



LAPORAN SKRIPSI – TK141581

**DEGRADASI PATI SINGKONG MENJADI GULA
PEREDUKSI MELALUI PROSES SONIKASI DAN
HIDROTERMAL**

Oleh:

Laila Kunni Marata Solikhah

NRP. 0221144000044

Dwi Erlangga

NRP. 0221144000070

Dosen Pembimbing:

Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

NIP. 19640608 199102 1 001

Prida Novarita T, S.T.,M.T.

NIP. 19831114 201504 2 002

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**



FINAL PROJECT REPORT – TK141581

**DEGRADATION OF CASSAVA STARCH BECOME
REDUCING SUGAR THROUGH SONICATION AND
HYDROTHERMAL PROCESS**

Written by:

**Laila Kunni Marata Solikhah
NRP. 0221144000044**

**Dwi Erlangga
NRP. 0221144000070**

Advisor:

**Dr. Ir. Sumarno, M.Eng
NIP. 19640608 199102 1 001**

**Prida Novarita T, S.T.,M.T.
NIP. 19831114 201504 2 002**

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF
TECHNOLOGY
SURABAYA
2018**

LEMBAR PENGESAHAN
DEGRADASI PATI SINGKONG MENJADI GULA
PEREDUKSI MELALUI PROSES SONIKASI DAN
HIROTERMAL

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelar Sarjana Teknik pada
Program studi S-1 Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Oleh:

Laila Kunni Marata S
NRP. 0221144000044

Dwi Erlangga
NRP. 0221144000070

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

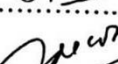
1. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng
(Pembimbing I)
2. Prida Novarita T., S.T., M.T
(Pembimbing II)
3. Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.Sc
(Penguji I)
4. Hikmatun Ni'mah, S.T., MSc., Ph.D
(Penguji II)
5. Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D
(Penguji III)

.....


.....


.....


.....


.....


Surabaya, 25 Juli 2018



DEGRADASI PATI SINGKONG MENJADI GULA PEREDUKSI MELALUI PROSES SONIKASI DAN HIDROTERMAL

Nama Mahasiswa / NRP : Laila Kunni Marata Solikhah / 0221144000044

Dwi Erlangga / 0221144000070

Departemen : Teknik Kimia FTI-ITS

Dosen Pembimbing : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

Prida Novarita Trisanti, S.T., M.T

ABSTRAK

Singkong atau ubi kayu (*Manihot esculenta*) mengandung karbohidrat yang memiliki kandungan terbesar berupa pati 60% (w). Pati singkong tersusun atas amilosa (15-30%) dan amilopektin (85-70%) yang terdiri dari monomer gula pereduksi. Pati dapat didegradasi menjadi gula pereduksi atau produk turunan lainnya. Metode yang sudah dikembangkan untuk proses degradasi pati salah satunya adalah metode hidrotermal dengan *pre-treatment* sonikasi. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh kondisi operasi (amplitudo dan waktu) proses sonikasi terhadap pelarutan dan pemutusan ikatan glikosidik sebagai *pre-treatment* pada proses hidrotermal untuk menghasilkan gula pereduksi dengan konsentrasi lebih tinggi. Penelitian ini diawali dengan melakukan *pre-treatment* sonikasi pada suspensi pati (1/20(w/v)). Proses sonikasi dilakukan pada kondisi operasi suhu 35 °C untuk variasi amplitudo (30% - 70%) dan variasi waktu (10-60 menit). Setelah proses *pre-treatment* sonikasi, produk sonikasi dilanjutkan ke proses hidrotermal pada suhu 100 °C dan tekanan 100 bar untuk berbagai waktu hidrotermal (10 - 60 menit). Hasil proses sonikasi dan hidrotermal dipisahkan antara produk cair dan padat. Produk padat dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), Viscometer Ubbelohde dan

Spektrofotometer UV-Vis dengan metode Anthrone. Sedangkan untuk produk cair dianalisa dengan metode DNS. Dari analisa diperoleh hasil, bahwa proses sonikasi cukup efektif untuk melarutkan pati dalam air dan memotong ikatan glikosidik dalam pati. Pada *pre-treatment* sonikasi penggunaan variasi amplitudo memberikan efek yang lebih signifikan terhadap pelarutan pati dalam air dibandingkan dengan lamanya waktu. Proses hidrotermal dengan perlakuan awal menghasilkan konsentrasi gula pereduksi yang lebih tinggi sonikasi (0,089 mg/ml) jika dibandingkan dengan proses sonikasi (0,063 mg/ml).

Kata kunci : Pati singkong, degradasi, gula pereduksi, sonikasi, hidrotermal

“DEGRADATION OF CASSAVA STARCH BECOME REDUCING SUGAR THROUGH SONICATION AND HYDROTHERMAL PROCESS”

Name : Laila Kunni Marata Solikhah /
0221144000044
Dwi Erlangga / 0221144000070
Department : Teknik Kimia FTI-ITS
Advisor : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng
Prida Novarita Trisanti, S.T., M.T

ABSTRACT

Cassava (*Manihot esculenta*) contains carbohydrates which have greatest component of starch by 60% (w). Cassava starch is mainly composed of amylose (15-30%) and amylopectin (85-70%) consisting of glucose as monomer. Starches can be degraded into reducing sugars or others derivative products that have a high value in the food and pharmaceutical industries. One of the methods that already developed for starch degradation is hydrothermal method with sonication as pre-treatment. The purpose of this research is to study the effect of operation condition (amplitude and time) of sonication process on dissolution and termination of glycosidic bond as pre-treatment in hydrothermal process to produce higher concentration reducing sugar. This research begins with sonication as pre-treatment on starch suspension (1/20 (w/v)). The sonication process was performed on under operating conditions of 35°C for various amplitude (30% - 70%). After the sonication process, the product was processed in hydrothermal process with operating conditions of 100°C and 100 bar for various operating times (10 - 60 minutes). Product which obtained from the sonication and hydrothermal processes are separated between liquid and solid products. The solid product was analyzed by using *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC),

Ubbelohde viscometer and Anthrone Method (for starch and cellulose). DNS (for reducing sugar) are method for analyzing the liquid product. From the study, we know that sonication process is an effective way to dissolve the starch into the water and terminate the glycosidic bond in the starch. It also known that in the pre-treatment of sonication the increase of amplitudes gives a more significant effect on the dissolution of starch into water when compared with the longer of time. When they were being compared, the hydrothermal process with pre-treatment of sonication shown higher concentration of reducing sugar produce than sonication process. Reducing sugar produced from the hydrothermal process with pre-treatment of sonication is 0,089 mg/ml, while in the process of sonication 0,063 mg/ml.

Keywords : Cassava, degradation, reducing sugar, sonication, hydrothermal.

KATA PENGANTAR

Puji syukur Alhamdulillah kehadiran Allah SWT Yang Maha Mengetahui terhadap setiap yang ada di bumi dan di langit, hanya karena rahmat dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan laporan skripsi dengan judul **“Degradasi Pati Singkong Menjadi Gula Pereduksi Melalui Proses Sonikasi dan Hidrotermal”**. Laporan skripsi ini merupakan salah satu syarat yang harus ditempuh untuk memperoleh gelar Sarjana dari Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Penulis penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Allah SWT yang telah memberikan kami Rahmat dan Hidayah-Nya, serta kesempatan untuk dapat menyelesaikan Laporan Skripsi ini.
2. Bapak-Ibu, orang tua kami tercinta, yang telah memberikan dukungan dan motivasi kepada penulis baik secara moril maupun materil, serta doa.
3. Bapak Juwari, ST., M.Eng., Ph.D selaku Kepala Departemen Teknik Kimia FTI – ITS.
4. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng., selaku dosen pembimbing I dan kepala Laboratorium Teknologi Material Departemen Teknik Kimia FTI-ITS yang telah banyak memberikan masukan kepada penulis dalam menyelesaikan laporan skripsi ini.
5. Ibu Prida Novarita T, S.T., M.T., selaku dosen pembimbing II yang telah memberikan masukan kepada penulis dalam menyelesaikan laporan ini.
6. Seluruh anggota di Laboratorium Teknologi Material Teknik Kimia 2017/2018.
7. Teman-teman Teknik Kimia, terutama angkatan 2014 (K-54) dan semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu yang telah banyak membantu hingga terselesainya laporan skripsi ini.

Laporan skripsi ini tentunya masih terdapat banyak kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharakan kritik dan saran demi penyempurnaan laporan skripsi ini. Akhirnya, penulis berharap agar laporan skripsi ini dapat bermanfaat bagi kita semua.

Surabaya, 10 Juli 2018

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xiii
BAB I PENDAHULUAN	I-1
I.1 Latar Belakang	I-1
I.2 Rumusan Masalah	I-5
I.3 Tujuan Penelitian.....	I-6
I.4 Manfaat Penelitian.....	I-7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	II-1
II.1 Singkong.....	II-1
II.2 Pati.....	II-2
II.2.1 Amilosa	II-4
II.2.2 Amilopektin.....	II-4
II.3 Glukosa.....	II-5
II.4 Hidrolisis Pati.....	II-6
II.4.1 Hidrolisis Pati dengan Asam	II-6
II.4.2 Hidrolisis Pati dengan Enzim	II-7
II.4.3 Hidrolisis Pati Microwave	II-7
II.5 Sonikasi	II-8
II.5.1 Sistem Homogen	II-10

II.5.2	Sistem Heterogen	II-11
II.5.3	<i>Direct Sonication</i>	II-11
II.5.4	<i>Indirect Sonication</i>	II-12
II.5.5	Pengaruh Amplitudo terhadap Kavitas.....	II-13
II.6	Hidrotermal	II-14
II.6.1	Air Superkritis	II-15
II.6.2	Air Subkritis	II-16
II.7	Sifat HCW	II-17
II.7.1	Kelarutan	II-18
II.7.2	Konstanta Dielektrik.....	II-18
II.7.3	Disosiasi Air	II-19
BAB III METODOLOGI PENELITIAN		III-1
III.1	Bahan Penelitian.....	III-1
III.1.1	Analisa Dengan Metode DNS	III-1
III.1.2	Analisa dengan Metode Anthrone	III-1
III.2	Peralatan Penelitian	III-2
III.2.1	Proses Sonikasi.....	III-2
III.2.2	Proses Hidrotermal	III-3
III.3	Variabel Penelitian	III-4
III.3.1	Proses sonikasi	III-4
III.3.2	Proses hidrotermal	III-4
III.4	Prosedur Penelitian.....	III-4
III.4.1	Persiapan Bahan Baku.....	III-4
III.4.2	Proses Sonikasi.....	III-5
III.4.3	Proses Hidrotermal	III-5

III.5	Diagram Blok Proses Sonikasi	III-6
III.6	Diagram Blok Proses Pembuatan CO ₂ Subkritis	III-7
III.7	Diagram Blok Proses Hidrotermal	III-8
III.8	<i>Sampling</i>	III-9
III.9	Analisa Produk	III-9
III.9.1	Analisa Padatan	III-9
III.9.2	Analisa Produk Cair	III-10
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	IV-1
IV.1	Pati Singkong	IV-1
IV.2	Proses Sonikasi untuk Menghasilkan Gula Pereduksi	IV-2
IV.2.1	Pengaruh Amplitudo pada Proses Sonikasi	IV-3
IV.2.2	Pengaruh Waktu Operasi pada Proses Sonikasi.....	IV-12
IV.3	Metode Kombinasi Sonikasi-Hidrotermal untuk Menghasilkan Gula Pereduksi.....	IV-22
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN	V-1
V.1	Kesimpulan.....	V-1
V.2	Saran.....	V-1
DAFTAR	PUSTAKA.....	xv
APPENDIKS	A-1

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Tanaman Singkong	II-2
Gambar II.2	Struktur Amilosa.....	II-4
Gambar II.3	Struktur Amilopektin.....	II-5
Gambar II.4	Klasifikasi frekuensi gelombang suara.....	II-9
Gambar II.5	Fenomena Pembentukan Kavitasi yang Dihubungkan dengan Fluktuasi Tekanan Seiring dengan Perubahan Radius Gelembung (μm) Vs Waktu (μs)	II-10
Gambar II.6	Sonikasi Secara Langsung	II-12
Gambar II.7	Sonikasi Secara Tidak Langsung	II-13
Gambar II.8	Pengaruh amplitudo gelombang bunyi terhadap peluang terjadinya kavitasi	II-14
Gambar II.9	Diagram Fase Air.....	II-15
Gambar II.10	Grafik Konstanta Dielektrik	II-19
Gambar III.1	Peralatan Proses Sonikasi	III-2
Gambar III.2	Peralatan Proses Hidrotermal	III-3
Gambar III.3	Penentuan Derajat Kristalinitas	III-10
Gambar IV.1	Grafik XRD pada pati sebelum sonikasi ...	IV-1
Gambar IV.2	Morfologi dan struktur pati pada waktu 30 menit (a) sebelum sonikasi, (b) sonikasi amplitudo 40%, (c) sonikasi amplitudo 50%, (d) sonikasi amplitudo 70% dengan perbesaran 3000x	IV-3
Gambar IV.3	Pengaruh amplitudo sonikasi terhadap berat molekul rata-rata pati singkong	IV-5
Gambar IV.4	Grafik XRD pada pati (a) sebelum sonikasi; (b) sonikasi amplitudo 40% 30 menit; (c) sonikasi amplitudo 50% 30 menit ; (d) sonikasi amplitudo 70% 30 menit	IV-6
Gambar IV.5	Pengaruh amplitudo sonikasi terhadap kadar pati	IV-10
Gambar IV.6	Pengaruh amplitudo sonikasi terhadap	

	gula pereduksi yang dihasilkan.....	IV-11
Gambar IV.7	Hasil analisa SEM pati pada proses sonikasi dengan amplitudo 40% pada waktu (a) sebelum sonikasi (b) 10 menit, (c) 30 menit, (d) 60 menit dengan perbesaran 3000x.....	IV-13
Gambar IV.8	Berat molekul sampel pati dengan amplitudo 40% pada berbagai waktu.....	IV-15
Gambar IV.9	Pola <i>X-ray Diffraction</i> pada berbagai waktu sonikasi	IV-16
Gambar IV.10	Kadar pati setelah proses sonikasi pada berbagai waktu.....	IV-19
Gambar IV.11	Konsentrasi gula pereduksi dengan proses sonikasi pada berbagai waktu.....	IV-20
Gambar IV.12	Hasil analisa SEM pati pada: (a) sebelum proses sonikasi (b) Sonikasi (Amplitudo 70%; 30 menit), dan proses hidrotermal (100 bar dan 100°C): (c) 10 menit, (d) 30 menit, (e) 60 menit dengan perbesaran 3000x.....	IV-23
Gambar IV.13	Kristalinitas pati setelah proses sonikasi dan hidrotermal.....	IV-24
Gambar IV.14	Konsentrasi Gula Pereduksi yang dihasilkan dari Proses Sonikasi dan Hidrotermal.....	IV-25
Gambar IV.15	Mekanisme degradasi pati singkong menjadi produk turunannya	IV-26
Gambar IV.16	Reaksi pembentukan asam karbonat pada proses hidrotermal.....	IV-27
Gambar A.1	Kurva kalibrasi standar glukosa untuk metode DNS	A-3
Gambar A.2	Kurva Kalibrasi Larutan Standart Glukosa untuk Metode Anthrone.....	A-8
Gambar A.3	Grafik viskositas reduksi terhadap konsentrasi.....	A-12

Gambar A.4	Penentuan Derajat Kristalinitas	A-14
Gambar A.5	Grafik XRD pada pati sebelum sonikasi ...	A-16
Gambar A.6	Grafik XRD pada pati (a) sebelum sonikasi; (b) sonikasi amplitudo 40% 30 menit; (c) sonikasi amplitudo 50% 30 menit; (d) sonikasi amplitudo 70% 30 menit	A-17
Gambar A.7	Pola <i>X-ray Diffraction</i> pada berbagai waktu sonikasi	A-18
Gambar A.8	Kristalinitas pati setelah proses sonikasi dan hidrotermal.....	A-19
Gambar A.9	Grafik analisa DSC pada pati singkong sebelum sonikasi.....	A-20
Gambar A.10	Grafik analisa DSC pada pati singkong setelah sonikasi 40% 10 menit.....	A-21
Gambar A.11	Grafik analisa DSC pada pati singkong setelah sonikasi 40% 30 menit.....	A-22
Gambar A.12	Grafik analisa DSC pada pati singkong setelah sonikasi 60% 30 menit.....	A-23

DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Komposisi Analisis Pada Bubur Singkong	II-2
Tabel II.2	Bentuk dan Ukuran Pati.....	II-3
Tabel II.3	Sifat Air pada Berbagai Kondisi.....	II-17
Tabel IV.1	Perubahan puncak pada pati sebelum dan setelah proses	IV-7
Tabel IV.2	Termal karakteristik pati singkong asli dan setelah sonikasi.....	IV-8
Tabel IV.3	Perubahan suhu larutan setelah proses sonikasi	IV-9
Tabel IV.4	Profil kenaikan suhu selama proses sonikasi	IV-14
Tabel IV.5	Perubahan puncak pada pati sebelum dan setelah proses	IV-16
Tabel IV.6	Termal karakteristik pati singkong asli dan setelah sonikasi	IV-18
Tabel IV.7	Perubahan puncak pada pati sebelum dan setelah proses	IV-24
Tabel A.1	Nilai Absorbansi pada Berbagai Konsentrasi	A-2
Tabel A.2	Hasil perhitungan konsentrasi gula pereduksi untuk proses sonikasi	A-3
Tabel A.3	Hasil perhitungan konsentrasi gula pereduksi untuk proses sonikasi	A-4
Tabel A.4	Hasil perhitungan konsentrasi gula pereduksi untuk proses hidrotermal dengan pretreatment sonikasi	A-4
Tabel A.5	Nilai Absorbansi pada berbagai konsentrasi.....	A-8
Tabel A.6	Hasil Perhitungan Kadar Pati untuk Proses Sonikasi	A-9
Tabel A.7	Hasil pengukuran waktu sonikasi 40%	

	selama 10 menit.....	A-11
Tabel A.8	Hasil perhitungan viskositas reduksi	A-11
Tabel A.9	Perubahan viskositas intrinsik dan berat molekul pada sonikasi	A-13
Tabel A.10	Hasil perhitungan XRD untuk Pati yang telah diproses Sonikasi	A-15
Tabel A.11	Hasil perhitungan XRD untuk Pati yang telah diproses hidrotermal	A-15
Tabel A.12	Resume hasil analisa.....	A-24

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Singkong atau ubi kayu (*Manihot esculenta*) merupakan salah satu sumber karbohidrat terbesar di Indonesia dengan jumlah produksi mencapai 21,8 juta ton (BPS, 2015). Sebanyak 70% dari hasil produksi singkong dimanfaatkan sebagai bahan makanan karena singkong mengandung karbohidrat yang cukup tinggi yaitu 30-35% (w) (Hillocks dan Thresh. 2002). Singkong mengandung karbohidrat yang tersusun dari pati sebesar 60% (Rattanachomsri, dkk. 2008). Pati singkong tersusun atas amilosa (15-30%) dan amilopektin (85-70%) yang terdiri dari monomer glukosa (Srichuwong, 2005). Hal tersebut menjadikan pati dapat didegradasi menjadi glukosa yang dapat dimanfaatkan menjadi produk turunan bernilai tinggi baik di industri makanan, fermentasi dan farmasi (Pace, 2012).

Metode konvensional yang sering digunakan pada proses degradasi pati adalah metode asam dan enzimatik (Olasimbo, dkk 2013). Dalam penelitian tersebut, metode asam merupakan penambahan larutan asam yang berfungsi sebagai pelarut dan katalisator proses hidrolisis pati menjadi glukosa. Dari hasil penelitian ini penggunaan larutan H_2SO_4 (1,0 M) konsentrasi optimal glukosa diperoleh pada kondisi operasi suhu $100^{\circ}C$ selama 4 jam sebesar 0,080 mg/mL. Pada proses ini konsentrasi asam, suhu operasi maupun waktu operasi sangat berpengaruh dalam menentukan kualitas serta kuantitas glukosa. Akan tetapi penggunaan asam kuat cenderung menimbulkan masalah bagi lingkungan karena menghasilkan limbah asam yang bersifat korosif. Sedangkan pada metode enzimatik, enzim yang digunakan adalah α -amylase dan

glucoamylase. Konsentrasi glukosa yang tertinggi didapat pada waktu reaksi 4 jam dan suhu operasi 60°C sebesar 0,1 mg/mL. Dari hasil metode tersebut dapat disimpulkan bahwa setiap enzim memiliki peranan masing-masing dalam memecah ikatan glikosidik α -1,4 dan α -1,6.

Metode non-konvensional seperti; *microwave* (Hermiati, dkk. 2011), metode hidrotermal (Nagamori dan Funazukuri. 2004), dan metode sonikasi (Sari dan Adyaksa. 2017). Proses degradasi dengan menggunakan *microwave* memanfaatkan gelombang elektromagnetik (300 MHz- 300 GHz). Hermiati, dkk (2011) melakukan penelitian dengan metode *microwave* (2.450 MHz) dan diperoleh hasil bahwa kelarutan tapioka semakin meningkat seiring dengan meningkatnya suhu. Suhu optimum pelarutan terjadi pada 220°C dengan *yield* 58.76% (tepung tapioka). Namun, metode ini pun masih memiliki kelemahan yaitu suhu tidak bisa diatur pada kondisi tertentu.

