



Efek Perubahan Struktur Pati Singkong Yang Dilakukan Pretreatment Dengan Larutan Ion Dan Gelombang Mikro Terhadap Produksi Gula

Irfan Aruan^a, Hanny F. Sangian^{a*}, Adey Tanauma^{a*}

^aJurusan Fisika, FMIPA, Unsrat, Manado

KATA KUNCI

Pati singkong, *pretreatment*, karakterisasi, hidrolisis

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis hubungan perubahan struktur pati singkong terhadap produksi gula sebelum dan sesudah *pretreatment* gelombang mikro dan larutan ion. *Pretreatment* gelombang mikro dilakukan dengan meradiasikan gelombang elektromagnetik daya tertentu dengan tiga durasi yang berbeda pada substrat. *Pretreatment* larutan ion dilakukan dengan merendam substrat dalam larutan ion dengan dua konsentrasi garam selama empat hari dan kemudian dibandingkan dengan non-pretreatment. Substrat dikarakterisasi dengan XRD, FTIR dan SEM untuk menganalisis perubahan strukturnya. Produksi. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa struktur kristal pati menjadi lebih amorf dan ikatan antar molekulnya semakin lemah setelah dilakukan pretreatment. Morfologi permukaan bahan menjadi lebih kasar setelah terpapar radiasi *microwave*. Disisi lain, jumlah fiber pada substrat semakin berkurang setelah direndam dalam larutan ion. Ketika substrat dihidrolisis, kandungan gula yang didapatkan lebih tinggi daripada tanpa *pretreatment*.

KEYWORDS

Cassava starch, *pretreatment*, *characterization*, *hydrolysis*

ABSTRACT

This research aims to analyze the correlation of the structural change on sugar production of cassava starch before and after microwave and ionic liquid pretreatments. A microwave pretreatment was carried out by radiating electromagnetic wave with fixed power with three different durations on the substrate. The ionic liquid pretreatment was conducted by soaking the substrate in to saline water with two salt concentrations for four days and the results were compared to non-pretreatment. Then, the substrates were measured by XRD, FTIR and SEM to analyze the structural changes. The characterization result showed that the starch crystal structure became more amorphous and molecules bonds were weaker after pretreatment. The surface morphology was rougher after being radiated by microwave. On the other hand, the fiber contents of substrate decreased after soaked on ionic liquid. When substrate were hidrolized, the sugar obtained were higher than without pretreatment.

TERSEDIA ONLINE

01 Februari 2018

1. Pendahuluan

Singkong (*Manihot esculenta*) adalah tanaman sumber energi tinggi yang pemanfaatannya sangat beragam karena dapat digunakan sebagai makanan dan sumber energi dengan memanfaatkan kandungan karbohidratnya (Edhirej, 2015). Pati singkong mudah untuk diolah dan sangat berlimpah

serta meningkat setiap tahunnya membuatnya menjadi salah satu pilihan sebagai bahan baku makanan maupun sumber karbohidrat terutama sumber glukosa sebagai bahan baku pembuatan bioethanol. Pada tahun 2016 produksi singkong dunia mencapai 288,4 Juta Ton (FAO, 2016), tahun 2015 produksi singkong di Indonesia mencapai

*Corresponding author: Jurusan Fisika FMIPA UNSRAT, Jl. Kampus Unsrat, Manado, Indonesia 95115; Email address: aruan.irfan13@gmail.com

1.003.494 Ton dan Sulawesi Utara mencapai 3.685 Ton pada (BPS, 2015). Oleh karena itu sangat penting untuk mengetahui sifat fisika-kimia pati singkong sehingga bisa dimanfaatkan menjadi sesuatu yang lebih bernilai seperti gula sebagai bahan baku pembuatan bioetanol.

Bioetanol adalah sumber energi terbarukan yang ramah lingkungan karena berasal dari biomassa dan diharapkan menjadi salah satu solusi untuk mengurangi pemanasan global serta mengatasi keterbatasan sumber energi fosil (Kumar, 2009; Sangian dkk., 2017). Pengolahan biomassa pati singkong menjadi glukosa sebagai bahan baku pembuatan bioetanol sangat cocok karena mudah dibiodegradasi (Tonoukari, 2004). Akan tetapi, proses konversi pati singkong menjadi sumber glukosa belum maksimal sehingga perlu dilakukan *pretreatment* atau dimodifikasi untuk meningkatkan produksinya. Biomassa pati singkong dilakukan *pretreatment* untuk mendapatkan hasil yang diinginkan dan untuk memenuhi persyaratan dalam pembuatannya (Olanbiwoninu, 2012; Sasue dkk., 2017). Proses *pretreatment* berfungsi untuk memodifikasi struktur pati serta mengubah sifat fisika-kimia pati supaya lebih mudah dikonversi menjadi glukosa (Tonoukari, 2004). Dari penelitian sebelumnya oleh Kumar (2009) dijelaskan bahwa *pretreatment* meningkatkan produksi gula.

