemecahan glukosa. *Saccharomyces cerevisiae* banyak digunakan dalam produksi etanol dari berbagai sumber bahan berkarbohidrat. *Saccharomyces cerevisiae* dapat memproduksi etanol dalam jumlah besar dan mempunyai toleransi terhadap alkohol yang tinggi dan dapat menghasilkan alkohol dalam jumlah yang besar (Elveri dan Putra, 2006).