Metode sonikasi merupakan proses degradasi pati dengan memanfaatkan gelombang suara (frekuensi >16 kHz) yang akan menghasilkan *microbubble* yang menyebabkan partikel kasar/serat di dalam suspensi singkong menjadi partikel yang halus (Saoharit, dkk. 2008) serta memotong ikatan intermolekuler dalam pati. Degradasi dengan proses sonikasi akan memberikan perubahan struktur kimia dan fisika seperti derajat kristalinitas, viskositas, dan solubilitas (Luo et al., 2008). Sari dan Adyaksa (2017) melakukan penelitian menggunakan metode sonikasi dan diperoleh hasil optimal pada kondisi operasi menggunakan frekuensi 20 kHz, suhu 40°C selama 15 menit, dan konsentrasi total gula pereduksi yang dihasilkan sebesar 0,083 mg/mL Metode ini memerlukan waktu yang lebih cepat untuk memecah molekul. Namun kemungkinan untuk terjadinya degradasi

lanjutan pada molekul dengan ukuran yang lebih besar (Mason dan Peters, 2002).

Proses hidrotermal merupakan proses degradasi yang terjadi pada air bertekanan tinggi, suhu diatas titik didih namun dibawah suhu kritis air. Pada kondisi ini, air akan terdisosiasi membentuk OH^- dan H^+ yang menyebabkan konsentrasi dari kedua ion tersebut meningkat. Air dengan sifat asam juga berfungsi sebagai katalis asam yang akan bereaksi dengan ikatan glikosidik sehingga proses degradasi pati akan berjalan lebih cepat. Nagamori dan Funazukuri (2004) telah membuktikan bahwa pati dapat terdegradasi menjadi glukosa dengan menggunakan metode hidrotermal. Dari penelitian yang telah dilakukan didapatkan kondisi optimum terjadi pada suhu 473 K dalam waktu 30 menit dengan konsentrasi yang dihasilkan sebesar 630 g/kg. Namun konsentrasi yang dihasilkan dengan metode ini masih kecil.

Degradasi pati menggunakan metode non-konvensional masih menghasilkan konsentrasi glukosa yang relatif kecil sehingga dikembangkan metode kombinasi antara lain adalah, hidrotermal dan enzimatik (Gaewhingduang dan Pengthemkeerati, 2010), proses sonikasi dan asam (Simanjuntak, dkk 2014), pelarutan disertai pemanasan dan hidrotermal (Puspasari dan Asmara, 2017), serta sonikasi dan hidrotermal (Sari dan Adyaksa, 2017). Gaewhingduang dan Pengthemkeerati (2010) melakukan penelitian tentang peningkatan efisiensi gula pereduksi dari onggok dengan *pre-treatment* hidrotermal dan dilanjutkan dengan proses enzimatik. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa konsentrasi gula pereduksi dari hidrolisis secara enzimatik menggunakan enzim alpha-amylase semakin meningkat dengan semakin tingginya suhu operasi dan semakin lamanya waktu operasi pada *pre-treatment* hidrotermal.

Konsentrasi gula pereduksi tertinggi dihasilkan pada suhu 125°C selama 30 menit yaitu sebesar 5,5 mg/gDM.

Metode kombinasi lainnya juga dilakukan oleh Simanjuntak, dkk (2014), yaitu dengan menggunakan sonikasi dan hidrolisis asam untuk mendegradasi onggok menjadi gula pereduksi. Pada penelitian ini, proses sonikasi dilakukan dengan menggunakan sonikator *bath* (frekuensi 40kHz) dengan penambahan asam sulfat sebagai pengatur pH dari onggok. Konsentrasi gula pereduksi tertinggi dari degradasi onggok dihasilkan pada kondisi pH 2 dan suhu operasi 80°C selama 90 menit dengan konsentrasi gula pereduksi sebesar 801 mg/L. Dari penelitian ini dikatakan bahwa hidrolisis dengan bantuan sonikasi dan asam jauh lebih efektif karena pembentukan ion H⁺ semakin meningkat dengan adanya penambahan dalam proses sonikasi, sehingga pemotongan yang terjadi menjadi lebih efektif.

Puspasari dan Asmara (2017) melakukan sebuah penelitian mengenai degradasi pati dari singkong dengan metode hidrotermal. *Pre-treatment* yang digunakan adalah pelarutan disertai pemanasan. Proses tersebut bertujuan untuk membantu proses pelarutan pati dalam air sehingga mempermudah proses hidrotermal dalam mendegradasi pati. Pada suhu 50°C terlihat bahwa granula pati mengalami aglomerasi. Sedangkan pada suhu 60°C struktur granula pati mengalami perubahan morfologi dan kristalinitasnya menurun. Sari dan Adyaksa (2017) melakukan degradasi pati dengan kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal. Dari proses *pre-treatment* sonikasi menunjukkan bahwa suhu memengaruhi morfologi dari granula pati. Untuk sonikasi pada suhu 50°C menghasilkan granula dengan ukuran yang lebih kecil dan terpisah satu sama lain jika dibandingkan dengan sonikasi pada suhu 40°C. Dan pada dari proses hidrotermal diperoleh hasil optimal sebesar 0,144 mg/mL pada suhu

100°C dan tekanan 200 bar menggunakan gas penekan CO₂ selama 15 menit.

Dari penelitian tersebut diketahui bahwa konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan relative kecil dibanding metode kombinasi sonikasi dan hidrotermal. Hal ini dikarenakan adanya sebagian granula yang belum terlarut sehingga menghambat proses pemotongan ikatan glikosidik pada pati. Melalui proses *pre-treatment* sonikasi diharapkan dapat merusak atau merenggangkan struktur granula pati sehingga granula pati dapat larut kedalam air. Dengan merenggangnya struktur granula pati akan mempermudah air untuk masuk kedalam granula pati sehingga memudahkan proses pemotongan ikatan glikosidik pada pati. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai kondisi operasi terbaik proses sonikasi dan hidrotermal terhadap gula pereduksi yang dihasilkan pada degradasi pati.

I.2 Rumusan Masalah

Degradasi pati menjadi gula pereduksi telah banyak dilakukan dan dikembangkan. Metode yang efektif dan efisien adalah metode kombinasi sonikasi dan hidrotermal. Hal ini dikarenakan proses hidrotermal telah terbukti dapat melarutkan pati dengan waktu yang lebih cepat dan ramah lingkungan. Pada proses hidrotermal akan menghasilkan ion H⁺ dari disosiasi air pada kondisi subkritis. Produksi ion H⁺ semakin banyak seiring dengan peningkatan tekanan dibawah titik kritis air. Ion H⁺ akan bereaksi dengan ikatan glikosidik yang terdapat dalam amilosa dan amilopektin. Namun konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan dari proses hidrotermal masih kecil, hal ini dikarenakan, energi yang dihasilkan pada proses hidrotermal belum mampu untuk memecah granula pati sehingga pemotongan ikatan glikosidik oleh ion H⁺ hanya terjadi di permukaan granula. Oleh karena itu

dibutuhkan *pre-treatment* untuk memecah granula sehingga reaksi pada ikatan glikosidik lebih mudah terjadi. Salah satu metode yang cocok sebagai *pre-treatment* adalah metode sonikasi

Proses sonikasi sebagai *pre-treatment* pada proses degradasi pati telah dilakukan Sari dan Adyaksa (2017). Adanya proses sonikasi dengan menyebabkan terjadinya perubahan pada morfologi granula pati. Hal ini dikarenakan sonikasi dapat menghasilkan *microjetting* (tekanan dan suhu tinggi) dalam jumlah besar yang menyebabkan terjadinya perubahan pada struktur granula pati. Peningkatan suhu menyebabkan tekanan uap dalam gelembung meningkat sehingga terjadi ledakan kavitasi dan menghasilkan ion hidroksil dan hydrogen radikal. Fenomena inilah yang diharapkan dapat melarutkan pati sehingga dapat meningkatkan konsentrasi gula pereduksi pada proses hidrotermal.

Namun, pada penelitian tersebut terdapat sebagian granula yang tidak terlarut. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai kondisi operasi (amplitudo dan waktu) proses sonikasi dan waktu hidrotermal sehingga dapat memperoleh konsentrasi gula pereduksi yang lebih tinggi.

I.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mempelajari pengaruh proses sonikasi terhadap pelarutan pati dan pemutusan ikatan glikosidik pada degradasi pati singkong untuk menghasilkan gula pereduksi.
2. Mempelajari pengaruh kondisi operasi sonikasi (amplitudo dan waktu operasi) pada proses pelarutan pati singkong sebagai *pre-treatment* proses hidrotermal.

3. Mempelajari pengaruh waktu operasi pada proses hidrotermal dengan *pre-treatment* pada degradasi pati singkong terhadap kadar gula pereduksi yang dihasilkan.

I.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah:

1. Penelitian ini diharapkan dapat mengetahui proses yang efektif sebagai bentuk kontribusi pengembangan metode degradasi pati menjadi gula pereduksi.
2. Penelitian ini diharapkan dapat menjadi peluang untuk memproduksi senyawa berbasis glukosa yang memiliki nilai ekonomis tinggi sebagai produk lain yang pemanfaatannya lebih luas.
3. Penelitian ini juga diharapkan dapat memberikan kontribusi pengembangan metode degradasi pati menggunakan metode hidrotermal dengan *pre-treatment* sonikasi agar dapat diterapkan dalam proses produksi berskala besar.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Singkong

Singkong atau yang memiliki nama latin *Manihot esculenta Crantz* merupakan salah satu tanaman umbi-umbian yang tumbuh di banyak negara dengan iklim tropis dan sub-tropis terutama di benua Asia. Indonesia sendiri merupakan Negara terbesar kedua penghasil singkong di Asia setelah Thailand, dengan jumlah produksi 21,8 juta ton. Tingginya angka produksi ini menyebabkan singkong dimanfaatkan sebagai bahan olahan makanan dan sebagai bahan tambahan pakan hewan ternak. (Pace, 2011)

Hampir seluruh bagian tanaman singkong dapat dimanfaatkan mulai dari daun hingga umbinya. Daun singkong memiliki kandungan nutrisi yang tinggi sehingga sering dimanfaatkan sebagai bahan olahan makanan dan pakan tambahan untuk hewan ternak. Batang singkong biasanya digunakan sebagai alat berkembangbiak dengan cara ditanam kembali. Umbi singkong memiliki kandungan karbohidrat yang tinggi sehingga sering dimanfaatkan sebagai bahan pangan dan juga sebagai bahan baku industri seperti untuk industri makanan, pembuatan etanol dan lain-lain. (Morgan & Choct, 2016)



Gambar II.1 Tanaman Singkong

Banyaknya manfaat singkong tidak terlepas dari kandungan kimia yang terdapat didalam singkong. Berikut kandungan kimia pada singkong:

Tabel II.1 Komposisi analisis pada bubur singkong

Komponen	Kandungan (%)
Pati (metode enzym)	60,10 (+/- 0,09)
<i>Neutral detergent fiber</i>	23,04 (+/- 0,07)
<i>Acid detergent fiber</i>	18,46 (+/- 0,16)
Lignin	2,83 (+/- 0,06)
Selulosa	15,63
Hemiselulosa	4,58

Sumber : Rattanachomsri, dkk, 2008

Berdasarkan tabel diatas, dapat dilihat bahwa kandungan pati yang terdapat didalam singkong cukup tinggi sehingga singkong memiliki potensi besar dalam produksi gula pereduksi.

II.2 Pati

Pati (*starch*) merupakan polisakarida yang sangat melimpah dan berbentuk granula di alam.

Granula pati merupakan partikel dengan ukuran diameter 2-100 μm dan bentuk yang beraneka ragam seperti bulat, oval, dan *polygon* tergantung pada jenis tanamannya.

Tabel II.2 Bentuk dan ukuran pati

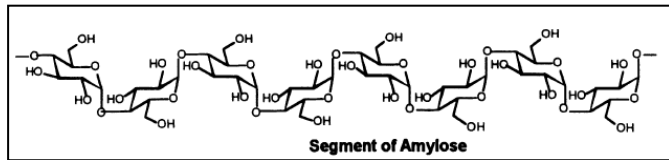
Starch Sources	Granule Size (μm)	Granule Shape
Cereals		
Maize ^b	5-25	Round, polygonal
High amylose ^a	~15	Round, filamentous
Waxy maize ^b	5-25	Round, oval indentations
Wheat ^a	2-38	Round, lenticular
Oats ^a	5-15	Round
Barley ^a	2-5	Round, lenticular
Sorghum ^a	4-24	Round, polygonal
Millet ^a	4-12	Round, polygonal
Rye ^a	12-40	Lenticular
Rice ^a	3-8	Polygonal
Pulses		
Horsebean ^a	17-31	Spherical
Smooth pea ^a	5-10	Reniform (simple)
Wrinkled pea ^a	30-40	Reniform
Roots and Tubers		
Potato ^b	15-100	Voluminous, oval, oyster
Waxy potato ^c	14-44	Round, oval
Sweet potato ^c	2-42	Round, oval and polygonal
Tapioca (cassava) ^b	5-35	Round-oval, truncated on side

Sumber: Cui, 2005

Pati singkong memiliki karakteristik yaitu ukuran 5-35 μm dan bentuk granula oval dengan salah satu sisinya terpotong. Pati singkong pada umumnya tersusun atas dua jenis polisakarida yaitu amilosa dan amilopektin yang larut ketika dipanaskan. Sekitar 15-30% pati adalah amilosa dan 70-85% sisanya amilopektin yang merupakan komponen paling banyak dalam pati (Srichuwong, 2005).

II.2.1 Amilosa

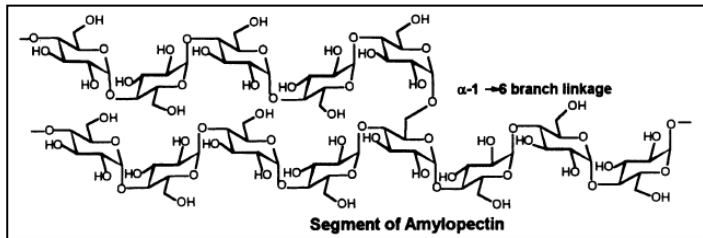
Amilosa merupakan polimer rantai lurus yang tersusun atas D-glukosa yang berikatan pada rantai α -(1-4) D-glukosa. Ketika amilosa dicampurkan dengan air, struktur rantainya akan berubah dari rantai heliks menjadi tidak beraturan. Pada saat terjadi retrogradasi, molekul amilosa akan bergabung untuk membentuk rantai heliks ganda dan menghasilkan endapan. (Robyt, 1998)



Gambar II.2 Struktur amilosa (Robyt, 1998)

II.2.2 Amilopektin

Amilopektin merupakan molekul yang paling banyak dan memiliki ukuran lebih besar daripada amilosa. Hal ini dikarenakan adanya cabang rantai amilosa yang berikatan pada rantai α -(1,6) D-glukosa. Jumlah cabang yang dimiliki sekitar 5% sehingga apabila dalam molekul amilopektin terdapat 10000 D-glukosa maka terdapat 500 percabangan tiap molekulnya. Amilopektin tersusun atas empat jenis residu D-glukosa. Cabang yang terbentuk juga memiliki tiga jenis yang mempengaruhi struktur amilopektin itu sendiri. (Robyt, 1998)



Gambar II.3 Struktur Amilopektin (Robyt, 1998)

II.3 Glukosa

Karbohidrat dapat dikasifikasi menjadi gula pereduksi dan gula non-pereduksi. Gugus aldehid dan keton bebas yang ada pada molekul gula pereduksi membuat senyawa ini memiliki potensi untuk menjadi agen pereduksi. Keberadaan gula pereduksi dapat dideteksi dengan uji larutan Benedict. Uji larutan Benedict memakai larutan bereagen Cu^{2+} . Keberadaan gula pereduksi akan mereduksi ion logam Cu^{2+} menjadi Cu_2O . Contoh dari gula pereduksi adalah glukosa, fruktosa dan galaktosa (Conn, 1976).

Gula pereduksi yang dihasilkan dari pati biasa disebut sirup glukosa. Sirup glukosa bersifat lengket dan sulit berubah menjadi kristal. Selain fungsi utamanya sebagai pemanis, sirup glukosa digunakan pada industri permen dan makanan sebagai pengontrol kristalisasi sukrosa, pelapis lapisan luar dan perekat bahan. Sirup glukosa dengan berat molekul yang rendah dapat juga digunakan sebagai sumber nutrisi *yeast* pada proses industri antibiotik dan alkohol (Hull, 2010).

Glukosa merupakan monosakarida yang digunakan sebagai sumber tenaga utama dalam tubuh.

Glukosa merupakan prekursor untuk sintesis semua karbohidrat lain di dalam tubuh seperti glikogen, ribose dan deoxiribose dalam asam nukleat, galaktosa dalam laktosa susu, dalam glikolipid, dan dalam glikoprotein dan proteoglikan (Murray, dkk 2003)

II.4 Hidrolisis Pati

Pada dasarnya glukosa dapat diperoleh dari hidrolisis pati. Hidrolisis merupakan proses dekomposisi secara kimia antara reaktan dengan air untuk menguraikan atau memecahkan senyawa reaktan. Sedangkan untuk hidrolisis pati merupakan proses pemecahan molekul amilosa dan amilopektin menjadi molekul yang lebih sederhana namun reaksi antara pati dan air berlangsung dengan lambat sehingga dikembangkan proses baru dalam hidrolisis pati. (Mastuti, dkk 2013)

II.4.1 Hidrolisis Pati dengan Asam

Hidrolisis pati dapat dilakukan dengan bantuan larutan asam organik pekat atau encer. Asam yang sering digunakan dalam proses ini adalah H_2SO_4 , HCL dan $H_2C_2O_4$. Fungsi penambahan asam sendiri sebagai katalis untuk mempercepat reaksi. Penambahan asam ini akan mempengaruhi jumlah ion H^+ yang terdapat dalam larutan. Ion H^+ tersebut akan berikatan dengan rantai pada pati secara acak kemudian rantai tersebut akan terpotong sehingga dihasilkan rantai yang lebih sederhana. Kelemahan hidrolisis pati dengan asam memerlukan peralatan yang tahan korosi dan produk yang dihasilkan

mengalami perubahan rasa dan warna (Mastuti, dkk 2013).

II.4.2 Hidrolisis Pati dengan Enzim

Hidrolisis pati dengan enzim merupakan proses hidrolisis yang dibantu dengan penambahan enzim. Enzim yang ditambahkan berupa enzim α -amilase dan enzim glukosidase. Kelebihan dari metode ini adalah mampu mencegah terjadinya efek samping dari metode hidrolisis pati dengan asam karena sifat enzim yang spesifik sehingga dapat mempertahankan rasa dan warna produk glukosa yang dihasilkan. Selain itu glukosa yang dihasilkan dari metode ini memiliki yield yang tinggi sehingga metode ini digunakan dalam skala industri pengolahan pati. Namun kekurangan dari hidrolisis dengan enzim ini adalah biaya operasional yang tinggi dikarenakan peralatan yang digunakan harus dalam kondisi steril serta waktu proses yang lama. Beberapa faktor yang mempengaruhi hidrolisis pati dengan enzim adalah konsentrasi pati, konsentrasi enzim, waktu hidrolisis, kadar pH, dan suhu operasi (Budiarti, dkk 2016)

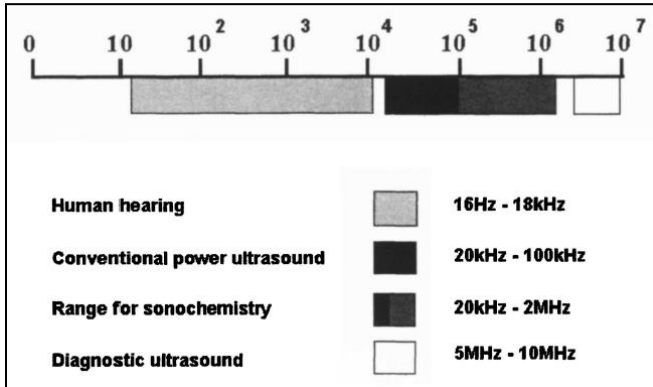
II.4.3 Hidrolisis Pati Microwave

Microwave merupakan gelombang elektromagnetik dengan rentang frekuensi 300 MHz – 300 GHz. Molekul yang terpapar gelombang ini akan cenderung mengalami penyesuaian muatan dengan cepat akibat dari medan listrik yang dihasilkan oleh gelombang *microwave*. Perubahan secara cepat ini yang menyebabkan terjadinya

gesekan antar molekul dan menghasilkan panas. Konstanta dielektrik dan kandungan air pada sampel merupakan salah satu faktor penting pada pemanasan menggunakan *microwave*. Hasil yang diperoleh dari pemanfaatan *microwave* ini adalah waktu yang dibutuhkan relatif singkat, menghasilkan *yield* tinggi, dan mendapatkan kualitas produk yang baik apabila dibandingkan dengan metode konvensional (Colman,2014).