Pretreatment dapat dilakukan dengan menggunakan larutan ion yaitu air garam dan gelombang mikro. Kelebihan dari gelombang mikro adalah pemanasan berlangsung sangat cepat dan dapat meningkatkan hasil reaksi (Kappe, 2004). Sedangkan kelebihan larutan ion (air garam) adalah bahannya mudah dicari, tidak menghasilkan zat kimia, tidak mahal dan limbahnya tidak berbahaya (Adams et al., 2004). *Pretreatment* menggunakan radiasi gelombang mikro terbukti berkontribusi dalam meningkatkan hasil reaksi (Lewicka, 2015). Pada penelitian sebelumnya dilaporkan bahwa *pretreatment* menggunakan larutan ion menyebabkan terputusnya ikatan hidrogen pada pada selulosa (Feng, 2008). Lappainen (2015) juga pernah melakukan *pretreatment* menggunakan larutan ion dan gelombang mikro terhadap kentang, beras dan jagung mengakibatkan reaksi lebih cepat serta meningkatkan hasil reaksi. Pada penelitian Pangau et al. (2017) dijelaskan bahwa *pretreatment* menggunakan gelombang mikro terhadap biomassa kayu cempaka menurunkan tingkat kristalinitasnya.

Penelitian ini dilakukan untuk menganalisis efek perubahan struktur kristal pati singkong sebelum dan sesudah *pretreatment* larutan ion dan gelombang mikro terhadap produksi gula. *Pretreatment* larutan ion dilakukan dengan merendam pati dalam larutan ion sedangkan *pretreatment* gelombang mikro dilakukan dengan meradiasikan gelombang mikro kedalam pati (Lappainen, 2015). Proses konversi pati menjadi gula dilakukan dengan hidrolisis (Kumar, 2009). Perubahan struktur pati seperti kristal, gugus fungsi dan morfologi diukur menggunakan X-Ray

Diffraction, *Fourier Transform Infra-Red* dan *Scanning Electrom Microscope*. Hasil karakterisasi dan hidrolisis dianalisis untuk mengetahui hubungan perubahan struktur pati terhadap produksi gula.

2. Material dan Metode

Alat dan Bahan yang Digunakan

Bahan-bahan yang dipakai adalah singkong sebagai bahan utama, garam dan air laut digunakan untuk mengionisasi pati singkong (*pretreatment* larutan ion), enzim amilase digunakan untuk energi aktivasi pada saat hidrolisis, air digunakan sebagai pelarut (Sangian dkk., 2016). Alat untuk proses pembuatan tepung singkong adalah penggiling dan untuk penjemuran tepung digunakan wadah plastik. *Pretreatment* gelombang mikro menggunakan Oven (SHARP R-728W-IN), proses hidrolisis menggunakan gelas ukur untuk mengukur volum larutan dan sebagai tempat untuk melakukan hidrolisis, heater sebagai pemanas, magnet untuk mengaduk, refraktometer (ATAGO ATC-1 Japan) untuk mengukur persentasi gula dalam larutan, termometer untuk mengukur suhu dari larutan, stopwatch untuk mengukur waktu serta neraca untuk menghitung massa larutan.

Pretreatment Larutan Ion

Tepung singkong ditimbang masing-masing sebanyak 50 g dan direndam dengan larutan ion dengan dua kadar garam berbeda pada wadah tertutup selama empat hari, kemudian dinetralkan dengan air untuk mengurangi larutan ion yang terdapat pada pati kemudian dikeringkan. Hasilnya adalah pati yang sudah termodifikasi yang sudah kering atau disebut substrat.

Pretreatment Gelombang Mikro

Pati sebanyak 50 g dimasukkan kedalam tungku *microwave oven* dan dipanggang dengan daya tertentu dengan tiga durasi yang berbeda menggunakan gelombang mikro dan menghasilkan pati yang termodifikasi gelombang mikro.