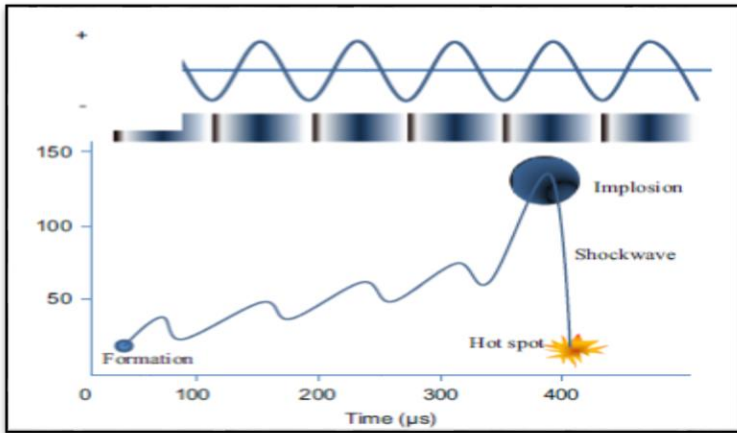
II.5 Sonikasi

Sonikasi merupakan pemanfaatan gelombang suara untuk mengaduk partikel dalam suatu sampel dengan tujuan yang bermacam-macam. Aplikasi dari sonikasi bisa digunakan sebagai homogenisasi, pemisahan, pembersihan dan masih banyak lainnya. Gelombang suara dikelompokkan berdasarkan frekuensinya, yaitu infrasonik ($f < 20$ Hz), sonik (20 Hz-20 kHz), dan ultrasonik ($f > 20$ kHz). Gelombang ultrasonik umumnya memiliki *range* frekuensi 20 kHz hingga 500 MHz.



Gambar II. 4 Klasifikasi frekuensi gelombang suara (Mason dan Peters, 2002)

Sonikasi merupakan suatu proses yang terjadi akibat adanya gelombang ultrasonik yang bekerja pada sistem. Gelombang ultrasonik bila berada di dalam medium cair akan dapat menimbulkan kavitasi akustik yang disebabkan intensitas bunyi yang tinggi (ultrasonik). Kavitasi akustik merupakan suatu pertumbuhan *micro-bubble* dalam liquid akibat tekanan negatif yang dihasilkan oleh banyaknya energi suara yang dihasilkan. *Micro-bubble* tersebut mengalami siklus pembentukan, pertumbuhan, dan keruntuhan impulsif gelembung dalam liquid (Suslick, 1994). Hal ini menyebabkan *hot spot* singkat dengan pemanasan lokal yang intensif sampai 5000 K, tekanan sampai 1000 bar, serta pemanasan dan pendinginan di atas 10^{10} K/s (Suslick, dkk, 1989). Siklus dari pembentukan hingga keruntuhan gelembung di dalam liquid, dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar II.5 Fenomena Pembentukan Kavitasi yang Dihubungkan dengan Fluktuasi Tekanan Seiring dengan Perubahan Radius Gelembung (μm) Vs Waktu (μs) (Suslick, 1994)

Hal-hal yang terkait dengan kinetika kimia telah diamati bahwa ultrasonik dapat meningkatkan kereaktifan kimia pada suatu sistem yang secara efektif bertindak sebagai katalis untuk lebih mereaktifkan atom-atom dan molekul dalam sistem. Kavitasi memiliki berbagai efek dalam media cair tergantung pada jenis sistem yang digunakan. Sistem ini terbagi menjadi dua yaitu sistem homogen, dan sistem heterogen (Suslick, 1994).

II.5.1 Sistem Homogen

Sistem homogen merupakan campuran antara dua bahan atau lebih pada fase yang sama. Pengaruh kavitasi pada sistem homogen adalah meningkatkan

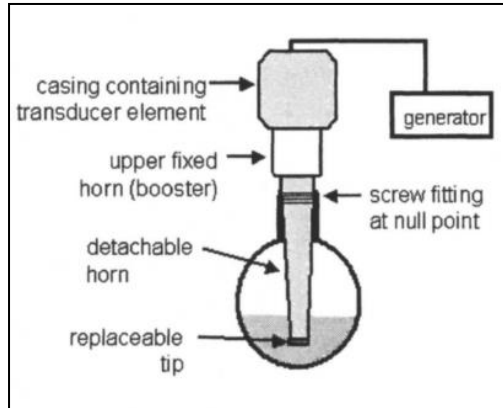
perpindahan masa dan panas yang terjadi di dalam sistem, dan mendegradasi molekul yang berukuran besar seperti rantai polimer akibat dari gaya gesek yang ditimbulkan dari pecahnya gelembung (Mason dan Peters, 2002).

II.5.2 Sistem Heterogen

Sonikasi efektif ketika diaplikasikan pada sistem heterogen. Sistem heterogen adalah campuran antara bahan padat dan cairan, ultrasonik dapat memecah padatan dari energi yang ditimbulkan akibat pecahnya kavitasi. Hal ini mampu menanggulangi permasalahan yang terjadi pada metode konvensional antara lain menghancurkan struktur permukaan reaktan dan memperluas bidang kontak dari reaktan sehingga meningkatkan laju reaksi dan reaksi dapat terjadi secara optimal, mampu membersihkan zat pengotor yang menyelubungi produk, dan mengurangi waktu induksi (Mason dan Peters, 2002).

II.5.3 *Direct Sonication*

Sonikasi dapat dilakukan secara langsung ataupun secara tidak langsung. Pada sonikasi secara langsung, gelombang ultrasonik diproduksi dari sebuah *transducer* yang langsung memaparkan gelombang menuju larutan sampel. *Transducer* yang sering digunakan adalah tipe *horn*. Pada metode ini memungkinkan untuk meningkatkan daya yang dihasilkan dengan cara meningkatkan amplitude gelombang yang dihasilkan.

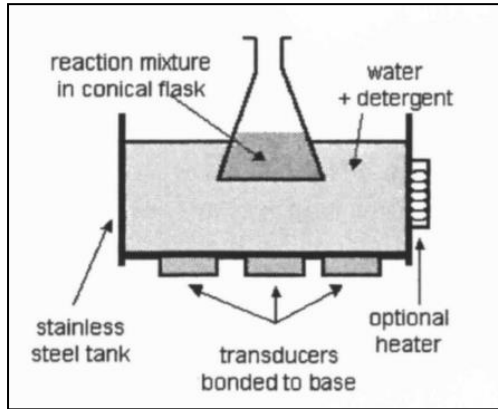


Gambar II.6 Sonikasi secara langsung (Mason dan Peters, 2002)

Beberapa hal yang harus diperhatikan pada saat pemilihan reaktor ketika menggunakan metode ini antara lain tingkat volatilitas dari bahan sampel dan metode ini menghasilkan panas sehingga dibutuhkan sistem pendinginan. Kelebihan dari proses ini adalah mampu mengontrol secara langsung kebutuhan daya sesuai yang diinginkan, dan metode ini dapat ditingkatkan untuk mendapatkan hasil yang optimal.

II.5.4 Indirect Sonication

Pada sonikasi secara tidak langsung menggunakan tangki dengan dilengkapi alat penghasil gelombang ultrasonik. Kemudian gelombang ultrasonik akan dipancarkan melalui media zat cair dan mengenai reaktor.



Gambar II.7 Sonikasi secara tidak langsung (Mason dan Peters, 2002)

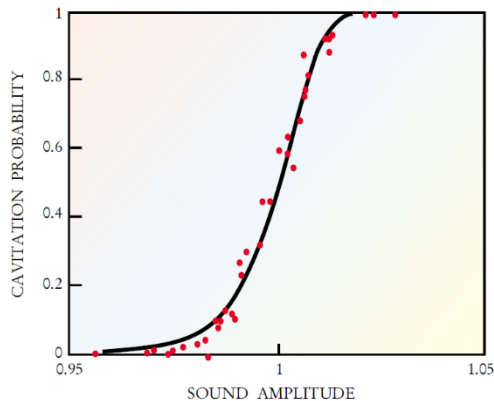
Namun metode ini tidak memberikan hasil yang memuaskan karena memakai frekuensi dan daya yang rendah. Tinggi rendahnya daya dan frekuensi yang dikeluarkan bergantung pada jumlah dan jenis *transducer* yang digunakan. Pada umumnya, frekuensi yang dihasilkan maksimal sebesar 40 kHz dan daya yang relatif rendah sebesar $1-5 \text{ Wcm}^{-2}$. Cairan yang digunakan pada sonikasi jenis ini adalah air dengan penambahan sedikit surfaktan. Penambahan surfaktan berguna untuk peningkatan batas optimal dari air itu sendiri.

II.5.5 Pengaruh Amplitudo terhadap Kavitas

Gelombang adalah getaran yang merambat melalui medium yang dapat berupa zat padat, cair, dan gas. Gelombang terjadi karena adanya sumber getaran yang bergerak terus-menerus. Karakteristik gelombang ultrasonik yang melalui medium

mengakibatkan getaran partikel dengan medium amplitudo sejajar dengan arah rambat secara longitudinal sehingga menyebabkan partikel medium membentuk rapatan (strain) dan regangan (stress).

Amplitudo adalah simpangan maksimum, yaitu simpangan terjauh gelombang dari titik setimbangnya. Amplitudo dari vibrasi ultrasonic sebanding dengan besarnya intensitas sonikasi (Adewuyi, 2001). Sehingga semakin besar amplitudo sonikator maka peluang terjadinya kavitasi akan semakin besar. Dengan meningkatnya kavitasi maka semakin meningkat pula reaksi pembentukan radikal, seperti pada **Gambar II.8**



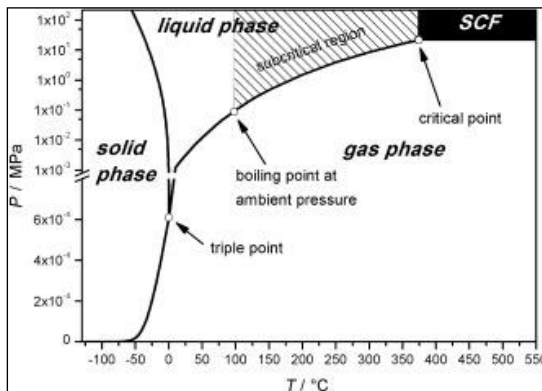
Gambar II.8 Pengaruh amplitudo gelombang bunyi terhadap peluang terjadinya kavitasi (Humphrey & Balibar, 2000)

II.6 Hidrotermal

Proses hidrotermal merupakan proses dekomposisi yang menggunakan media air tanpa

adanya penambahan katalis pada suhu tinggi (*Hot Compressed Water*) mendekati titik kritis air (Li, dkk 2016). *Hot Compressed Water* (HCW) merupakan kondisi air yang berada pada daerah diantara titik didih dan titik kritis (subkritis) dan diatas titik kritis (superkritis). Air pada kondisi ini memiliki massa jenis dan konstanta dielektrik yang jauh lebih rendah sedangkan kelarutannya meningkat apabila dibandingkan dengan air pada kondisi lingkungan. Meningkatnya kelarutan ini diakibatkan oleh menurunnya ikatan hidrogen sehingga kepolaran air juga menurun. Beberapa hal diatas akan mempengaruhi sifat dari air akibat adanya reaksi disosiasi dalam air sehingga berubah menjadi ion radikal bebas dengan air sebagai media penggerakannya (Kruse, 2015).

II.6.1 Air Superkritis



Gambar II.9 Diagram fase air

Pada kondisi diatas titik kritis air, sudah tidak ditemukan air baik dalam bentuk cair ataupun gas namun terdapat fase baru yaitu superkritis. Pada fase superkritis ini densitas, viskositas, difusivitas, dan panas spesifik sangat berbeda dengan kondisi air pada suhu lingkungan. Air superkritis memiliki viskositas yang rendah namun memiliki difusivitas yang tinggi menyebabkan air pada kondisi ini merupakan media transportasi yang sangat baik sehingga mampu melarutkan secara maksimal senyawa organik (Suárez, 2017). Namun pada kondisi ini, reaksi radikal sangat mendominasi sehingga bisa menyebabkan terjadinya gasifikasi.

II.6.2 Air Subkritis

Air subkritis merupakan pelarut alternatif yang menjanjikan untuk digunakan dalam ekstraksi dan hidrolisis karena merupakan media bereaksi dengan cepat dan homogen. Air subkritis merupakan kondisi air yang berada diantara titik didih dan titik kritis air. Pelarut ini cocok digunakan pada proses depolimerisasi dari selulosa, hemiselulosa, dan pati untuk mendapatkan monomer yang sederhana. Hal ini dikarenakan akibat dari meningkatnya ion H^+ dan OH^- dari poses disosiasi air seiring dengan kenaikan suhu. Peningkatan suhu hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion H^+ dan OH^- sehingga memungkinkan untuk terjadi degradasi lanjutan antara produk yang telah dihasilkan menjadi produk dekomposisi dari glukosa (Knez, 2017). Berikut merupakan tabel perbandingan sifat dari pada berbagai kondisi :

Tabel II. 3 Sifat air pada berbagai kondisi

Parameter	Air normal	Air Subkritis	Air Superkritis
Suhu (°C)	25	250-350	400
Tekanan (MPa)	0,1	5-25	25-50
Densitas, ρ (g cm ⁻³)	1	0,80-0,6	0,17-0,58
Konstanta dielektrik, ϵ (F m ⁻¹)	78,5	27,1-14,07	5,9-10,5
Produk ionik, pK _w	14,0	11,2-12	19,4-11,9
Kapasitas panas Cp (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	4,22	4,86-10,1	13,0-6,8

sumber : Toor, 2011

Dari **Tabel II.3** diatas didapatkan produk ionik yang dihasilkan dari air subkritis lebih tinggi yaitu sebesar 10^{-12} dari air pada kondisi normal sebesar 10^{-14} . Tingginya jumlah H⁺ dan OH⁻ pada kondisi subkritis akan memengaruhi kecepatan reaksi hidrolisis. Dengan adanya ion H⁺ dalam larutan serta pengaruh polaritas dan densitas pada air subkritis dapat menyebabkan terjadinya korosi (Toor, 2011).

II.7 Sifat HCW

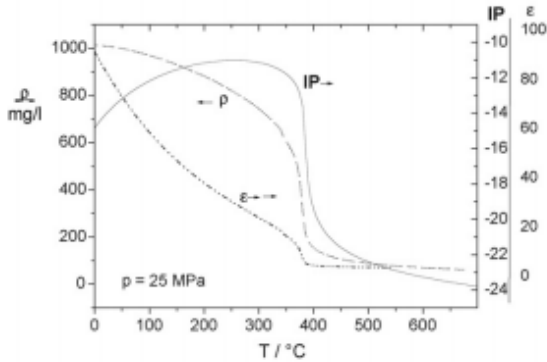
Hot Compressed Water (HCW) adalah air pada kondisi subkritis dan superkritis water dengan suhu diatas 200°C dan tekanan yang cukup tinggi (Kruse & Dinjus, 2007). HCW dapat berfungsi sebagai solvent, reaktan, dan katalis pada satu waktu yang sama (Laosiripojana, 2010). Pada kondisi ini air mengalami perubahan properti fisika dan kimia dibandingkan air biasa (Yu, dkk. 2008).

II.7.1 Kelarutan

Air pada kondisi normal ($T=25^{\circ}\text{C}$, $P=0,1$ MPa) memiliki kelarutan yang rendah terhadap hidrokarbon dan gas. Pada kondisi normal, air memiliki nilai konstanta dielektrik dan densitas yang tinggi sehingga mampu melarutkan garam dengan baik. Peningkatan suhu pada air akan mempengaruhi nilai konstanta dielektrik dan polaritas air, semakin tinggi suhu air maka nilai konstanta dielektrik dan polaritas air akan menurun. Menurunnya polaritas air menyebabkan kelarutan air terhadap gas dan hidrokarbon dalam reaksi homogen semakin meningkat. Penggunaan gas penekan CO_2 pada air subkritis akan bereaksi dan menghasilkan asam karbonat kemudian akan berlanjut membentuk bikarbonat (Kruse & Dinjus, 2007). Reaksi tersebut menyebabkan konsentrasi ion H^+ dan OH^- yang terdapat didalam air meningkat dan bisa dimanfaatkan sebagai katalis untuk mempercepat reaksi (Kruse dan Gawlik, 2003).

II.7.2 Konstanta Dielektrik

Sifat kepolaran pelarut juga mempengaruhi laju reaksi kimia. Selama reaksi berlangsung polaritas dari pelarut dapat berubah menjadi lebih tinggi atau lebih rendah. Ketika polaritas pelarut meningkat akan mempengaruhi nilai konstanta dielektrik yang menyebabkan menurunnya energi aktivasi reaksi. Modifikasi konstanta dielektrik dengan cara mengatur suhu dan tekanan dapat digunakan untuk mengontrol laju reaksi.



Gambar II.10 Grafik konstanta dielektrik (Kruse & Dinjus, 2007)

Pada kondisi diatas titik kritis HCW bersifat kompresibel dengan kecenderungan tinggi membentuk cluster. Oleh karena itu transisi antara polaritas menjadi semakin tinggi yang menyebabkan konstanta dielektrik semakin menurun (Kruse & Dinjus, 2007)

II.7.3 Disosiasi Air

Pada kondisi subkritis air akan menghasilkan ion hidrogen dan ion hidroksil yang dapat berfungsi sebagai katalis dalam reaksi hidrolisis. Peningkatan suhu operasi dapat meningkatkan produksi ion hydronium (H_3O^+) dan ion hidroksida (OH^-) hingga 100 kali lipat, karena pada kondisi suhu lewat jenuh range ikatan hidrogen air akan mengalami penurunan. Sehingga semakin banyak kemungkinan reaksi yang akan terjadi dengan air. Dengan meningkatnya produk ion yang terbentuk menunjukkan bahwa pada keadaan tersebut terindikasi adanya asam dan basa

yang semakin kuat. Kondisi ini menjadikan kegunaan air semakin luas, diantaranya adalah sebagai katalisator, degradator, oksidator, reaktan maupun pelarut. Namun, terbetuknya *ion hydronium* yang tinggi juga dapat meningkatkan potensi korosifitas air.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian dilakukan dengan membuat suspensi pati dalam *aquadest* (1/20 w/v) yang kemudian dilakukan proses sonikasi dan hidrotermal. Sampel yang diperoleh dari kedua proses tersebut dipisahkan antara padatan dan cairan untuk dianalisis. Produk padatan dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), Viskometer Ubbelohde dan metode Anthrone (pati), sedangkan untuk produk cairan dianalisis dengan metode DNS (gula pereduksi).

III.1 Bahan Penelitian

1. Pati Singkong
2. *Aquadest*
3. Gas penekan : Gas CO₂

III.1.1 Analisa Dengan Metode DNS

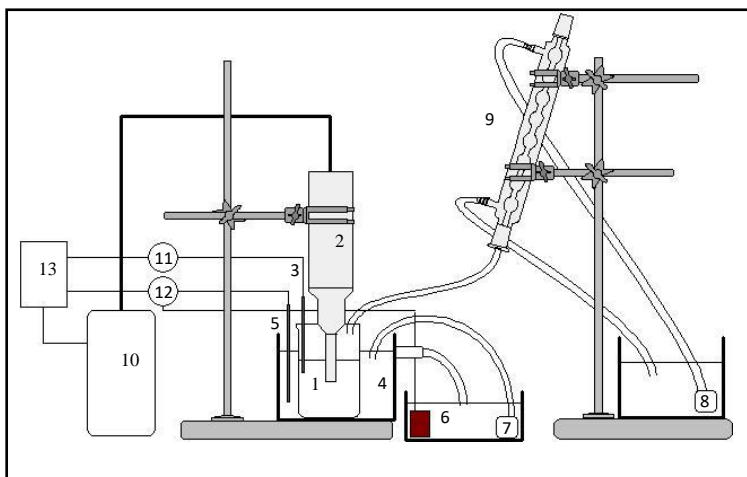
1. D-Glukosa 99,9% (Merck)
2. Reagen 3,5-Dinitrosalicylic Acid (DNS) (Sigma Aldrich)
3. NaOH (Merck)
4. Potassium Sodium Tartrate (Merck)

III.1.2 Analisa dengan Metode Anthrone

1. D-Glukosa 99,9% (Merck)
2. Reagen Anthrone (Merck)
3. H₂SO₄ 95% (Merck)
4. *Perchloric Acid* 52% (Merck)
5. Etanol 80% (Merck)

III.2 Peralatan Penelitian

III.2.1 Proses Sonikasi



Gambar III.1 Peralatan Proses Sonikasi

Keterangan:

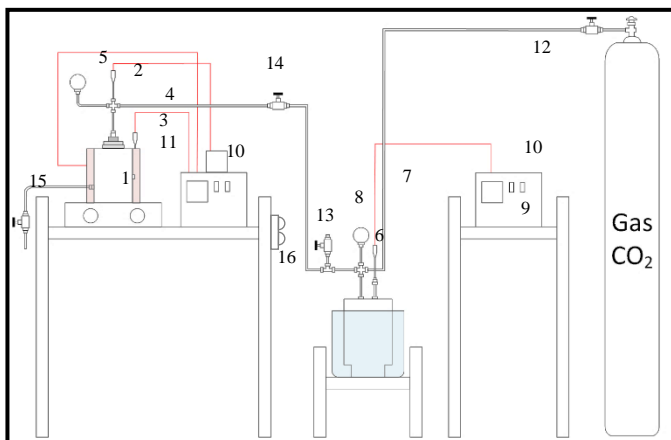
- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. Reaktor ultrasonik | 9. Kondensor <i>Reflux</i> |
| 2. Probe ultrasonik | 10. Generator ultrasonik |
| 3. <i>Thermocouple</i> di reaktor | 11. <i>Temperature Controller</i> |
| 4. <i>Waterbath</i> | 12. <i>Temperature Controller</i> |
| 5. <i>Thermocouple</i> di <i>waterbath</i> | 13. Sumber Listrik |
| 6. <i>Heater</i> | |
| 7. Pompa | |
| 8. Pompa | |

Spesifikasi :

Alat ultrasonik: *high-intensity ultrasonic processor VCX 500* Sonics and Materials Inc, USA (500 W, 20 kHz) dilengkapi dengan *Titanium Alloy probe transducer*.

Konverter dibuat dari *piezoelectric lead zirconate titanate crystals*.

III.2.2 Proses Hidrotermal



Gambar III.2 Peralatan Proses Hidrotermal

Keterangan:

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1. Reaktor Hidrotermal | 9. Tabung Gas CO ₂ |
| 2. <i>Thermocouple</i> di reaktor | 10. <i>Temperature Controller</i> |
| 3. <i>Heater</i> | 11. <i>Hot plate</i> |
| 4. <i>Thermocouple</i> di heater | 12. <i>Valve</i> menuju Gas Supply |
| 5. <i>Pressure Gauge</i> Gas Supply | 13. <i>Safety valve</i> |
| 6. <i>Gas Supply</i> | 14. <i>Valve</i> menuju Reaktor |
| 7. <i>Temperature Controller</i> Gas Supply | 15. <i>Valve</i> keluar Reaktor |
| 8. <i>Pressure Gauge</i> Gas Supply | 16. Sumber Listrik |

Spesifikasi:

Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor yang terbuat dari stainless steel type 316. Dimensi dari reaktor adalah diameter luar $\frac{1}{2}$ in, diameter dalam 3,8 cm, panjang 4,5cm, dan volume 50 mL. Reaktor dilengkapi dengan thermocouple tipe K dengan ukuran 1/16 in. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressure gauge* (Tecsis Germany) dengan pembacaan tekanan maksimum 400 bar.

III.3 Variabel Penelitian

Variabel penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah:

III.3.1 Proses sonikasi

1. Konsentrasi pati = 1/20 (w/v) pati dalam *aquadest*
2. Suhu sonikasi = 35 °C
3. Amplitudo = 30, 40, 50, 60, dan 70 %
4. Waktu sonikasi = 10, 20, 30, 40, 50, dan 60 Menit

III.3.2 Proses hidrotermal

1. Gas penekan = CO₂
2. Suhu hidrotermal = 100 °C
3. Tekanan hidrotermal = 100 bar
4. Waktu hidrotermal = 10, 20, 30, 40, 50, dan 60 menit

III.4 Prosedur Penelitian

III.4.1 Persiapan Bahan Baku

1. Membuat suspensi pati dalam *aquadest* dengan perbandingan 1/20 (w/v) dalam reaktor ultrasonik 100 mL.

III.4.2 Proses Sonikasi

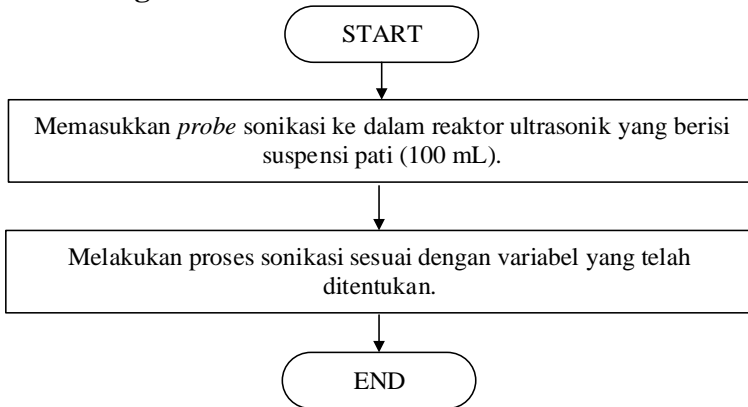
1. Memasukkan *probe* sonikasi ke dalam reaktor ultrasonik yang berisi suspensi pati (100 mL).
2. Melakukan proses sonikasi sesuai dengan variabel yang telah ditentukan. Sampel diambil dari reaktor untuk dipisahkan antara padatan dan cairan.
3. Produk padatan dianalisis menggunakan SEM, XRD, DSC, viskometer Ubbelohde dan metode Anthrone (pati), sedangkan produk cairan dianalisis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan metode DNS (untuk gula pereduksi).

III.4.3 Proses Hidrotermal

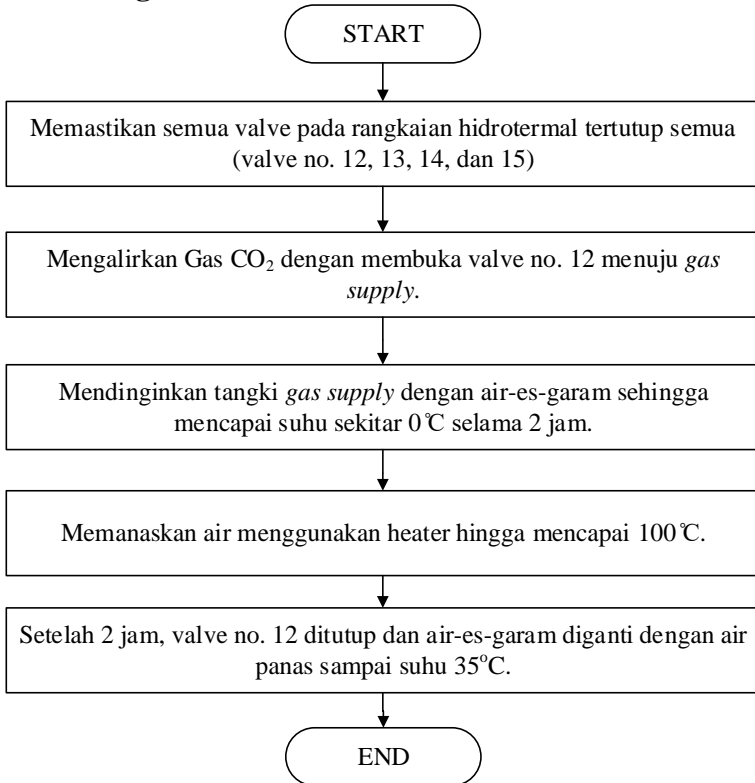
1. Memasukkan suspensi pati ke dalam reaktor *batch* sebanyak 35 mL.
2. Melakukan cek kebocoran pada sistem rangkaian alat hidrotermal menggunakan air sabun.
3. Mengatur suhu *heater* sesuai variabel yang diinginkan.
4. Melakukan *preheating* pada reaktor hingga mencapai suhu 100°C.
5. Melakukan *pressurizing* dengan menggunakan gas CO₂ superkritis sesuai variabel yang ditentukan.
6. Melakukan proses hidrotermal selama waktu reaksi yang ditentukan.
7. Membuka *Valve* no.15 secara perlahan untuk mengeluarkan produk hidrotermal.

8. Mendinginkan produk hidrotermal secara mendadak hingga suhu ruang untuk menghentikan reaksi.
9. Memisahkan produk hidrotermal antara padatan dan cairan dengan menggunakan *centrifuge*.
10. Produk padatan dianalisis menggunakan SEM, XRD, dan DSC sedangkan produk cairan dianalisis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan metode DNS (untuk gula pereduksi).

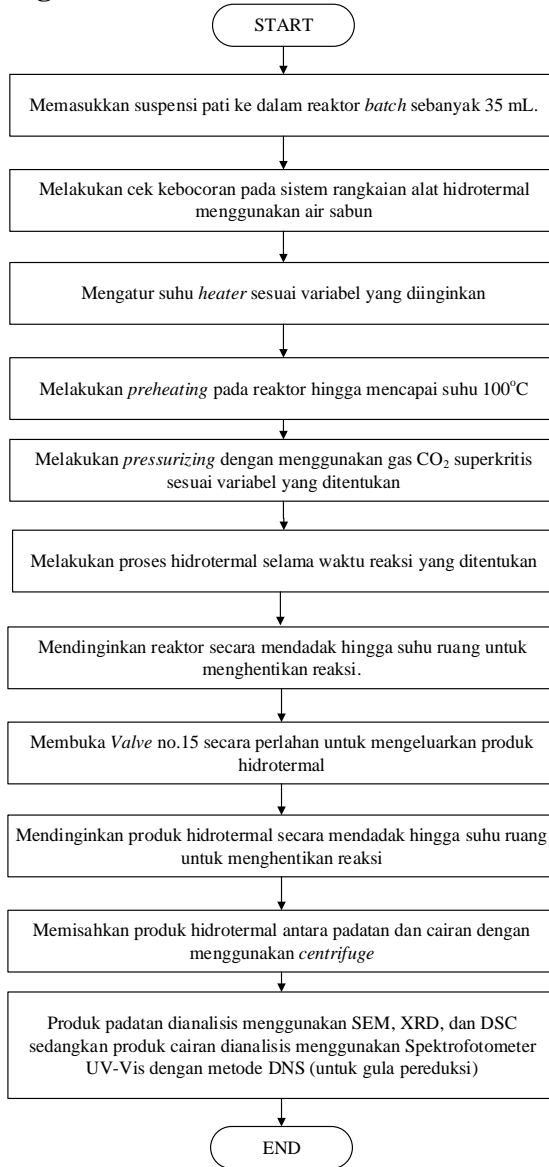
III.5 Diagram Blok Proses Sonikasi



III.6 Diagram Blok Proses Pembuatan CO₂ Subkritis



III.7 Diagram Blok Proses Hidrotermal



III.8 Sampling

Produk setelah proses sonikasi dan kombinasi proses sonikasi hidrotermal dipisahkan antara cairan dan padatan menggunakan proses sentrifugasi. Setelah terpisah, padatan dikeringkan menggunakan alat *freeze dryer* sedangkan cairan ditempatkan dalam tempat sampel yang telah disediakan. Produk cairan dan padatan selanjutnya dianalisis dengan metode yang telah ditentukan.

III.9 Analisa Produk

Padatan dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), Ubbelohde viscometer dan metode Anthrone (pati), sedangkan cairan dianalisis dengan metode DNS.

III.9.1 Analisa Padatan

Produk padat yang dihasilkan oleh proses sonikasi dan proses hidrotermal dilakukan analisis SEM, XRD, DSC, viskometer Ubbelohde dan metode Anthrone.

1. SEM dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi dari pati setelah proses sonikasi maupun hidrotermal. Sehingga dapat dibandingkan perubahan yang terjadi pada berbagai kondisi.
2. XRD untuk mengetahui struktur kristal dari pati. Penentuan derajat kristalinilitas dari hasil analisis XRD dapat dihitung sesuai dengan Cheetman & Tao, 1998 :



Gambar III.3 Penentuan Derajat Kristalinitas. (Cheetham & Tao, 1998)

Derajat kristalinitas dihitung dengan mencari luasan di bawah kurva, yaitu luasan total dan luasan kristal. Kedua luasan ini dapat diperoleh dengan menggunakan *software* “*Origin Pro*”.

3. DSC digunakan untuk mengetahui *thermal properties* dari pati
4. Viskometer Ubbelohde digunakan untuk mengukur viskositas intrinsik setelah proses sonikasi.
5. Metode Anthrone digunakan untuk mengestimasi konsentrasi pati setelah proses sonikasi.

III.9.2 Analisa Produk Cair

Produk cair hasil pemisahan dianalisa menggunakan metode DNS. Metode DNS digunakan untuk mengestimasi konsentrasi gula pereduksi setelah proses sonikasi dan hidrotermal.

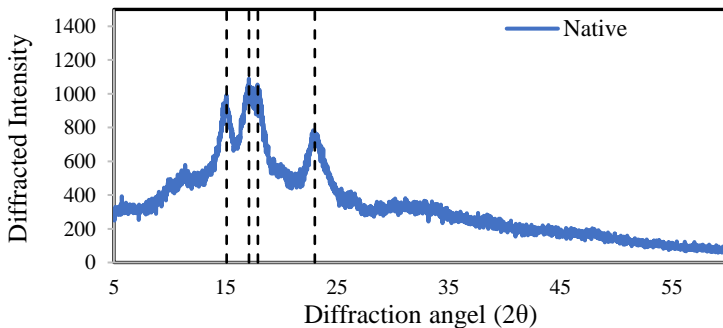
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1 Pati Singkong

Pada penelitian ini dilakukan proses degradasi pati singkong dengan menggunakan proses sonikasi dan hidrotermal. Variabel yang digunakan pada proses sonikasi adalah amplitude (30% sampai 70%) dan waktu (10 sampai 60 menit). Tujuannya dari proses sonikasi adalah untuk mempelajari pengaruh amplitude dan waktu terhadap pelarutan granula pati singkong dalam air. Sedangkan, pada proses hidrotermal digunakan variabel waktu (10 sampai 60 menit) pada tekanan 100 bar dan suhu 100°C. Tujuan dilakukan proses hidrotermal adalah untuk memotong ikatan glikosidik pada pati sehingga konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan meningkat.

Granula pati singkong memiliki bentuk granula oval dengan salah satu sisinya terpotong. Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah tepung tapioka merk Rose Brand (Budi Acid Jaya Tbk), yang mengandung pati sebesar 84,90% (w).



Gambar IV.1 Grafik XRD pada pati sebelum sonikasi

Hasil *X-Ray Diffraction* (XRD) menunjukkan bahwa pati singkong tersebut merupakan pati tipe A dengan peak pada $15,069^\circ$, $16,99^\circ$, $17,893^\circ$, $22,956^\circ$. Hasil ini serupa dengan hasil yang diperoleh oleh Liming Che, dkk pada tahun 2007. Pati singkong terdiri dari amilosa dan amilopektin dengan berat molekul sekitar $\pm 2046,48$ kDa, sesuai dengan analisa Huiping Xia, dkk pada tahun 2017.

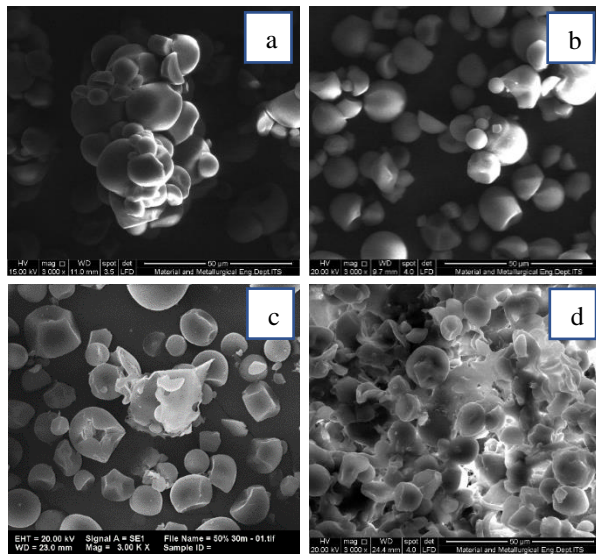
Sampel yang dihasilkan dari proses sonikasi maupun sonikasi dan hidrotermal kemudian dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-ray Diffraction* (XRD), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), *Ubbelohde*, Anthrone, dan DNS untuk mengetahui konsentrasi gulapereduksi. Telah dipelajari pengaruh kondisi operasi pada proses sonikasi (amplitudo dan waktu) sebagai *pre-treatment* untuk melarutkan pati kedalam air. Begitu pula dengan kondisi operasi (waktu pada proses hidrotermal) terhadap konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan. Efek-efek yang telah dipelajari akan dijelaskan pada uraian dibawah ini.

IV.2 Proses Sonikasi untuk Menghasilkan Gula Pereduksi

Sonikasi merupakan suatu proses yang terjadi akibat adanya gelombang bunyi ultrasonik yang dapat menimbulkan efek kavitasi akustik. Pecahnya kavitasi (*microbubble jet*) yang diakibatkan tingginya energi dari gelombang ultrasonik dapat memecah padatan dengan memberikan luas permukaan yang lebih besar ketika gelembung yang terbentuk menabrak permukaan granula. Energi yang diberikan oleh gelombang ultrasonik juga dapat mengubah air menjadi ion radikal hidroksil dan ion radikal hidrogen. Ion-ion tersebut akan bereaksi dengan atom hidrogen dari pati, sehingga menyebabkan terputusnya ikatan glikosidik pada rantai amilosa dan amilopektin. (Tsao, dkk., 2011)

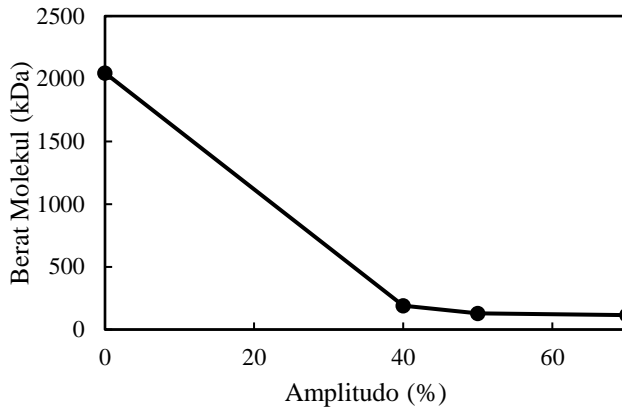
IV.2.1 Pengaruh Amplitudo pada Proses Sonikasi

Amplitudo adalah simpangan maksimum atau simpangan terjauh gelombang dari titik setimbangnya. Amplitudo dari vibrasi ultrasonik sebanding dengan besarnya intensitas sonikasi (Adewuyi, 2001). Untuk mengetahui perubahan struktur dan morfologi dari pati dilakukan analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM). **Gambar IV.2** menunjukkan hasil dari analisa SEM dari pati sebelum dan setelah dilakukan proses sonikasi.



Gambar IV.2 Morfologi dan struktur pati pada waktu 30 menit (a) sebelum sonikasi, (b) sonikasi amplitudo 40%, (c) sonikasi amplitudo 50%, (d) sonikasi amplitudo 70% dengan perbesaran 3000x

Gambar IV.2 (a) merupakan bentuk morfologi dari granula pati sebelum dilakukan proses sonikasi, granula pati masih berbentuk oval dan membentuk sebuah agregat dengan salah satu sisi nya terpotong (Manchun, dkk. 2012). **Gambar IV.1** (b-d) merupakan hasil sonikasi pada berbagai amplitude dari 40% sampai 70%. Dari gambar SEM tersebut terlihat bahwa dengan semakin bertambahnya amplitudo semakin besar pula efek penghancuran pada granula pati singkong. Perubahan struktur yang signifikan terjadi pada sampel sonikasi dengan amplitudo tertinggi yaitu 70%. Energi yang dihasilkan dari gelombang bunyi pada amplitudo 70% tinggi, sehingga efek penghancuran yang dihasilkan juga semakin tinggi. Hancurnya struktur granula menyebabkan air dapat memasuki granula pati sehingga granula mengalami *swelling* dan ikatan glikosidik akan semakin merenggang. Semakin banyak air yang masuk ke dalam granula pati singkong menyebabkan granula akan pecah (Basedow & Ebert, 1977). Pecahnya granula pati ditunjukkan dengan semakin berkurangnya berat molekul rata-rata pati yang didapatkan dari hasil analisa pengukuran berat molekul menggunakan metode ubbelohde. Sesuai dengan persamaan Mark Houwink Sakurada yang didapatkan oleh Cowie pada tahun 1960 yaitu, $[\eta] = KM^a$. Dimana k dan a merupakan konstanta Mark Houwink.

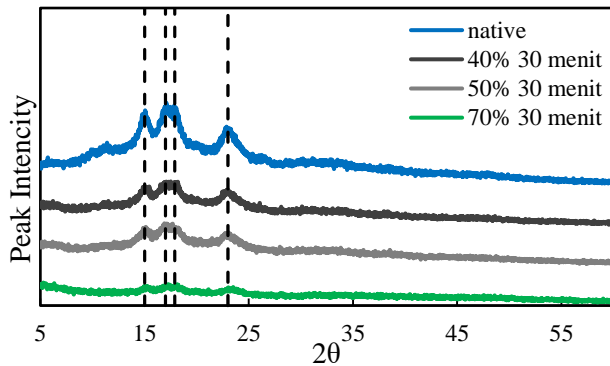


Gambar IV.3 Pengaruh amplitudo sonikasi terhadap berat molekul rata-rata pati singkong

Pada **Gambar IV.3** menunjukkan bahwa setelah proses sonikasi terjadi penurunan berat molekul rata-rata pati singkong dari $\pm 2046,48$ kDa menjadi $\pm 189,3$ kDa pada sonikasi dengan amplitudo 40% selama 30 menit. Semakin bertambahnya amplitudo sonikasi tidak memberikan efek yang begitu signifikan pada penurunan berat molekul rata-rata pati. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Suslick dan Price pada tahun 1999. Dijelaskan bahwa efek penghancuran terhadap granula pati yang diakibatkan oleh proses sonikasi memiliki batas optimum berat molekul rata-rata, dan setelah mencapai batas tersebut maka granula tidak akan lagi mengalami penghancuran yang menyebabkan turunnya berat molekul. Dalam penelitian ini pati singkong telah mencapai batas optimum penghancuran pada berat molekul rata-rata pada ± 150 kDa. Sehingga pati yang memiliki berat molekul rata-rata dibawah batas optimum tidak

akan mengalami penghancuran.