Hidrolisis

Substrat sebanyak 20 g dimasukkan kedalam gelas ukur yang berisi air 180 g dan mencampurnya dengan enzim amilase sebanyak 1 mm³ sebagai aktivasi energi yang mempercepat reaksi larutan, dipanaskan dan diaduk sampai *yield* yang didapatkan konstan. Kandungan gula diukur menggunakan refraktometer setiap kenaikan suhu 10 °C sampai suhu ≥ 80 °C waktunya dicatat dan massa larutan dihitung untuk melihat peningkatan kadar dan *yield* gula. Kemudian suhu larutan ditahan pada 80 °C - 85 °C sampai *yield* tidak berubah.

Karakterisasi Struktur dengan X-RD, SEM dan FT-IR

Substrat sebelum dan sesudah *pretreatment* dianalisis karakteristiknya dengan menggunakan XRD, FTIR dan SEM di Laboratorium Mineral dan Material Maju Universitas Negeri Malang dan hasilnya dianalisis.

Struktur Kristal: Indeks kristalinitas dan ukuran Kristal

Data yang dihasilkan setelah karakterisasi XRD berupa Intensitas, panjang gelombang yang sudah ditetapkan dan sudut difraksi. Data tersebut digunakan untuk mencari tingkat kristalinitas, derajat kristalinitas, indeks miller dan ukuran kristalnya.

Menghitung nilai indeks Miller menggunakan persamaan Bragg. Kristalinitas substrat dihitung dengan persamaan Segal (Marimuthu *et al*, 2013), Herman (Bansal *et al*, 2010), dan persamaan Soltys (Nuwamanya *et al*, 2009). Ukuran Kristal dihitung dengan persamaan Debye Scherrer seperti dalam laporan dari penulis Singh, (2006).

Yield gula

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{Persentase Gula (\%)} \times \text{Massa total larutan (g)}}{\text{Massa pati awal (g)}}$$

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil Karakterisasi X-Ray Diffraction

Tingkat kristalinitas pati singkong semakin turun apabila lebih lama terpapar radiasi gelombang mikro. Pati singkong yang diberi *pretreatment* dengan daya tertentu dan waktu pemaparan diperbesar, kristalinitas mempunyai tren menurun jika dibandingkan dengan non-*pretreatment*. Hal ini mirip yang ditunjukkan pada *pretreatment* dengan menggunakan larutan ion.

Hasil menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi garan dalam larutan ion, kristalinitas substrate juga semakin menurun dibandingkan dengan singkong tanpa *pretreatment*.

Penurunan kristalinitas menyebabkan ukuran Kristal pati meningkat. Ini disebabkan oleh susunan atom-atom pati yang semakin tidak teratur sehingga memperbesar ukuran Kristal dan memperbanyak porositas atau ruang kosong didalamnya (Lee *et al.*, 1997).

Hasil karakterisasi Fourier Transform Infra Red

Pati singkong yang dilakukan *pretreatment* menggunakan gelombang mikro dengan waktu yang lebih lama memiliki transmitansi yang semakin besar. Artinya, daya serap bahan terhadap energi inframerah semakin berkurang jika semakin lama terpapar radiasi gelombang mikro. Hal ini dikarenakan ikatan antar molekul pada pati semakin lemah serta rusaknya rantai dextran yang disebabkan vibrasi oleh gelombang mikro (Xie *et al*, 2013).

Pati singkong yang dilakukan *Pretreatment* larutan ion memiliki nilai transmitansi yang lebih tinggi dibandingkan tanpa *pretreatment*. Semakin tinggi konsentrasi larutan ion yang digunakan maka semakin besar nilai transmitansinya artinya ikatan antar molekul pada pati singkong semakin lemah akibat adanya pengaruh dari anion dan kation terhadap atom-atom pada pati (Chen *et al.*, 2014).

Hasil karakterisasi Scanning Electron Microscope

Perbedaan morfologi pati singkong yang dilakukan *pretreatment* gelombang mikro dengan daya tertentu dan tiga durasi waktu pemaparan dapat dilihat pada foto SEM. Dari analisis permukaan substrat menunjukkan bahwa radiasi gelombang mikro menyebabkan permukaan granula pati menjadi lebih kasar.