Selain menurunkan berat molekul, proses sonikasi juga memberikan efek penghancuran daerah kristalin hingga berubah menjadi daerah yang lebih amorf. Hal ini dibuktikan dengan bergesernya sudut puncak kristalin sampel sebelum dan sesudah sonikasi yang dapat dilihat pada **Gambar IV.4**



Gambar IV.4 Grafik XRD pada pati (a) sebelum sonikasi; (b) sonikasi amplitudo 40% 30 menit; (c) sonikasi amplitudo 50% 30 menit ; (d) sonikasi amplitudo 70% 30 menit

Gambar IV.4 menunjukkan sudut puncak pati singkong sebelum dan setelah proses sonikasi dengan amplitudo 40% sampai 70%. Dari Analisa XRD dapat diketahui bahwa pati singkong memiliki puncak pada pati yang menunjukkan tipe A. Perubahan sudut puncak dan persen kristalinitas dapat dilihat pada **Tabel IV.1**

Tabel IV.1 Perubahan puncak pada pati sebelum dan setelah proses sonikasi

Sampel	2 θ	Kristalinitas (%)
Native	15,052; 16,957; 17,859; 22,923	32,39%
Sonikasi 30 menit		
Amplitudo 40%	15,002; 17,224; 17,542; 23,09	26,82%
Amplitudo 50%	14,935; 17,134; 17,625; 23,09	24,03%
Amplitudo 70%	14,952; 17,308; 18,127; 23,023	18,38%

Dari data tersebut dapat dilihat bahwa semakin besar amplitudo yang digunakan maka akan mempengaruhi peluruhan kristalinitas pati. Sebelum proses sonikasi pati singkong memiliki kristalinitas sebesar $\pm 32,39\%$ dan setelah proses sonikasi kristalinitas turun menjadi $\pm 18,38\%$. Perubahan kristalinitas terbesar ditunjukkan pada proses sonikasi dengan amplitudo 70% selama 30 menit. Hal ini dapat terjadi karena amplitudo mempengaruhi intensitas sonikasi yang diberikan, semakin besar amplitudo yang diberikan maka semakin tinggi intensitas sonikasi yang dihasilkan. Meningkatnya intensitas sonikasi akan menyebabkan kenaikan jumlah gelembung dan ukuran gelembung yang dihasilkan pada saat sonikasi. (Price & Smith, 1993). Meningkatnya jumlah dan ukuran gelembung tersebut akan memberikan efek penghancuran yang besar

terhadap pati sehingga menyebabkan daerah amorf pada pati akan semakin meningkat dan daerah kristalin pada pati akan hancur dan berkurang. (Herceg dkk., 2010). Hal ini sesuai dengan fenomena yang terjadinya pada penurunan berat molekul rata-rata pati yang tidak terlalu signifikan setelah mencapai batas optimum. Karena, setelah batas optimum tersebut penghancuran yang terjadi pada granula tidak memberikan efek penurunan berat molekul rata-rata namun menyebabkan turunnya derajat kristalinitas. (Devine, 1993). Didukung dengan turunnya *enthalpy* (ΔH) pada pati asli dan pati setelah proses sonikasi, yang didapatkan dari hasil analisa DSC.

Tabel IV.2 penambahan amplitudo pada proses sonikasi menunjukkan perubahan *thermal properties* pada masing-masing sampel sebelum dan sesudah sonikasi.

Tabel IV.2 Termal karakteristik pati singkong asli dan setelah sonikasi

Sampel	T_o (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
<i>Native Starch</i>	33,03	77,56	111,18	- 371,94
S40% (30m)	31,87	73,73	75,37	- 321,55

T_o : Onset Temperature, T_p : Peak Temperature, T_c : Conclusion of Gelatinization Temperature, ΔH : enthalpy

Penurunan ΔH ini menunjukkan bahwa semakin kecil energi yang dibutuhkan untuk menghancurkan granula karena struktur nya yang sudah menjadi semakin amorf (Alonso-Gomez et al., 2016). Hal ini disebabkan karena rantai *double helixes* yang terdapat dalam pati telah terurai

selama proses sonikasi (Singh & Adedeji, 2017)

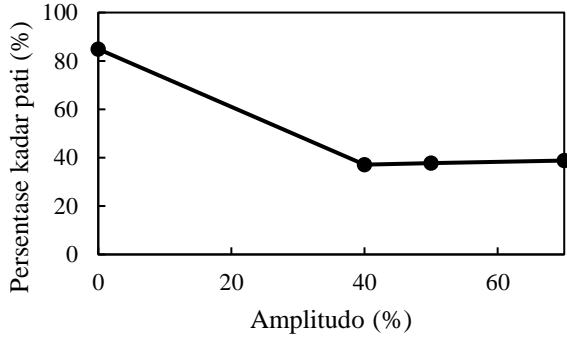
Tabel IV.3 Perubahan suhu larutan setelah proses sonikasi

Sampel	Suhu Awal (°C)	Suhu Akhir (°C)
A 30 % 30 menit	35	46
A 40 % 30 menit	35	50
A 50 % 30 menit	35	55
A 60 % 30 menit	35	59
A 70 % 30 menit	35	62

Dari **Tabel IV.3** dapat dilihat bahwa dengan semakin bertambahnya amplitudo maka suhu akhir dari larutan pati singkong akan semakin meningkat. Kenaikan suhu tertinggi terjadi pada amplitudo tertinggi (70%) yaitu dari suhu 35°C menjadi 62°C. Meningkatnya suhu akhir larutan tersebut menyebabkan *vapor pressure* dari pelarut juga meningkat. Molekul pelarut akan menguap lebih cepat menjadi *micro-bubble* selama proses tumbuh dan pecahnya gelembung kavitasi.

Beberapa fenomena diatas menunjukkan bahwa pati telah mencapai kondisi gelatinase. Dimana pelarut (aquadest) berhasil menembus pertahanan dari amilosa dan amilopektin yang rapat dan saling berimpit, dan ion H⁺ dan OH⁻ yang dihasilkan dari hidrolisis air mampu memotong rantai panjang pada pati menjadi rantai yang lebih pendek. Didukung dengan semakin berkurangnya kadar pati pada sampel setelah proses sonikasi. Kadar pati dapat diketahui

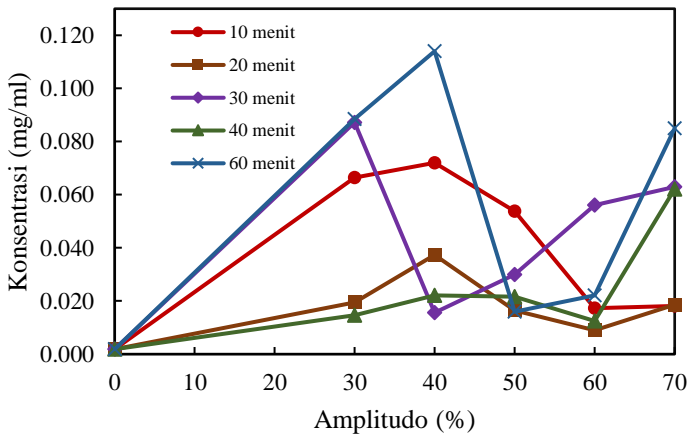
melalui analisa spektrofotometer UV-VIS dengan reagen Anthrone



Gambar IV.5 Pengaruh amplitudo sonikasi terhadap kadar pati

Terlihat pada **Gambar IV.5** dengan semakin besar amplitudo yang digunakan maka kadar pati setelah sonikasi cenderung menurun. Hal ini dikarenakan pati sudah mulai larut dan menghasilkan gula pereduksi, didukung dengan hasil analisa SEM yang menunjukkan bahwa ukuran granula pati telah berubah menjadi lebih kecil. (**Gambar IV.1**) Kadar pati mengalami penurunan yang drastis setelah dilakukannya proses sonikasi dengan amplitudo 40% selama 30 menit. Namun, dengan semakin meningkatnya amplitudo pada proses sonikasi tidak memberikan perubahan yang signifikan pada presentase kadar pati. Hal ini mungkin diakibatkan oleh adanya batasan berat molekul yang dapat dihancurkan pada proses sonikasi. Sonikasi akan lebih efektif untuk menghancurkan polimer menjadi oligomer. Sedangkan, reagen anthrone berikatan dengan karbohidrat dalam kondisi rantai oligomer.

Sehingga semakin banyak ikatan yang terjadi antara reagen anthrone dengan rantai oligomer dan menyebabkan persen kadar pati meningkat. Pada amplitudo 70% menghasilkan energi yang tinggi, sehingga dihasilkan lebih banyak *micro-bubble*. Oleh karena itu, membutuhkan waktu yang lebih lama untuk *micro-bubble* terjadi kavitasi secara sempurna. (Price & Smith, 1993)



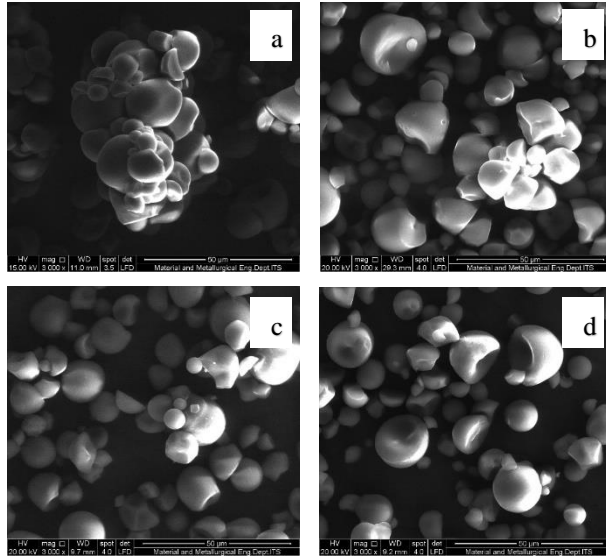
Gambar IV.6 Pengaruh amplitudo sonikasi terhadap gula pereduksi yang dihasilkan

Perubahan struktur kristalin dan morfologi yang terjadi pada pati akibat dari proses sonikasi menyebabkan renggangnya ikatan pada granula pati. Hal ini mengakibatkan air dapat lebih mudah memasuki granula pati dan memotong ikatan glikosidik, sehingga mampu menghasilkan gula pereduksi. Pada **Gambar IV.6** konsentrasi gula pereduksi yang terbentuk dari proses sonikasi menunjukkan hasil yang fluktuatif. Namun,

konsentrasi gula pereduksi cenderung meningkat seiring dengan bertambahnya amplitudo sonikasi. Hasil optimum didapatkan pada proses sonikasi dengan amplitudo 40% selama 60 menit. Hal ini disebabkan karena terjadi pemutusan ikatan rantai polisakarida pada pati menjadi oligosakarida ataupun monosakarida yang ditunjukkan dengan menurunnya berat molekul (**Gambar IV.3**). Hasil gula pereduksi yang fluktuatif ini mungkin karena energi yang dihasilkan oleh proses sonikasi hanya mampu menyerang daerah amorf, sehingga ketika daerah amorf sudah habis terserang oleh *micro-bubble* yang terbentuk gula pereduksi akan menurun. Selama proses berlangsung, *micro-bubble* juga menyerang daerah kristalin secara perlahan sehingga menyebabkan meningkatnya konsentrasi gula pereduksi setelah terjadi penurunan. Namun, peningkatan konsentrasi yang terjadi tidak lebih tinggi dari titik optimum pada saat penghancuran daerah amorf, karena energi yang dihasilkan oleh proses sonikasi belum cukup untuk menembus bagian dalam daerah kristalin.

IV.2.2 Pengaruh Waktu Operasi pada Proses Sonikasi

Analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dari granula pati singkong sebelum dan sesudah proses sonikasi dengan berbagai variasi waktu ditunjukkan pada **Gambar IV.7**.



Gambar IV.7 Hasil analisa SEM pati pada proses sonikasi dengan amplitudo 40% pada waktu (a) sebelum sonikasi (b) 10 menit, (c) 30 menit, (d) 60 menit dengan perbesaran 3000x

Hasil analisa SEM untuk pati sebelum sonikasi menunjukkan permukaan granula yang permukaan luarnya terlihat halus tanpa adanya retakan (**Gambar IV.7(a)**). Mikrograf dari sampel yang telah diberi perlakuan sonikasi menunjukkan bahwa modifikasi yang disebabkan oleh energi yang dihasilkan oleh gelombang ultrasonik bersifat superfisial dan mikrostruktur (Monroy, dkk 2018). Dari hasil yang dapat diamati, dengan adanya peningkatan waktu perlakuan sonikasi berpengaruh terhadap perusakan permukaan granula pati yang ditunjukkan adanya retakan

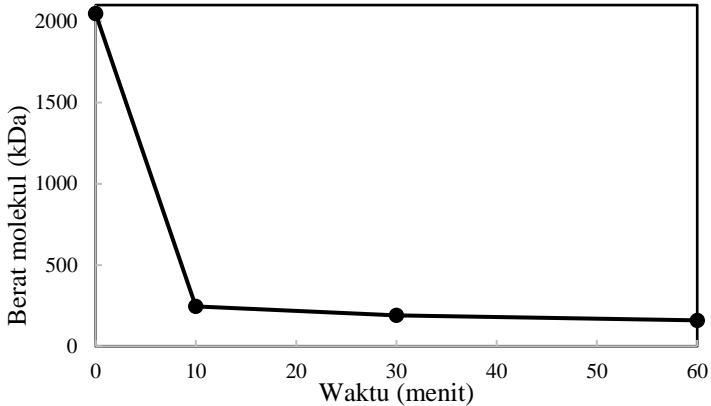
pada permukaan tersebut, yang semakin terlihat jelas dengan meningkatnya waktu proses.

Tabel IV.4 Profil kenaikan suhu selama proses sonikasi

Sampel	Suhu Awal (°C)	Suhu Akhir (°C)
40 % 10 menit	35	48
40 % 30 menit	35	50
40 % 60 menit	35	50

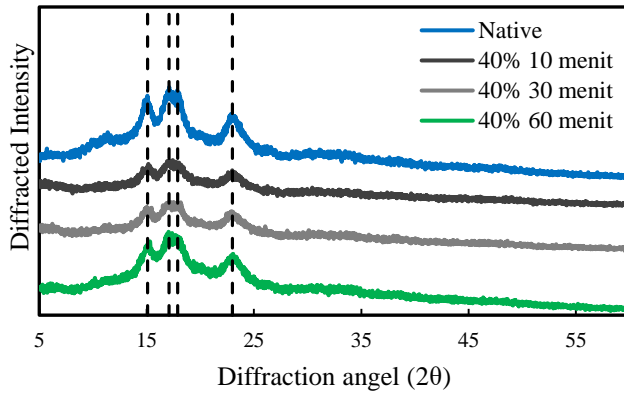
Meskipun granula pati tidak semuanya pecah, terjadinya kenaikan suhu selama proses sonikasi (**Tabel IV.4**) dapat menyebabkan tekanan uap di dalam gelembung yang terbentuk meningkat sehingga menimbulkan ledakan kavitasi. Ledakan kavitasi tersebut akan mengenai permukaan granula dan merusak permukaan granula pati hingga mengalami pembengkakan. Pada umumnya peningkatan suhu reaksi akan mengakibatkan meningkatkan kecepatan pembentukan radikal, yang akan semakin banyak terbentuk dengan waktu sonikasi yang lebih panjang. **Gambar IV.7** (d) menunjukkan adanya disorganisasi granula yang lebih tinggi yang diakibatkan adanya interaksi ion radikal dari air dengan atom hidrogen bebas pada amilosa dan amilopektin (Monroy dkk., 2018). Terjadinya interaksi antara ion radikal dari hasil hidrolisis air dengan atom hidrogen pada pati akan menyebabkan semakin renggangnya ikatan molekul dalam granula pati. Hal ini menyebabkan terputusnya ikatan molekul granula pati sehingga

terbentuk rantai amilosa dan amilopektin yang lebih pendek.



Gambar IV.8 Berat molekul sampel pati dengan amplitudo 40% pada berbagai waktu

Pada **Gambar IV.8** Menunjukkan distribusi penurunan berat molekul pati pada berbagai waktu sonikasi. Pada waktu sonikasi selama 10 menit berat molekul pati mengalami penurunan secara signifikan, dari 2046,5 kDa menjadi 244,4 kDa. Dengan semakin lamanya waktu sonikasi berat molekul dari pati semakin menurun walaupun penurunan yang terjadi tidak secara signifikan. Dengan semakin berkurangnya berat molekul dari pati menunjukkan bahwa sonikasi dapat memotong rantai Panjang pati menjadi rantai pendek. Hal ini sesuai dengan **Gambar IV.7** yang menunjukkan semakin lama nya waktu sonikasi, granula akan terpisah dari agregatnya dan menjadi granula yang lebih kecil.



Gambar IV.9 Pola *X-ray Diffraction* pada berbagai waktu sonikasi

Gambar IV.9 menunjukkan hasil analisa *X-ray Diffraction* dari pati asli dan sampel yang telah dilakukan proses sonikasi pada waktu yang berbeda. Pati asli memiliki pola intensitas peak berada disekitar $2\theta = 15,068^\circ, 16,990^\circ, 17,893^\circ, 22,956^\circ$ menunjukkan bahwa pati singkong asli memiliki pola kristalinitas tipe-A (Che, dkk 2007). Begitu juga dengan sampel pati yang telah dilakukan proses sonikasi mengalami perubahan pola intensitas peak pada sudut 2θ disekitar sudut yang terjadi pada pati asli seperti ditunjukkan pada **Tabel IV.5**.

Tabel IV.5 Perubahan puncak pada pati sebelum dan setelah proses sonikasi

Sampel	2θ	Kristalinitas (%)
Native	15,052; 16,957; 17,859; 22,923	32,39
Sonikasi 40 %		
10 menit	15,202; 17,141;	27,42

	17,877; 22,939	
30 menit	14,952; 17,208; 17,559; 23,057	23,16
60 menit	15,135; 17,073; 17,943; 23,006	26,94

Peluluhan daerah kristalin yang terjadi menyebabkan persen kristalinitas dari pati menurun. Hal ini terjadi karena struktur kristalin pada pati dapat berubah dengan adanya treatment isothermal dan suhu (Xia, dkk 2017). Persen kristalinitas dapat dihitung dengan perbandingan antara daerah kristalin dengan luasan total yang dihitung dengan software OriginPro. Pada **Tabel IV.5** menunjukkan besarnya persen kristalinitas dari sampel. Secara umum, dengan semakin meningkatnya waktu sonikasi maka derajat kristalinitas semakin menurun. Hal ini sesuai dengan hasil pada analisa ubbelohde yang menunjukkan penurunan berat molekul rata-rata pati. Secara umum, sampel yang memiliki berat molekul rata-rata rendah akan memiliki persen kristalinitas yang rendah. Namun pada sampel 60 menit terjadi kenaikan puncak pada pola difractogram XRD. Hal itu mungkin disebabkan oleh, tidak adanya perubahan yang jelas dalam pola difraksi sinar-X setelah homogenisasi. Ini menandakan struktur kristal granula pati *resistant* terhadap homogenisasi tekanan tinggi, pembengkakan radial terjadi terutama di dalam wilayah amorf. (Che dkk., 2007). Hasil yang menunjukkan bahwa persen kristalinitas pati meningkat dengan penurunan berat molekul, dapat dianggap sebagai pembentukan kristalin yang berasal dari rantai pendek amilosa yang dihasilkan

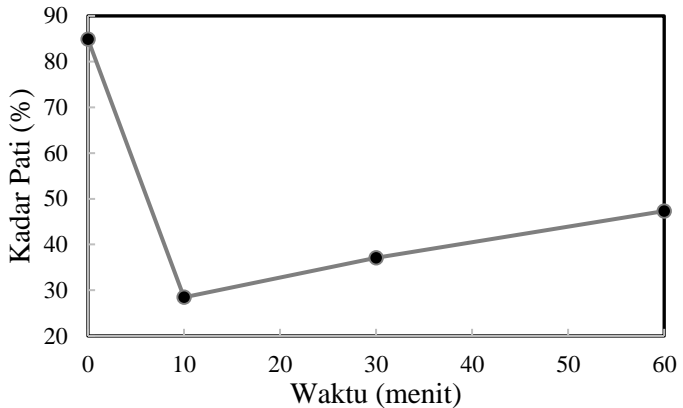
dengan waktu hidrolisis yang meningkat. (Xia dkk., 2017).

Tabel IV.6 Termal karakteristik pati singkong asli dan setelah sonikasi

Sampel	T_o (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
Native Starch	33.03	77.56	111.18	-371.94
S40% (10m)	45.89	73.82	85.43	-628.75
S40% (30m)	31.87	73.73	75.37	-321.55

T_o : Onset Temperature, T_p : Peak Temperature, T_c : Conclusion of Gelatinization Temperature, ΔH : enthalpy

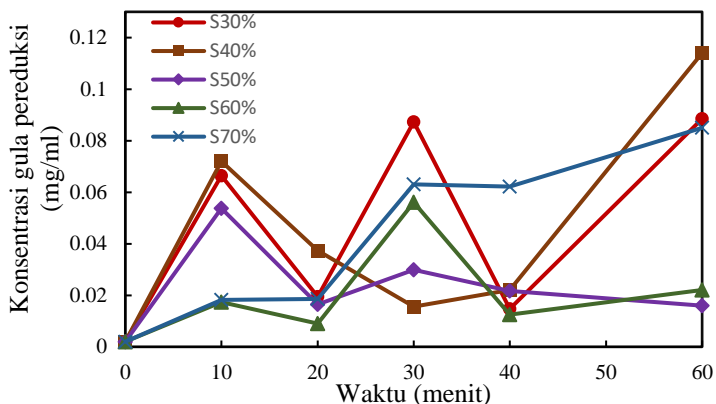
Didukung dengan adanya hasil Analisa *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) yang berkaitan dengan suhu gelatinasi yang akan mempengaruhi reaksi hidrolisis pati dengan air. Dari hasil Analisa DSC membuktikan bahwa suspensi pati singkong mengalami transisi endotermik yang terkait dengan gelatinasi dalam kisaran suhu dari 33,03 hingga 118,18 °C (**Tabel IV.6**). Dibandingkan dengan pati asli, pati setelah proses sonikasi menunjukkan nilai T_o, T_p, dan T_c yang lebih rendah. Selain itu perubahan juga terjadi pada nilai ΔH yang fluktuatif namun cenderung turun dengan semakin lamanya waktu proses sonikasi. Penurunan yang terjadi pada T_o atau bahkan T_p menunjukkan bahwa ada kristal amilopektin baru yang kurang stabil terbentuk selama proses sonikasi.