Berbeda dengan *pretreatment* gelombang mikro, *pretreatment* menggunakan larutan ion hanya dapat menghilangkan fiber tetapi permukaan granula pati tidak berubah menjadi kasar. Gambar 2 menunjukkan bahwa pada pati tanpa *pretreatment* masih terdapat selaput warna putih yang membungkus granula pati yang disebut fiber, tetapi setelah dilakukan *pretreatment* dengan larutan ion pada konsentrasi pertama jumlah fiber pada sampel menjadi berkurang bahkan hilang ketika dilakukan *pretreatment* dengan larutan ion dengan konsentrasi yang lebih besar.

Yield Gula Hasil Hidrolisis

Hasil hidrolisis menunjukkan bahwa yield gula yang dihasilkan dengan *pretreatment* larutan ion dan gelombang mikro lebih banyak dibandingkan dengan tanpa *pretreatment*. Yield gula dari pati singkong *pretreatment* dengan larutan ion kadar 3,5% sebanyak 80.5% dan 10% sebanyak 92%.

Yield gula dari pati singkong dengan *pretreatment microwave* daya 300 W selama 10 menit sebanyak 81.75%, 20 menit sebanyak 87.75% dan 30 menit sebanyak 90.75%.

Hubungan perubahan kristalinitas, absorbansi dan morfologi bahan terhadap produksi gula.

Kristalinitas pati singkong menurun akibat *pretreatment* larutan ion dan gelombang mikro akan tetapi menyebabkan produksi gula meningkat, hal ini mendukung penelitian (Sen *et al.*, 2012), dimana yield gula meningkat ketika kristalinitas selulosa menurun. Apabila kristalinitas bahan menurun maka enzim lebih mudah untuk mencapai ikatan glikosidik sehingga mempermudah konversi gula (Samayam, 2010). Produksi gula pati hasil hidrolisis juga meningkat seiring menurunnya absorbansi pati singkong. Penurunan daya serap 36ydropg oleh pati dikarenakan ikatan antar molekul yang semakin lemah serta putusya ikatan 36ydropgen sehingga mempermudah proses hidrolisis (Sen *et al.*, 2012). Dari data SEM memperlihatkan bahwa *pretreatment gelombang mikro* menyebabkan morfologi pati semakin kasar dan *pretreatment* larutan ion menghilangkan fiber akan tetapi gula hasil hidrolisis meningkat, menurut Bogdal *et al.* (2000) bahwa rusak atau robeknya granula pati dapat memperlancar hidrolisis. Penelitian Sen *et al.* (2012) juga memperlihatkan bahwa hilangnya fiber pati menyebabkan proses hidrolisis lebih mudah.

4. Kesimpulan

- a. *Pretreatment* larutan ion dan gelombang mikro mengubah struktur pati, meliputi:
 - *Pretreatment* menggunakan larutan ion dan gelombang mikro menurunkan kristalinitas dan melemahkan ikatan antar molekul pati singkong.
 - *Pretreatment* menggunakan gelombang mikro memperbesar ukuran dan memperkasar permukaan granula pati sedangkan *pretreatment* larutan ion menghilangkan *fiber* pada pati.
- b. Gula yang diproduksi dengan *pretreatment* larutan ion dan gelombang mikro lebih banyak dibanding tanpa *pretreatment*. Produksi gula semakin meningkat apabila semakin lama terpapar radiasi *gelombang mikro* ataupun kadar larutan ion yang digunakan semakin besar.
- c. Kristalinitas, ikatan antar molekul dan jumlah *fiber* pada pati berbanding terbalik terhadap produksi gulanya.

5. Daftar Pustaka

- Adams, D.J., P.J. Dyson, S.J. Tavener. 2004. *Chemistry In Alternative Reaction Media*. Wiley.
- Badan Pusat Statistik (BPS). 2015. Produksi Singkong. <http://www.bps.go.id/> [3Februari 2017]
- Bansal, P., M. Hall, M.J. Realf, J.H. Lee, A.S. Bommarius. 2010. Multivariate Statistical Analysis of X-Ray Data From Cellulose: A New Method to Determine Degree Of Crystallinity and Predict Hydrolysis Rates. *Bioresource Technology*. **101**: 4461– 4471.
- Bogdał, D., S. Bednarz, M. Łukasiewicz. 2006. Microwave Induced Thermal Gradients in Solventless Reaction Systems. *Tetrahedron*. **62(40)**: 9440–9445.
- Chen, J., K. Vongsanga, X. Wang, N. Byrne. 2014. What Happens During Natural Protein Fibre Dissolution in Ionic Liquids. *Materials*. **7**:6158 - 6168. doi:10.3390/ma7096158
- Edhirej, E., S.M. Sapuan, M. Jawaid, N.I. Zahari. 2015. Cassava: Its Polymer, *Fiber*, Composite, and Application. *Polymer Composites*. **(1)**:1-15. DOI 10.1002/pc.23614
- Feng, Li, Z.L. Chen. 2008. Research Progress on Dissolution and Functional Modification of Cellulose in Ionic Liquids. *Journal of Molecular Liquids*. **142**:1-5.
- Food and Agriculture Organization. 2016. Food Outlook Biannual Report on Global Food Markets. ISSN 0251-1959.
- Kappe, C.O. 2004. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Review*. DOI: 10.007/s 11030-009-9138-8.
- Kizil, R., J. Irudayaraj, K. Seetharaman. 2002. Characterization of Irradiated *Starches* by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **50**: 3912-3918.
- Kumar, P., D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve. 2009. Methods for *Pretreatment* of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. DOI:10.1021/ie801542g.
- Lappalainen, K. 2015. *Modification of Native and Waste Starch by Depolymerization and Cationization*. Oulu: University of Oulu. ISBN 978 952-62-0966-1
- Lee, J. 1997. Biological Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. *Journal of Biotechnology*. **56**: 1–24.
- Marimuthu, M., U. Sundaram, P. Gurumoorthi. 2013. X-Ray Diffraction and Starch Analysis of Nano Sized Seed Powder of Velvet Bean (*Mucuna Pruriens*). *Indo American journal of Pharmaceutical Research*. **3(6)**: 4319–4329.
- Nurwamanya, E., Y. Baguma, N. Emmambux, P. Rubaihayo. 2010. Crystalline and pasting properties of cassava starch are influenced by its molecular properties. *African Journal of Food Science*. **4(1)** : 008-015.
- Olanbiwoninu, A.A., S.A. Odunfa. 2012. Enhancing The Production of Reducing Sugars From Cassava Peels by *Pretreatment* Methods. *International Journal of Science and Technology*. **2(9)**:2224-3577.
- Samayam, I., and C. Schall. 2010. Saccharification of ionic liquid pre-treated biomass with commercial enzyme mixtures. *Bioresource Technology*. **101**:3561-3566.
- Sangian, H.F., G.H. Tamuntuan, H.I.R. Mosey, V. Suoth, B.H. Manialup. 2017. The Utilization of Arenga Pinnata Ethanol In Preparing One Phase-Aqueous Gasohol. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. **12(24)**:7039-7046.
- Sangian, H.F., I. Aruan, R. Telleng, H.I.R. Mosey, G.H. Tamuntuan. 2016. Phase Transformation of Solid Biomass Pretreated by Ionic Solution into Liquid Sugar. International Seminar on Chemical Engineering In conjunction with Seminar Soehadi Reksowardojo; Bandung, 27-28 Oktober 2016.
- Sasue, R., H.F. Sangian, H.I.R. Mosey. 2017. Analisis Pengaruh Radiasi Gelombang Mikro Pada Struktur Kristal Pati (*Starch*). *Jurnal Mipa Unsrat Online*. **6(1)** 59-62.
- Sen, S.M., J.B. Binder, R.T. Raines, C.T. Maravelias. 2012. Conversion of Biomass to Sugars Via Ionic Liquid Hydrolysis: Process Synthesis And Economic Evaluation. *Biofuels, Bioproduct Biorefining*. **6**:444–452. DOI: 10.1002/bbb.1336.
- Shen, H., D. Fan, L. Huang, Y. Gao, H. Lian, J. Zhao, H. Zhang. 2017. Effects of microwaves on Molecular Arrangements in Potato Starch. *Royal society of chemistry*. **7**: 14348– 14353. DOI: 10.1039/c6 ra28048j.
- Singh, V., S.Z. Ali, R. Somashekar, P.S. Mukherjee. 2006. Nature of Crystallinity in Native and Acid Modified *Starches*. *International Journal of Food*

Properties. **9(4)**:845-854. DOI:
10.1080/109429 10600698922.

Stuart, B. 2010. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.* Wiley, Chicester.

Tonoukari, N.J. 2004. *Cassava and The Future of Starch.* *Elektronic Journal of Biotechnology*, **7(1)**:1-4.

Xie, Y., M. Yan, S. Yuan, S. Sun, Q. Huo. 2013. Effect Of microwave Treatment on The Physicochemical Properties of Potato Starch Granules. *Journal Chemistry Central.* **7(1)**: 1-8.