Gambar IV.10 Kadar pati setelah proses sonikasi pada berbagai waktu

Terpotong nya rantai panjang pada pati menunjukkan pati telah larut dalam air, dibuktikan dengan penurunan berat molekul rata-rata pati. Kemudian, dilakukan pula uji dengan metode spektrofotometri UV-Vis menggunakan reagen anthrone untuk mengetahui kadar pati yang ada dalam sampel. Didapatkan pada pati asli mengandung pati sebesar 84,9%. Sedangkan pada sampel setelah sonikasi pada umumnya akan mengalami penurunan kadar pati yang tersisa pada sampel. Namun, pada percobaan ini didapatkan kadar pati cenderung naik dengan semakin lamanya waktu proses sonikasi seperti pada **Gambar IV.10**.

Produk liquida yang terbentuk juga dianalisa dengan metode spektrofotometer UV-Vis dengan reagen DNS untuk mengetahui konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan dari pati dengan proses sonikasi.



Gambar IV.11 Konsentrasi gula pereduksi dengan proses sonikasi pada berbagai waktu

Konsentrasi gula pereduksi yang terbentuk dari proses sonikasi menunjukkan hasil yang fluktuatif (**Gambar IV.11**). Namun, cenderung mengalami kenaikan dengan semakin lamanya waktu proses sonikasi. Alasan untuk penurunan hasil gula mungkin dikarenakan, pada awalnya pati dihidrolisis menjadi oligosakarida (termasuk disakarida dan trisakarida), kemudian dihidrolisis lebih lanjut menjadi monosakarida. Reaksi hidrolisis pada pati terjadi pada daerah amorf terlebih dahulu, karena strukturnya yang mudah ditembus oleh air. Dari penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Sari, dkk menyebutkan bahwa proses sonikasi dengan suhu rendah sudah mampu melarutkan struktur molekul amorf. Ketika suhu sonikasi mengalami kenaikan maka molekul amorf telah terlarut semua, hal ini yang memungkinkan di beberapa titik konsentrasi gula pereduksi mengalami penurunan. Ketika

struktur amorf sudah habis terhidrolisis, ion radikal akan mulai menyerang struktur kristalin untuk dihidrolisa menjadi bentuk oligomer. Sehingga kenaikan konsentrasi gula pereduksi pada waktu operasi yang lebih lama berasal dari rantai amilopektin yang berhasil dihidrolisis oleh air.

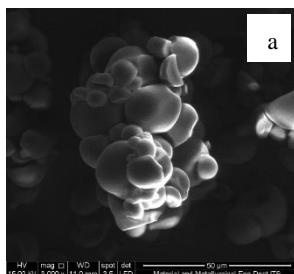
Dari uraian diatas dapat disimpulkan bahwa proses sonikasi dapat digunakan sebagai proses *pre-treatment* dalam degradasi pati singkong menggunakan metode hidrotermal. Karena, dengan adanya energi yang dihasilkan oleh gelombang bunyi ultrasonik dapat merusak struktur kristalin granula pati sehingga memotong ikatan molekul dalam pati dan menghasilkan gula pereduksi. Dalam penelitian ini kondisi optimal yang dapat digunakan sebagai kondisi operasi sonikasi untuk *pre-treatment* adalah proses sonikasi dengan amplitudo 70%. Hal ini dikarenakan energi yang dihasilkan pada amplitudo 70% cenderung memiliki kemampuan penghancuran yang stabil, sehingga hasil gula pereduksi yang dihasilkan pun cenderung meningkat stabil. Terpotongnya ikatan molekul dalam pati juga didukung dengan hasil Analisa berat molekul rata-rata pati yang mengalami penurunan dengan adanya proses sonikasi. Semakin menurunnya berat molekul rata-rata juga didukung dengan semakin berkurangnya persen kristalinitas pada pati, yang diakibatkan oleh adanya kenaikan suhu selama proses sonikasi berlangsung. Efek penambahan amplitudo lebih menunjukkan hasil yang signifikan jika dibandingkan dengan efek penambahan waktu pada saat proses *pre-treatment* sonikasi. Oleh

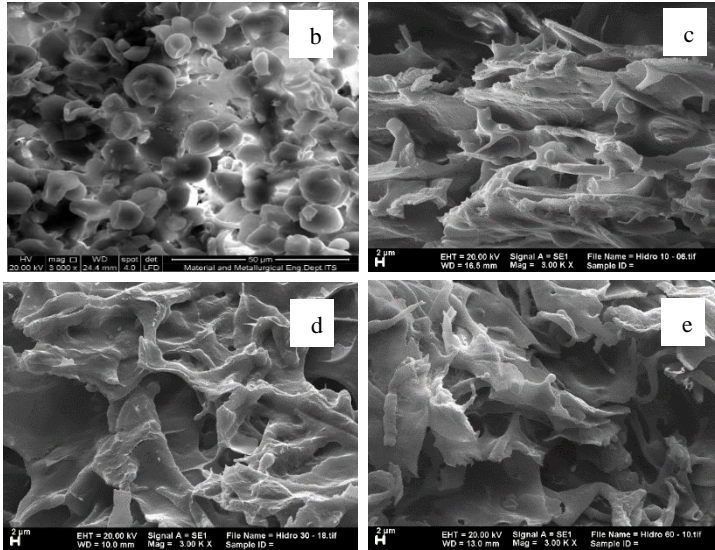
karena itu dipilih waktu 30 menit sebagai *pre-treatment* untuk mengurangi kemungkinan terjadinya degradasi lanjut. Hal ini dikarenakan pada kondisi tersebut morfologi dari sampel menunjukkan tingkat kehancuran yang relative tinggi seperti yang terlihat pada **Gambar IV.1 (d)**.

IV.3 Metode Kombinasi Sonikasi-Hidrotermal untuk Menghasilkan Gula Pereduksi

Pada penelitian ini dilakukan proses degradasi pati singkong dengan menggunakan metode kombinasi sonikasi dan hidrotermal. Proses sonikasi sebagai *pre-treatment* dilakukan pada kondisi operasi amplitudo 70% dengan waktu 30 menit. Kemudian sampel hasil proses sonikasi dilanjutkan ke proses hidrotermal pada kondisi operasi tekanan 100 bar dan berbagai waktu (10-60 menit).

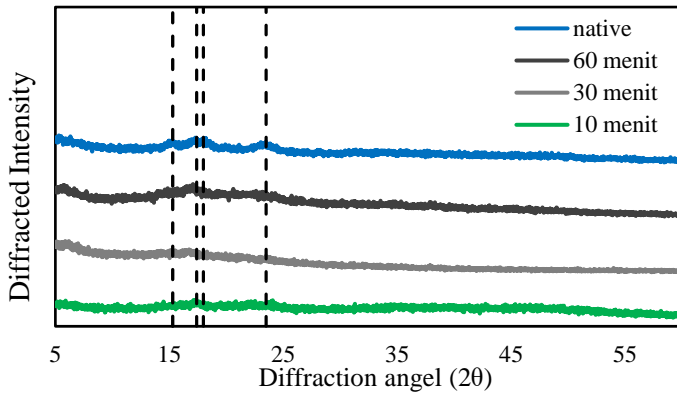
Dengan adanya proses sonikasi sebagai *pre-treatment* mampu merenggangkan ikatan didalam pati sehingga ion radikal yang terbentuk mampu memutuskan ikatan glikosidik pada pati. Hal ini akan menyebabkan rusaknya struktur dan morfologi pati. Untuk mengetahui perubahan struktur dan morfologi dari pati dilakukan Analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM).





Gambar IV.12 Hasil analisa SEM pati pada: (a) sebelum proses sonikasi (b) sonikasi (Amplitudo 70%; 30 menit), dan proses hidrotermal (100 bar dan 100°C): (c) 10 menit, (d) 30 menit, (e) 60 menit dengan perbesaran 3000x

Pada **Gambar IV.12** tampak bahwa perubahan struktur permukaan pati dengan adanya *pre-treatment* sonikasi. Semakin lama waktu proses hidrotermal menunjukkan bahwa permukaan granula pati semakin hancur. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu, semakin banyak ion radikal yang bereaksi dengan molekul bebas dari pati. Sehingga semakin banyak ikatan glikosidik pati yang terpotong menjadi gula pereduksi.



Gambar IV.13 Kristalinitas pati setelah proses sonikasi dan hidrotermal

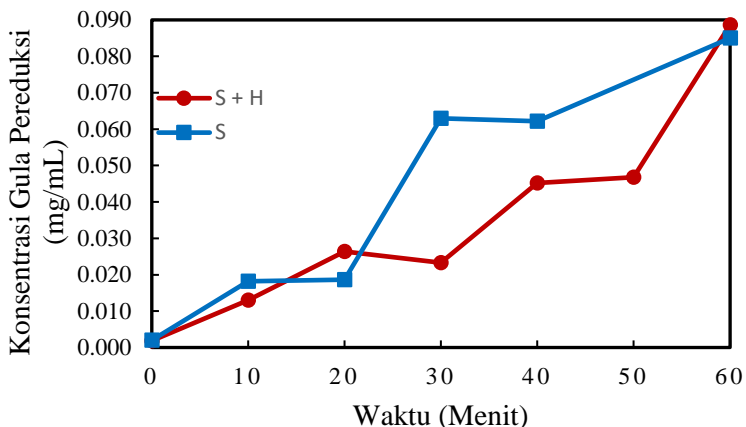
Terpotongnya rantai panjang polimer pati menjadi rantai yang lebih pendek didukung dengan persen kristalinitas yang semakin menurun. Penurunan puncak kristalin ini menunjukkan bahwa semakin banyaknya struktur kristalin yang hancur karena terdegradasi menjadi struktur amorf. Hal ini dapat dilihat pada **Gambar IV.13**.

Tabel IV.7 Perubahan puncak pada pati sebelum dan setelah proses sonikasi

Sampel	2θ	Kristalinitas (%)
Native	15,353°, 17,408°, 18,077°, 23,023°	18,38
10 menit	17,308°, 22,171°, 22,438°	9,25
30 menit	14,299°, 16,773°, 16,890°, 17,241°	1,76
60 menit	20,370°, 19,336°	2,2

Pada **Tabel IV.7** menunjukkan besarnya persen kristalinitas dari sampel.

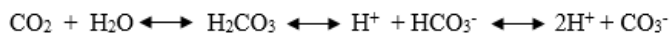
Pada **Tabel IV.7**, menunjukkan dengan adanya proses hidrotermal maka derajat kristalinitas pati cenderung menurun, dari 18,38% menjadi 1,76%. Namun pada hidrotermal selama 60 menit, terjadi kenaikan persen kristalinitas yang tidak terlalu signifikan.



Gambar IV.14 Konsentrasi Gula Pereduksi yang dihasilkan dari Proses Sonikasi dan Hidrotermal

Proses degradasi dengan menggunakan metode kombinasi sonikasi dan hidrotermal dapat menghasilkan konsentrasi gula pereduksi yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan degradasi dengan menggunakan metode sonikasi saja. Ketika pati dari hasil *pre-treatment* sonikasi dilanjutkan ke proses hidrotermal, terjadi peningkatan konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan dari 0,063 mg/mL menjadi 0,089 mg/mL. Pada **Gambar IV.14** menunjukkan konsentrasi gula pereduksi cenderung meningkat seiring bertambahnya waktu hidrotermal. Konsentrasi gula pereduksi tertinggi didapat pada waktu 60 menit. Sedangkan apabila dibandingkan dari gula

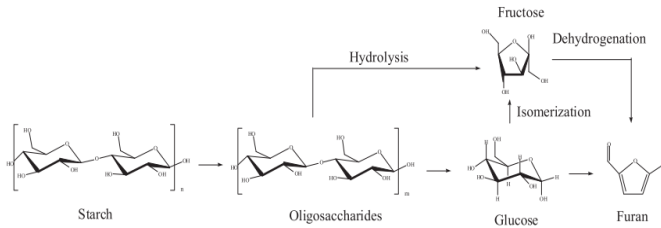
pereduksi yang dihasilkan pada proses sonikasi dan proses kombinasi sonikasi hidrotermal memberikan hasil yang berbeda. Proses kombinasi sonikasi hidrotermal menghasilkan gula pereduksi yang lebih rendah daripada proses sonikasi seiring dengan meningkatnya waktu sonikasi. Hal ini disebabkan oleh penggunaan air subkritis sebagai media reaksi hidrolisis. Air subkritis merupakan pelarut alternatif yang menjanjikan yang dapat berfungsi menjadi pelarut, reaktan dan katalis pada waktu yang sama. (Chareonlimkun dkk., 2010). Perubahan sifat fisik dan kimia yang terjadi pada air dalam kondisi ini akan menurunkan energi aktivasi dan menaikkan laju reaksi kimia dengan semakin meningkatnya tekanan. Ion H^+ dan OH^- yang dihasilkan lebih banyak, sehingga memungkinkan untuk terjadinya degradasi.



Gambar IV.15 Mekanisme degradasi pati singkong menjadi produk turunannya

Penggunaan gas CO_2 superkritis pada proses hidrotermal akan menimbulkan adanya reaksi yang menghasilkan asam karbonat kemudian akan berlanjut membentuk bikarbonat yang berfungsi menjadi katalis pada hidrolisa pati. Dalam kondisi subkritis asam lemah akan berubah menjadi asam kuat karena disosiasinya endotermik.

Terpotongnya rantai panjang pada pati ditunjukkan dengan hasil dari morfologi pati yang menunjukkan granula pati sudah hancur menjadi lembaran-lembaran.



Gambar IV.16 Reaksi pembentukan asam karbonat pada proses hidrotermal

Sehingga besarnya energi yang dihasilkan dari proses hidrotermal dapat menyebabkan adanya degradasi lebih lanjut dari gula pereduksi menjadi senyawa dengan berat molekul lebih rendah seperti furfural, Hidroksil Metyl Fulfural (HMF), dan senyawa lainnya. (Hermiati dkk., 2011)

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang dilakukan, dapat disimpulkan sebagai berikut.

1. Proses sonikasi dapat digunakan dalam pelarutan pati dalam air dan memotong ikatan glikosidik dalam pati ditunjukkan dengan perubahan granula pati yang semakin hancur, penurunan derajat kristalinitas pati dari 32,39% menjadi 18,38% dan turunnya berat molekul pati dari $\pm 2046,48$ kDa menjadi 115,19 kDa.
2. Penambahan amplitudo memberikan efek lebih signifikan pada proses pelarutan pati jika dibandingkan dengan waktu ditunjukkan dengan turunnya derajat kristalinitas menjadi 18,38% pada amplitudo 70% waktu 30 menit dan penurunan berat molekul pati menjadi 50,94 kDa pada amplitudo 60% waktu 10 menit.
3. Proses hidrotermal dengan *pre-treatment* sonikasi dapat meningkatkan konsentrasi gula pereduksi seiring dengan meningkatnya waktu hidrotermal. Konsentrasi gula pereduksi tertinggi didapat pada waktu 60 menit sebanyak 0,089 mg/mL. Namun, gula pereduksi yang dihasilkan melalui proses hidrotermal dengan perlakuan awal sonikasi jauh lebih rendah daripada proses sonikasi.

V.2 Saran

Adapun saran untuk kelanjutan penelitian ini ke depannya adalah sebagai berikut :

1. Perlu dilakukan proses hidrotermal pada pati singkong tanpa *pre-treatment* sebagai pembanding hasil yang diperoleh.

2. Perlu dilakukan analisa LC-MS untuk menunjukkan produk degradasi lebih lanjut dari gula pereduksi.
3. Perlu dilakukan analisa amilosa untuk mengetahui kandungan amilosa yang tersisa setelah proses.
4. Mencari persamaan lain atau menggunakan metode lain untuk mengukur berat molekul.

DAFTAR PUSTAKA

- Alonso-Gomez, L., Niño-López, A. M., Romero-Garzón, A. M., Pineda-Gomez, P., del Real-Lopez, A., & Rodriguez-Garcia, M. E. (2016). “*Physicochemical transformation of cassava starch during fermentation for production of sour starch in Colombia*”. *Starch/Staerke*, 68(11–12), 1139–1147
- Ayoola, A., Adeeyo, O., Efeovbokhan, V., & Olasimbo, D. A. 2013. “*Optimum Hydrolysis Conditions of Cassava Starch for Glucose Production*”. *International Journal of Advanced Research in IT and Engineering*, 2(1), 93–101.
- Badan Pusat Statistik (BPS), 2015. “Statistik produksi Tanaman Pangan 2015”. Badan Pusat Statistik, Jakarta
- Basedow, A. M., & Ebert, K. H. (1977). “*Ultrasonic degradation of polymers in solution*”. *Physical Chemistry*, 83–148
- Budiarti, G. I., Sumardiono, S., & Kusmiyati. 2016. “Studi Konversi Pati Ubi Kayu (Cassava Starch) menjadi Glukosa secara Enzimatik”. *Chemica*, 3(1), 7–16
- Chareonlimkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A., & Laosiripojana, N. (2010). “*Reactions of C 5 and C 6 -sugars , cellulose , and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts*”. *Fuel*, 89(10), 2873–2880
- Che, L., Li, D., Wang, L., Özkan, N., & Dong, X. (2007). “*International Journal of Food Properties Effect of High-Pressure Homogenization on the Structure of Cassava Starch*”, (November 2014), 37–41
- Cheetham, N. W. H., & Tao, L. (1998). “*Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: An X-ray powder diffraction study*”. *Carbohydrate Polymers*, 36(4), 277–284
- Conn, Eric E. dan P.K. Stumpf. 1976. “*Outlines of Biochemistry : Fouth Edition*”. New York: John Wiley & Sons, Inc
- Devine, J. (1993). “*Applications of ultrasound*”. *Technical Textiles International*, (April), 14–17

- Gaewchingduang, S., & Pengthemkeerati, P. 2010. “*Enhancing Efficiency For Reducing Sugar From Cassava Bagasse By Pretreatment*”. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 46(10), 727–730.
- Herceg, I. L., Jambrak, A. R., Šubarić, D., Brnčić, M., Brnčić, S. R., Badanjak, M., Herceg, Z. (2010). “*Texture and pasting properties of ultrasonically treated corn starch*”. *Czech Journal of Food Sciences*, 28(2), 83–93
- Hermiaty et al. 2011. “*Hydrolysis of Carbohydrates in Cassava Pulp and Tapioca Flour Under Microwave Irradiation*” R&D Unit Biomaterials, Indonesian Institute of Science (LIPI). Cibinong, Bogor Indonesia.
- Hillocks, R.J, dkk. 2002. “*Cassava: Biology, Production and Utilization*”, Biddles Ltd, Guildford and King’s Lynn: UK
- Hull, Peter. 2010. “*Glucose Syrups: Technology and Application*”. Singapore: John Wiley Sons, Ltd. ISBN: 978-1-405-17556-2
- Knez, Z. 2017. “*Enzymatic Reactions in Sub-Critical and Supercritical Fluids*”. *The Journal of Supercritical Fluids*, November.
- Kruse, A., & Dahmen, N. 2015. “*Water - A magic solvent for biomass conversion*”. *Journal of Supercritical Fluids*, 96, 36–45.
- Kruse, A., & Gawlik, A. 2003. “*Biomass Conversion in Water at 330–410°C and 30–50 Mpa. Identification of Key Compounds For Indicating Different Chemical Reaction Pathways*”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 267–279.
- Li, F., Liu, L., An, Y., He, W., Themelis, N. J., & Li, G. 2016. “*Hydrothermal Liquefaction of Three Kinds of Starches Into Reducing Sugars*”. *Journal of Cleaner Production*, 112, 1049–1054.
- Luo, Z., Fu, X., He, X., Luo, F., Gao, Q., & Yu, S. 2008. “*Effect of Ultrasonic Treatment on The Physicochemical Properties of*

- Maize Starches Differing in Amylose Content*". *Starch/Staerke*, 60(11), 646–653
- Manchun, S., Nunthanid, J., Limmatvapirat, S., & Sriamornsak, P. (2012). "Effect of Ultrasonic Treatment on Physical Properties of Tapioca Starch". *Advanced Materials Research*, 506, 294–297
- Maris, H., & Balibar, S. (2000). "Negative pressures and cavitation in liquid helium". *Physics Today*, 53(2), 29–34
- Mason, T.J. & Peters, D. 2002. "Practical Sonochemistry: Use and Application of Ultrasound", 2nd Edition, Woodhead Publishing:Inggris.
- Mastuti, E., K, A. A., & Purwanti. 2013. "Hidrolisa Pati Dari Kulit Singkong (Variabel Ratio Bahan Dan Konsentrasi Asam)". *Ekuilibrum*, 12(1), 5–10.
- Morgan, N. K., & Choct, M. 2016. "Cassava: Nutrient Composition and Nutritive Value in Poultry Diets". *Animal Nutrition*, 2(4), 253–261.
- Nagamori, M., & Funazukuri, T. 2004. "Glucose Production by Hydrolysis of Starch Under Hydrothermal Conditions". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(3), 229–233.
- Nitayavardhana, S., Rakshit, S. K., Grewell, D., Van Leeuwen, J., & Khanal, S. K. 2008. "Ultrasound Pretreatment Of Cassava Chip Slurry To Enhance Sugar Release For Subsequent Ethanol Production". *Biotechnology and Bioengineering*, 101(3), 487–496.
- Pace, Colleen. 2012. "Cassava: Farming, Uses, and Economic Impact". New York: Nova Science Publishers
- Price, G. J., & Smith, P. F. (1993). "Ultrasonic Degradation of Polymer-Solutions .2. the Effect of Temperature, Ultrasound Intensity and Dissolved-Gases on Polystyrene in Toluene". *Polymer*, 34(19), 4111–4117
- Puspasari dan Asmara. 2017. "Produksi Gula Pereduksi dari Degradasi Singkong Melalui Proses Pengadukan / Sonikasi

- dan Hidrotermal*". Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya
- Rattanachomsri et al. 2009. "*Simultaneous Non – Thermal Saccharification Of Cassava Pulp By Multi – Enzyme Activity and Ethanol Fermentation By Candida Tropicalis*", Pathumtani: National center for Genetic Engineering and Biotechnology
- Robyt JF. 1995. "*Essentials of Carbohydrate Chemistry*". Springer, Berlin Heidelberg New York, p 328
- Sari dan Adyaksa. 2017. "*Produksi Gula Pereduksi dari Degradasi Pati Singkong Melalui Proses Sonikasi dan Hidrotermal*". Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya
- Simanjuntak, W., Satria, H., & Utami, N. 2014. "*Production of Reducing Sugar From Cassava Solid Waste by Simultaneous Ultrasonication and Acid Hydrolysis*". *Indonesian Journal of Chemistry*, 14(3), 233–238
- Singh, M., & Adedeji, A. A. (2017). "*Characterization of hydrothermal and acid modified proso millet starch*". *LWT - Food Science and Technology*, 79, 21–26
- Srichuwong, S., Sunarti, T. C., Mishima, T., Isono, N., & Hisamatsu, M. 2005. "*Starches From Different Botanical Sources I: Contribution of Amylopectin Fine Structure To Thermal Properties and Enzyme Digestibility*". *Carbohydrate Polymers*, 60(4), 529–538.
- Suslick, K. S. 1989. "*The Chemical Effects of Ultrasound*". *Scientific American*, 260(2), 80–86.
- Suslick, K. S. 1994 "*Sonochemistry of Transition Metal compounds. In Encyclopedia of Inorganic Chemistry*". (ed. R. B. King), vol. 7, pp. 3890-3905. New York: John Wiley.
- Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. 2011. "*Hydrothermal Liquefaction of Biomass: A Review of Subcritical Water Technologies*". *Energy*, 36(5), 2328–2342.
- Tsao, C. T., Chang, C. H., Lin, Y. Y., Wu, M. F., Han, J. L., & Hsieh, K. H. (2011). "*Kinetic study of acid depolymerization of chitosan and effects of low molecular weight chitosan on*

- erythrocyte rouleaux formation*". *Carbohydrate Research*, 346(1), 94–102
- Xia, H., Li, B. Z., & Gao, Q. (2017). "Effect of molecular weight of starch on the properties of cassava starch microspheres prepared in aqueous two-phase system". *Carbohydrate Polymers*, 177(August), 334–340
- Yusuf G. Adewuyi. (2001). "Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications". *Ind. Eng. Chem. Res.* (40), 4681–4715

APPENDIKS

I Metode DNS (untuk Gula Pereduksi)

1. Pembuatan reagen DNS:

- Membuat larutan DNS dengan menambahkan 1 g DNS dalam 50 mL aquadest.
- Membuat larutan NaOH dengan menambahkan 1.6 g DNS dalam 15 mL aquadest.
- Mencampur larutan DNS dan larutan NaOH hingga homogen dengan memanaskan dalam *waterbath* pada suhu 45°C
- Menambahkan 30 g potassium sodium tartrate dan menambahkan aquadest hingga 100 mL.

2. Proses pengenceran larutan standar glukosa:

- Membuat larutan induk konsentrasi 1 mg/mL dengan menimbang glukosa sebanyak 50 mg kemudian menambahkan air hingga 50 mL.
- Melakukan pengenceran dengan konsentrasi 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.30; 0.35; 0.40; 0.45; 0.50 mg/mL dalam 10 mL.

Missal, membuat konsentrasi 0.10 mg/mL

$$M1 \times V1 = M2 \times V2$$

$$1 \text{ mg/mL} \times V1 = 0.10 \text{ mg/mL} \times 10 \text{ mL}$$

$$V1 = 1 \text{ mL}$$

Jadi, larutan 0.1 mg/mL dibuat dengan mengambil larutan induk sebanyak 1 mL dan menambahkan aquadest hingga 10 mL.

- Melakukan pengenceran konsentrasi lainnya dengan cara yang sama.

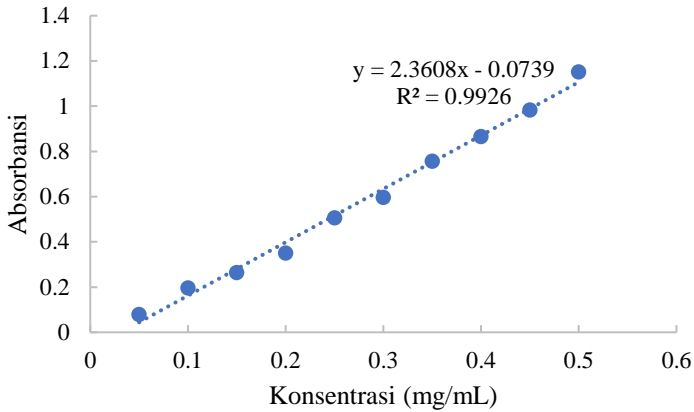
3. Membuat kurva kalibrasi:

- Menyiapkan larutan standar glukosa dengan konsentrasi 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.30; 0.35; 0.40; 0.45; 0.50 mg/mL.

- b. Mengambil larutan standart sebanyak 1 mL dan memasukkan ke dalam tabung reaksi.
- c. Mengambil 0.2 mL larutan sampel dan diencerkan hingga 1 mL dalam tabung reaksi.
- d. Menambahkan 3 ml reagen DNS ke dalam larutan standart dan larutan sampel.
- e. Memanaskan pada suhu 100°C selama 10 menit, kemudian mendinginkan dalam air es secara mendadak untuk menghentikan reaksi.
- f. Membiarkan larutan pada suhu kamar selama 5-10 menit.
- g. Menambah 2 mL aquadest.
- h. Membaca absorbansi pada panjang gelombang 504 nm untuk masing-masing larutan standart dan sampel.
- i. Membuat kurva kalibrasi konsentrasi vs absorbansi sehingga didapatkan persamaan garis linier.
- j. Persamaan garis linier tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi gula pereduksi pada sampel.

Tabel A.1 Nilai Absorbansi pada Berbagai Konsentrasi

Konsentrasi (mg/ml)	Absorbansi
0.05	0.079
0.1	0.197
0.15	0.264
0.2	0.351
0.25	0.501
0.3	0.597
0.35	0.757
0.4	0.866
0.45	0.983
0.5	1.152



Gambar A.1 Kurva kalibrasi standar glukosa untuk metode DNS

Tabel A.2 Hasil perhitungan konsentrasi gula pereduksi untuk proses sonikasi

Sampel		Absorbansi	Konsentrasi (mg/mL)
Amplitudo	Waktu (menit)		
30%	10	0,083	0,066
	30	0,132	0,087
	60	0,135	0,088
40%	10	0,95	0,072
	30	0,129	0,086
	60	0,196	0,114

Contoh perhitungan

Persamaan garis linier:

$$y = 2,3608x - 0,0739$$

Absorbansi pada amplitude 30% pada 10 menit = 0,083,
maka:

$$0,083 = 2.3608x - 0.0739$$

$$0,083 + 0.0739 = 2.3608x$$

$$x = 0,066 \text{ mg/mL}$$

maka konsentrasi gula pereduksi adalah 0,066 mg/mL

Tabel A.3 Hasil perhitungan konsentrasi gula pereduksi untuk proses sonikasi

Sampel		Absorbansi	Konsentrasi (mg/mL)
Amplitudo (%)	Waktu (menit)		
30	10	0,083	0,066
	20	0,049	0,019
	30	0,132	0,087
	40	0,038	0,015
	60	0,135	0,088
40	10	0,95	0,072
	20	0,09	0,037
	30	0,04	0,016
	40	0,055	0,022
	60	0,196	0,114
50	10	0,053	0,054
	20	0,042	0,016
	30	0,073	0,030
	40	0,054	0,022

	60	0,041	0,016
60	10	0,044	0,017
	20	0,025	0,009
	30	0,133	0,056
	40	0,033	0,013
	60	0,055	0,022
70	10	0,046	0,018
	20	0,047	0,019
	30	0,075	0,063
	40	0,147	0,062
	60	0,126	0,085

Tabel A.4 Hasil perhitungan konsentrasi gula pereduksi untuk proses hidrotermal dengan pretreatment sonikasi

Waktu (menit)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/mL)
0	-0,043	0,002
10	-0,05	0,013
20	-0,019	0,026
30	-0,026	0,023
40	-0,031	0,045
50	0,014	0,047
60	0,061	0,089

II Metode Anthrone (Kadar Pati)

1. Pembuatan reagen Anthrone

- a. Membuat larutan H_2SO_4 95% dengan menambahkan aquadest hingga 100 mL ke dalam 99 mL H_2SO_4 96%.

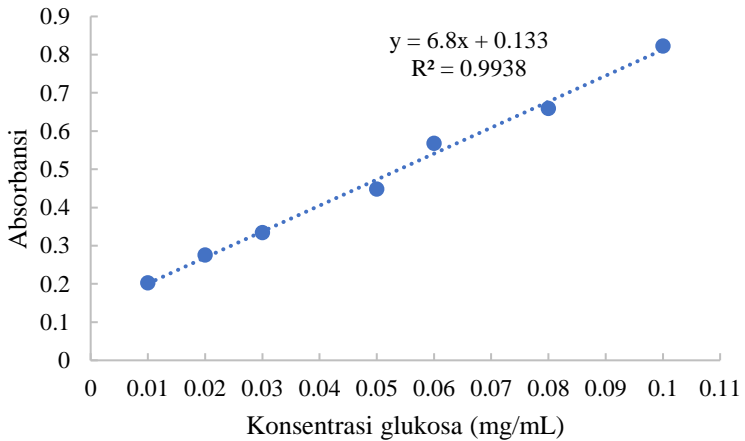
- b. Membuat reagen Anthrone dengan mencampur 200 mg reagen Anthrone ke dalam 100 mL H₂SO₄ 95%.
- 2. Pembuatan Larutan Standar Glukosa**
- a. Membuat larutan induk konsentrasi 1 mg/mL dengan melarutkan 100 mg standar glukosa ke dalam 100 mL aquadest.
 - b. Mengambil 10 mL larutan induk dan menambahkan aquadest hingga 100 mL sehingga konsentrasi larutan menjadi 0,1 mg/mL.
 - c. Menyiapkan larutan standart glukosa dengan konsentrasi 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 mg/mL.
- 3. Pembuatan Kurva Kalibrasi**
- a. Mengambil larutan standar sebanyak 0 (blanko); 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 mL dan menambahkan aquadest hingga 10 mL ke dalam tabung reaksi kemudian mendinginkan larutan dalam air es.
 - b. Menambahkan 4 mL reagen Anthrone dan mengaduk larutan hingga homogen.
 - c. Memanaskan dalam *waterbath* 100°C selama 7,5 menit kemudian memasukkan larutan dalam air es secara mendadak untuk menghentikan reaksi.
 - d. Melakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 430 nm untuk masing-masing konsentrasi.
- 4. Penentuan Kadar Pati**
- a. Menimbang 200 mg sampel dan menambahkan beberapa tetes etanol 80% ke dalam sampel hingga basah, kemudian menambahkan 5 mL aquadest sambil diaduk hingga rata.
 - b. Menambahkan 25 mL etanol panas (80%) ke dalam sampel sambil diaduk hingga rata.
 - c. Melakukan sentrifugasi selama 5 menit kemudian membuang supernatant dan menambahkan 30 mL etanol panas (80%) ke dalam residu yang telah dipisahkan dari supernatannya sambil diaduk rata.

- d. Melakukan sentrifugasi kedua selama 5 menit kemudian membuang supernatant dan menambahkan 30 mL etanol panas (80%) ke dalam residu sehingga diperoleh residu akhir.
- e. Menambahkan aquadest sebanyak 5 mL ke dalam residu akhir kemudian mendinginkan residu tersebut dalam air es.
- f. Menambahkan 6,5 mL *perchloric acid* sambil diaduk hingga rata.
- g. Menambahkan 20 mL aquadest kemudian melakukan sentrifugasi ketiga selama 5 menit untuk memisahkan antara residu dan supernatant.
- h. Memasukkan supernatant ke dalam labu ukur 100 mL.
- i. Mengulang langkah (e-g) untuk residu hasil sentrifugasi ketiga.
- j. Mencampur supernatant hasil sentrifugasi keempat dengan supernatant sebelum (h) ke dalam labu ukur 100 mL.
- k. Melakukan pengenceran pada supernatant tersebut dengan menambahkan aquadest hingga 100 mL.
- l. Menyaring larutan tersebut dan membuang 5 mL larutan pertama.
- m. Mengambil 0,1 mL larutan yang telah disaring dan menambahkan aquadest hingga 1 mL.
- n. Mendinginkan larutan dalam air es kemudian menambahkan 4 mL reagen Anthrone.
- o. Mendinginkan larutan dalam air es dan mengaduknya hingga rata.
- p. Memanaskan larutan dalam *waterbath* pada 100°C selama 7,5 menit.
- q. Mendinginkan larutan secara mendadak untuk menghentikan reaksi.
- r. Membiarkan larutan pada suhu kamar selama 5-10 menit.

- s. Mengukur absorbansi tiap sampel pada panjang gelombang 430 nm.

Tabel A.5 Nilai Absorbansi pada berbagai konsentrasi

Konsentrasi (mg/mL)	Absorbansi
0,01	0,203
0,02	0,276
0,03	0,334
0,05	0,448
0,06	0,568
0,08	0,659
0,10	0,823



Gambar A.2 Kurva Kalibrasi Larutan Standart Glukosa untuk Metode Anthrone

Tabel A.6 Hasil Perhitungan Kadar Pati untuk Proses Sonikasi

Sampel		Absorbansi	Konsentrasi (mg/mL)	Kadar pati (%)
Amplitudo (%)	Waktu (menit)			
0	0	1,416	0,189	84,9
30	30	0,671	0,079	35,6
40	10	0,563	0,063	28,46
	30	0,694	0,083	37,13
	60	0,848	0,105	47,32
50	30	0,703	0,084	37,72
60	10	0,878	0,110	49,3
	30	1,048	0,135	60,55
	60	0,973	0,124	55,59
70	30	0,72	0,086	38,85

Contoh perhitungan :

Persamaan garis linier :

$$y = 6,8x - 0,133$$

Absorbansi pada 0 menit = 1,416, maka

$$1,416 = 6,8x - 0,133$$

$$1,416 + 0,133 = 6,8x$$

$$x = 0,189 \text{ mg/mL}$$

Menghitung kadar pati :

$$\text{Kadar (\%)} = (\text{Konsentrasi} \times 10 \times 100 \times 0,9) / 200$$

$$\begin{aligned} \text{Maka kadar pati pada 0 menit} &= (0,189 \times 10 \times 100 \times 0,9) / 200 \\ &= 84,9\% \end{aligned}$$

III Analisa Ubbelohde (Untuk berat molekul)

1. Pembuatan Larutan KOH 5 N

- Membuat larutan KOH 5 N dengan melarutkan 28,055 gram KOH ke dalam 100 mL aquadest

2. **Pembuatan Larutan KOH 1 N**
 - a. Membuat larutan KOH 1 N dengan menambahkan aquadest hingga 100 mL ke dalam 20 mL KOH 5 N.
3. **Pembuatan Larutan Sampel**
 - a. Membuat larutan sampel dengan melarutkan 0,4 gram sampel ke dalam 40 mL aquadest.
 - b. Mengaduk larutan sampel dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit pada suhu 50°C di dalam *waterbath*.
 - c. Memanaskan larutan sambil diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 20 menit pada suhu 100°C didalam *waterbath*.
 - d. Mendinginkan larutan menggunakan air mengalir selama 2-3 menit.
 - e. Menambahkan larutan KOH 5 N sebanyak 20 mL sambil diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*.
 - f. Memindahkan larutan sampel kedalam labu ukur 100 mL
 - g. Menambahkan 40 ml aquadest kedalam labu ukur yang berisi larutan sampel.
 - h. Menyaring larutan yang telah diencerkan kemudian melakukan pengenceran untuk konsentrasi 0,1 – 0,4 %.
 - i. Mengukur waktu yang didapatkan dengan menggunakan viskometer ubbelohde.
4. **Pembuatan Larutan Sampel**
 1. Menghitung waktu untuk pelarut terlebih dahulu sebagai t_0
 2. Memasukkan data waktu yang diperoleh kemudian mengambil data rata-rata sebagai t :

Tabel A.7 Hasil pengukuran waktu sonikasi 40% selama 10 menit

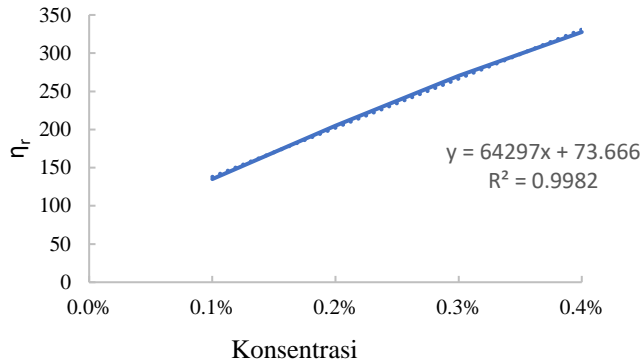
Waktu (detik)	KOH 1 N (t ₀)	C1	C2	C3	C4
		0,1%	0,2%	0,3%	0,4%
Trial 1	183	208	262	334	421
Trial 2	185	209	256	333	426
Trial 3	184	209	260	331	427
Trial 4	183	207	258	333	423
Trial 5	183	209	258	331	424
t_{rata-rata}	184	208	259	332	424

3. Menghitung viskositas relatif dengan rumus :
 $\eta_{rel} = t/t_0$
4. Menghitung viskositas spesifik dengan rumus :
 $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$
5. Menghitung viskositas reduksi dengan rumus :
 $\eta_r = \eta_{sp}/C$

Tabel A.8 Hasil perhitungan viskositas reduksi

C (%)	η_{rel}	η_{sp}	η_r
0,1	1,1351	0,1351	135,08
0,2	1,4096	0,4096	204,79
0,3	1,8105	0,8105	270,15
0,4	2,3105	1,3105	327,61

6. Plot grafik antara viskositas reduksi terhadap konsentrasi kemudian menarik garis linear hingga konsentrasi 0%



Gambar A.3 Grafik viskositas reduksi terhadap konsentrasi

7. Menghitung berat molekul pati singkong dengan persamaan Mark Houwink Sakurada :

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha$$

Dimana pengukuran pada suhu = 25°C, didapatkan konstanta :

$$k = 1,18 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = 0,89$$

$[\eta]$ = viskositas intrinsik larutan

(Cowie, 1960)

Dari persamaan garis $y = 64297x + 73,666$, didapatkan :
intercept = $[\eta] = 73,666$ konsentrasi¹ = 73,666 gram/ml
 sehingga, $73,666 \text{ gram/ml} = 1,18 \times 10^{-5} \times M^{0,89}$

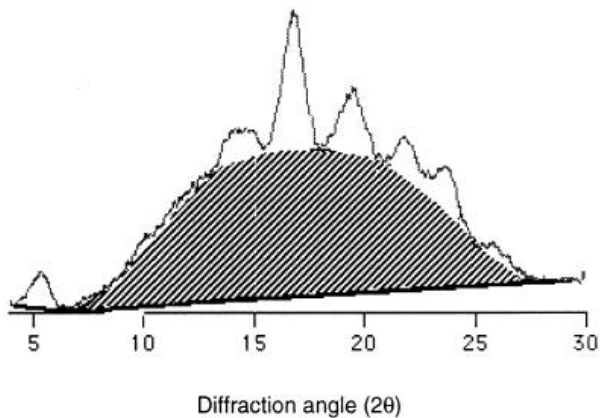
$$M = 244.384,2 \text{ Da}$$

Berdasarkan hasil viskositas intrinsik, didapatkan data sebagai berikut :

Tabel A.9 Perubahan viskositas intrinsik dan berat molekul pada sonikasi

Sampel		Viskositas intrinsik (gram/mL)	Berat molekul (Da)
Amplitudo (%)	Waktu (menit)		
0	0	488,29	2.046.475,5
30	30	48,339	152.226,23
40	10	73,666	244.384,2
	30	58,687	189.297,97
	60	50,381	159.470,19
50	30	41,667	128.828,36
60	10	18,246	50.940,42
	30	56,373	180.932,21
	60	74,346	236.920,33
70	30	37,718	115.192,23

IV Analisa XRD



Gambar A.4 Penentuan Derajat Kristalinitas

Mengitung kristalinitas dengan rumus :

$$\begin{aligned}\text{Kristalinitas} &= (\text{Luas Kristal} / \text{Luas total}) \times 100\% \\ &= 1750,85 / 5405,775 \times 100\% \\ &= 32,39 \%\end{aligned}$$

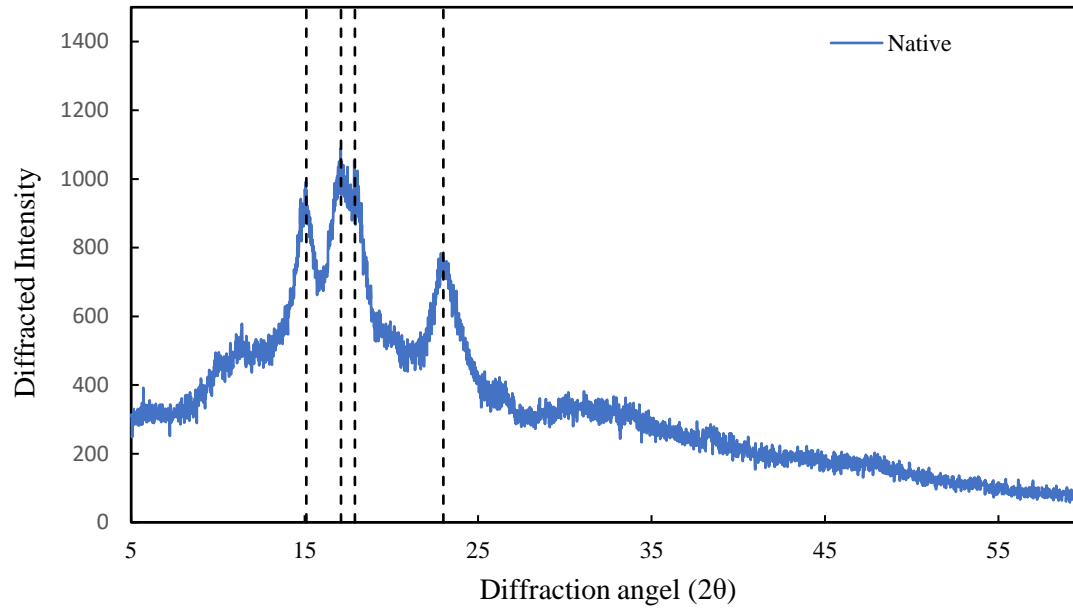
Sehingga persentase kristalinitas dari native pati singkong sebesar 32,39 %. Dengan perhitungan yang sama didapatkan data kristalinitas dari masing masing variabel.

Tabel A.10 Hasil perhitungan XRD untuk Pati yang telah diproses Sonikasi

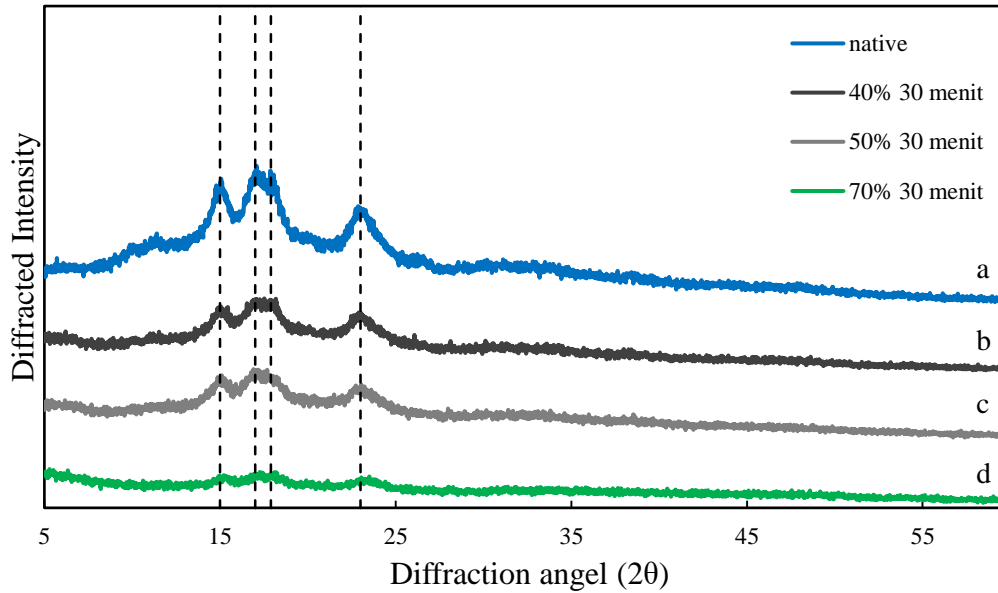
Sampel	Luas kristal	Luas total	% Kristalinitas (%)
Native	1750,85	5405,775	32,39
30% 30 menit	302,633	1576,702	19,19
40% 10 menit	785,391	2863,955	27,42
40% 30 menit	662,21	2858,8	23,16
40% 60 menit	1244,879	4621,541	26,94
50% 30 menit	672,932	2800,845	24,03
60% 30 menit	725,861	3257,459	22,28
70% 30 menit	206,2	1121,768	18,38

Tabel A.11 Hasil perhitungan XRD untuk Pati yang telah diproses hidrotermal

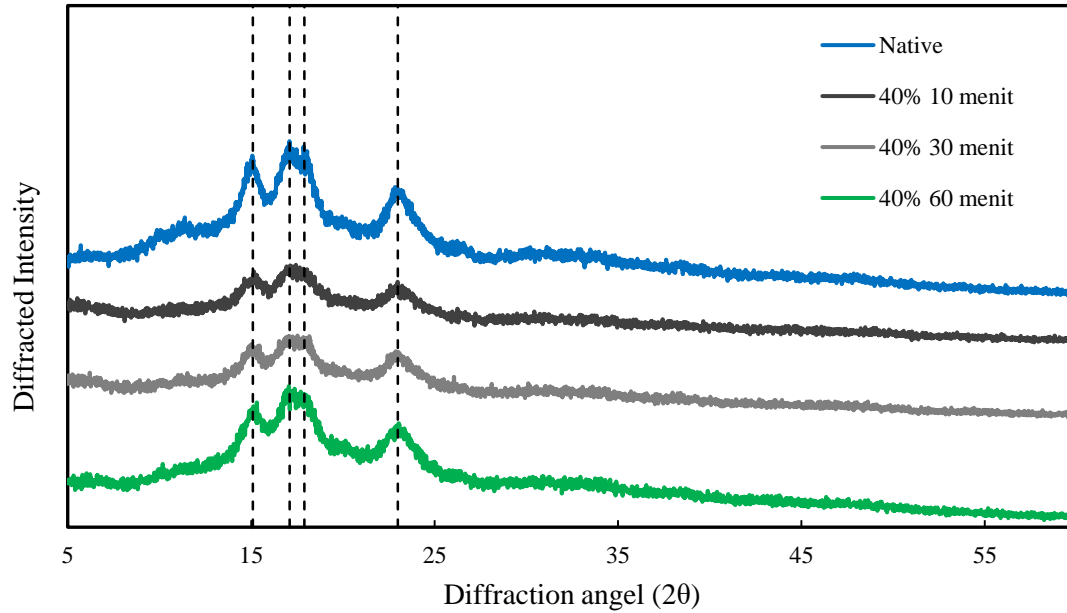
Sampel	Luas kristalin	Luas total	% Kristalinitas (%)
10 menit	54,21555	585,9588	9,25
30 menit	24,7477	1405,787	1,76
60 menit	28,26776	1284,64	2,2



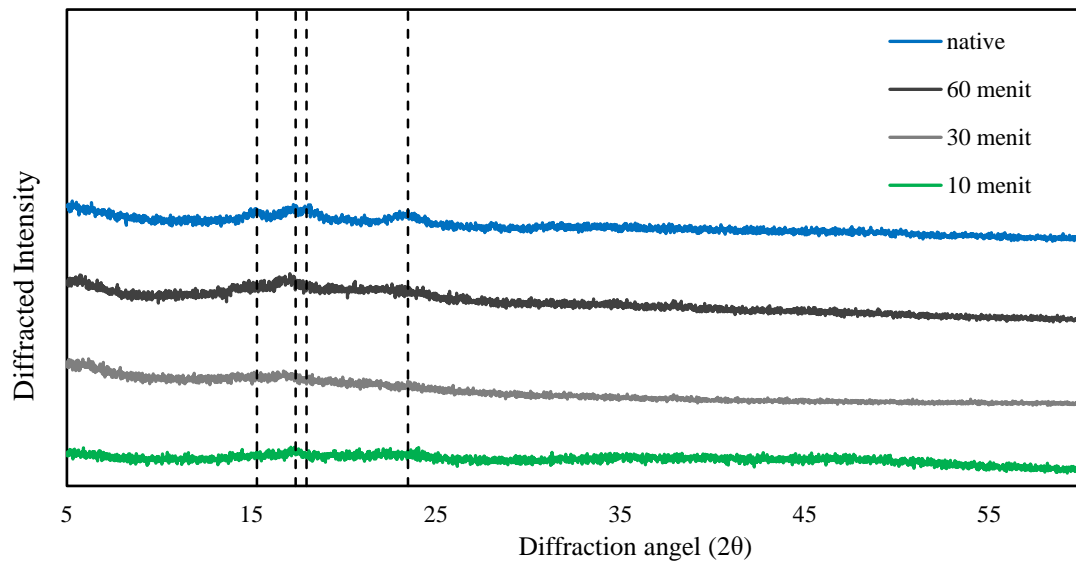
Gambar A.5 Grafik XRD pada pati sebelum sonikasi



Gambar A.6 Grafik XRD pada pati (a) sebelum sonikasi; (b) sonikasi amplitudo 40% 30 menit; (c) sonikasi amplitudo 50% 30 menit ; (d) sonikasi amplitudo 70% 30 menit



Gambar A.7 Pola *X-ray Diffraction* pada berbagai waktu sonikasi



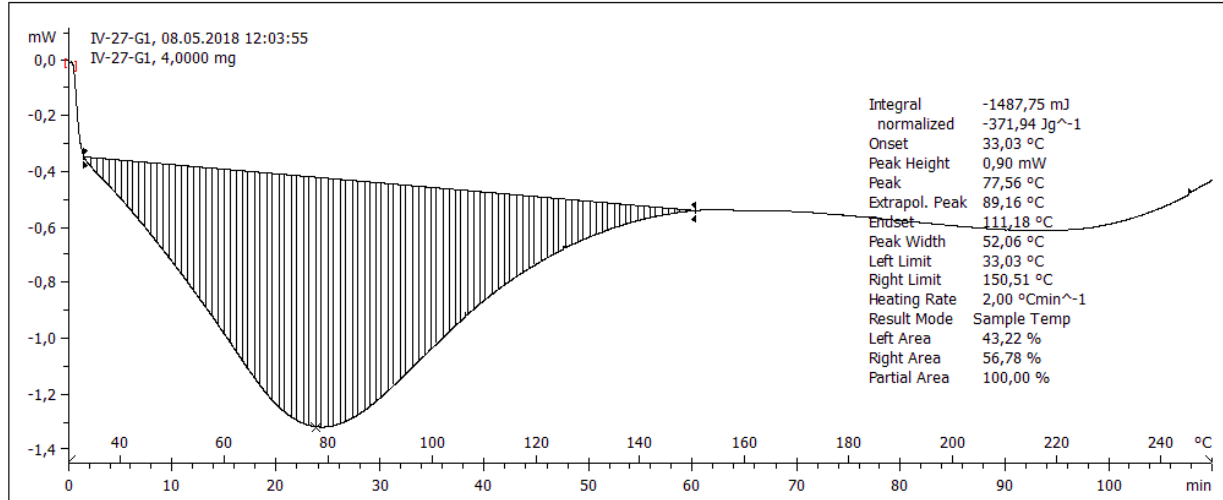
Gambar A.8 Kristalinitas pati setelah proses sonikasi dan hidrotermal

V Analisa DSC

exo

IV-27-G1

08.05.2018 12:18:18



Lab: METTLER

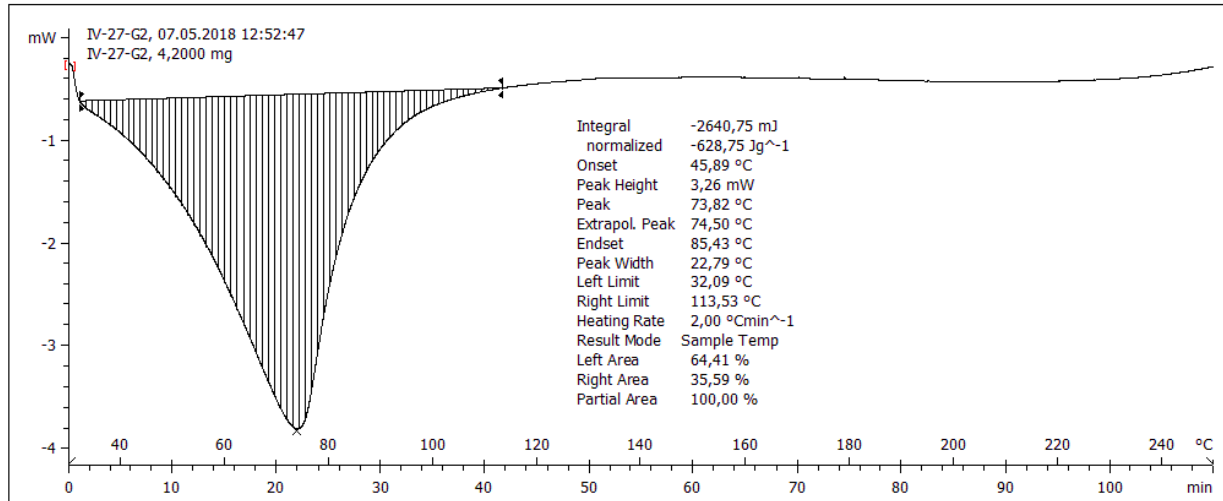
STAR^e SW 11.00

Gambar A.9 Grafik analisa DSC pada pati singkong sebelum sonikasi

exo

IV-27-G2

07.05.2018 12:55:10



Lab: METTLER

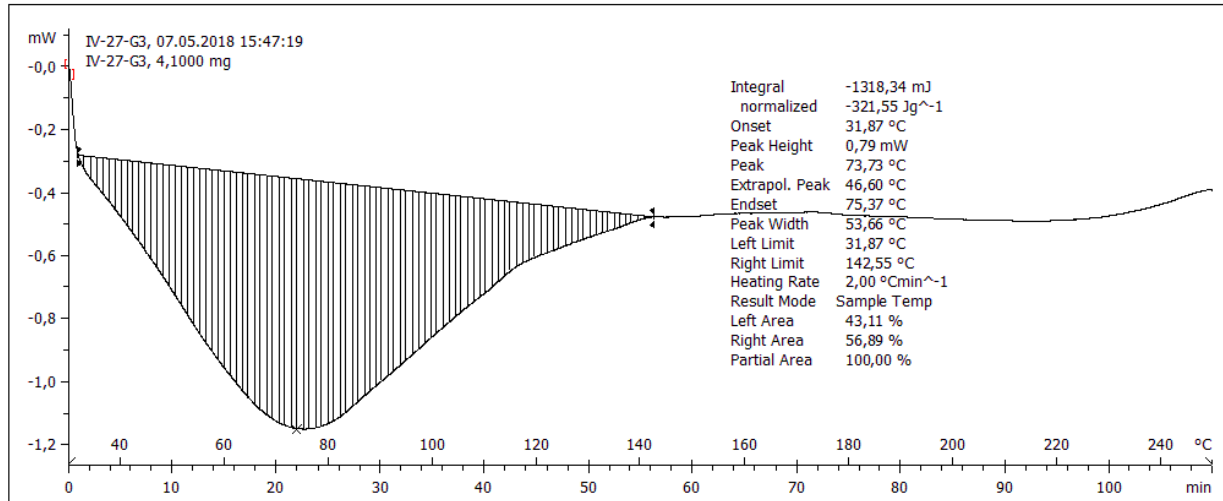
STAR^e SW 11.00

Gambar A.10 Grafik analisa DSC pada pati singkong setelah sonikasi 40% 10 menit

^exo

IV-27-G3

07.05.2018 15:58:29



Lab: METTLER

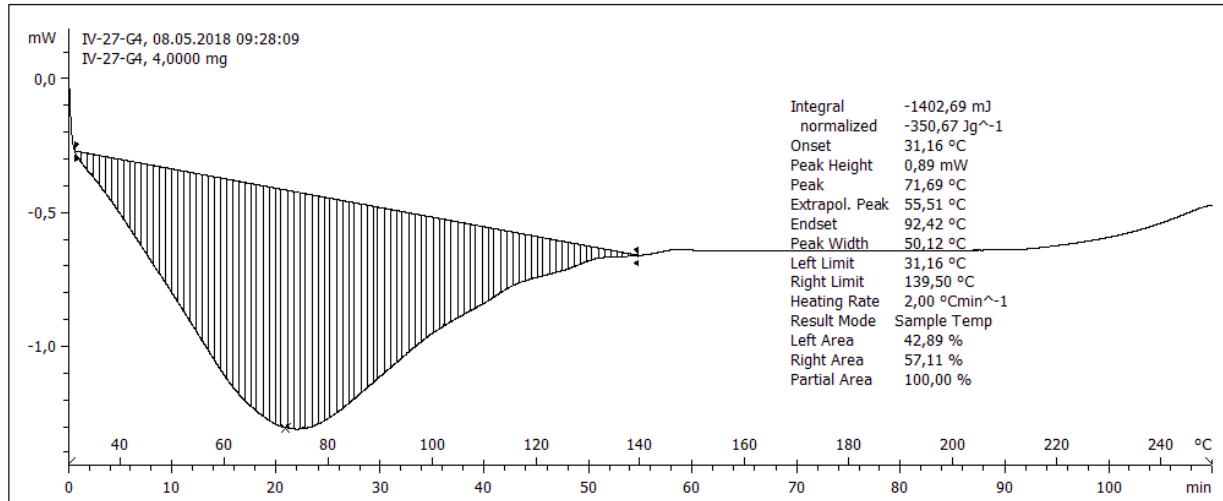
STAR^e SW 11.00

Gambar A.11 Grafik analisa DSC pada pati singkong setelah sonikasi 40% 30 menit

^exo

IV-27-G4

08.05.2018 10:02:20



Lab: METTLER

STAR^e SW 11.00

Gambar A.12 Grafik analisa DSC pada pati singkong setelah sonikasi 60% 30 menit

Tabel A.12 Resume hasil analisa

SAMPEL		Kadar pati (%)	Berat molekul (kDa)	Kristalinitas (%)	Enthalpi (J/g)	Morfologi	Gula pereduksi (mg/mL)
Amplitudo (%)	Waktu (menit)						
native		84.90	2046.48	32.39	-371.94	garnula utuh dan membentuk agregat	0.002
40	10	28.46	244.38	27.42	-628.75	Beberapa granula mulai terpisah namun masih ada sebagian yang berbentuk agregat	0.072
	30	37.13	189.30	26.82	-321.55	Beberapa granula mulai terpisah namun masih ada sebagian kecil yang	0.016

						berbentuk agregat dan permukaan granula mulai rusak	
	60	47.32	159.47	24.21		Permukaan granula sudah mulai rusak dan tidak ada granula berbentuk agregat	0.114
50	30	37.72	128.83	24.03		Beberapa granula sudah mulai hancur	0.03
60	30	60.55	180.93	22.28	-350.67	Banyak granula hancur	0.056
70	30	38.85	115.19	18.38		Banyak granula hancur	0.063

BIODATA PENULIS



Laila Kunni Marata Solikhah lahir di Bekasi tanggal 10 Juni 1996. Penulis menempuh Pendidikan formal di SD Negeri 01 Kebumen (2002-2008), SMPN 1 Salatiga (2008-2011), dan SMAN 1 Salatiga (2011-2014). Setelah lulus dari jenjang SMA, penulis melanjutkan ke jenjang S1 Teknik Kimis di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Selama menjadi mahasiswa, penulis aktif sebagai Member of BKKMTKI, staff of Public Relations and Communication Department HIMATEKK FTI-ITS 2015/2016, dan Head of Public Relations and Communication Department HIMATEKK FTI-ITS 2016/2017. Selain itu, penulis juga melakukan kerja praktik di PT. Styrindo Mono Indonesia (SMI), Cilegon, Banten. Pada akhir studinya, Laboratorium Teknologi Material dipilih penulis untuk menyelesaikan tugas akhir. Bersama partnernya Dwi Erlangga penulis menyelesaikan Pra Desain Pabrik Portland Composite Cement (PCC) dengan Proses kering dan skripsi yang berjudul “Degradasi Pati Singkong Menjadi Gula Pereduksi Melalui Proses Sonikasi dan Hidrotermal” dibawah bimbingan Dr. Ir. Sumarno, M.Eng dan Prida Novarita T, S.T., M.T.

Nama : Laila Kunni Marata Solikhah

Alamat : Rowoganjar 03/02 Banyubiru, Kab. Semarang

No. HP : 0813-5701-0884

Email : lailakunni@gmail.com

BIODATA PENULIS



Dwi Erlangga lahir di Jember tanggal 30 Mei 1996. Penulis menempuh Pendidikan formal di SDN Sekardangan (2002-2008), SMPN 3 Sidoarjo (2008-2011), dan SMAN 1 Sidoarjo (2011-2014). Setelah lulus dari jenjang SMA, penulis melanjutkan ke jenjang S1 Teknik Kimia di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Selama menjadi mahasiswa, penulis aktif sebagai *staff of Student Resources Development Department HIMATEKK FTI-ITS 2015/2016*, dan *Section Head of Forming Cadres of Student Resources Development Department HIMATEKK FTI-ITS 2016/2017*. Penulis pernah melakukan Kerja Praktik di PT. Asahimas Chemical. Pada akhir studinya, Laboratorium Teknologi Material dipilih penulis untuk menyelesaikan tugas akhir. Bersama partnersnya Laila Kunni M.S, penulis menyelesaikan Pra Desain Pabrik Portland Composite Cement (PCC) dengan Proses kering dan skripsi yang berjudul “Degradasi Pati Singkong Menjadi Gula Pereduksi Melalui Proses Sonikasi dan Hidrotermal” dibawah bimbingan Dr. Ir. Sumarno, M.Eng dan Prida Novarita T., S.T., M.T

Nama : Dwi Erlangga
Alamat : Puri Cempaka Putih AS-57, Kab. Malang
No. HP : 0812-1662-8663
Email : dwierlanggak54@gmail.com