

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Kulit Singkong**

Kulit singkong sering kali dianggap limbah yang tidak berguna oleh sebagian industri berbahan baku singkong. Menurut Suharso (2007), limbah kulit singkong merupakan residu hasil pertanian yang terdapat dalam jumlah melimpah di berbagai daerah di Indonesia. Beberapa industri besar, seperti industri tepung tapioca, menggunakan singkong sebagai bahan baku utama produksi. Perlu adanya perhatian dalam hal ini karena massa kulit singkong cukup besar dari total bagian singkong secara keseluruhan. Oleh karena itu, perlu adanya suatu teknologi untuk memanfaatkan limbah buangan kulit singkong tersebut menjadi sesuatu yang lebih bernilai, berguna, dan tidak terbuang sia-sia.

Kulit singkong atau kulit ubi kayu yang diperoleh dari produk tanaman ubi kayu (*Manihot esculenta Cranz* atau *Manihot utilissima Pohl*) merupakan limbah utama pangan di negara-negara berkembang. Semakin luas areal tanaman singkong diharapkan produksi umbi yang dihasilkan semakin tinggi yang pada gilirannya semakin tinggi pula limbah kulit yang dihasilkan. Setiap kilogram singkong biasanya dapat menghasilkan 15 – 20 % kulit umbi (Oktora, 2008).

Pada umumnya, bagian kulit singkong akan dibuang dengan sia-sia. Tetapi, beberapa industri pengolahan umbi singkong berusaha untuk memanfaatkan limbah buangan kulit singkong tersebut

ut agar tidak dibuang dengan percuma. Hal yang mereka lakukan adalah dengan memanfaatkannya sebagai campuran pakan ternak. Namun, hal tersebut dirasa masih kurang menguntungkan. Pemanfaatan sebagai campuran pakan ternak hanya bisa diaplikasikan oleh para peternak dan masih kurang memberikan manfaat yang nyata bagi masyarakat secara luas, baik dari sisi aplikasi maupun keuntungan finansial. Penggunaan kulit singkong menjadi campuran pakan ternak kurang termanfaatkan secara luas juga dikarenakan manusia tidak bisa merasakan secara langsung.

Manusia tidak dapat mengkonsumsi limbah buangan kulit singkong karena selain tidak cukup mempunyai sifat sensoris yang baik untuk dikonsumsi, kulit singkong juga tidak dapat dicerna oleh pencernaan manusia. Hal-hal tersebut menjadi alasan bahwa dibutuhkan suatu teknologi yang lebih baik dalam pengolahan limbah buangan kulit singkong. Salah satu cara memanfaatkan

limbah buangan kulit singkong secara efektif adalah dengan mencermati kandungan senyawa yang ada dalam kulit singkong dan kemudian memodifikasinya melalui suatu proses tertentu sehingga akan didapatkan suatu produk akhir yang bersifat lebih baik, baik dari sisi ekonomi maupun aplikasinya. Di dalam limbah kulit singkong terkandung senyawa selulosa. Selulosa merupakan komponen struktural serat yang bersifat tidak larut dalam air dan tidak dapat dicerna oleh pencernaan manusia (Anonymous, 2008<sup>a</sup>). Oleh karena sifat inilah yang menjadikan kulit singkong jarang dimanfaatkan dan diolah menjadi produk pangan yang dikonsumsi manusia. Agar sifat tersebut dapat berubah, dibutuhkan adanya teknologi atau proses modifikasi yang menghasilkan senyawa turunan selulosa dengan sifat yang lebih menguntungkan.

Kulit singkong dapat menjadi produk yang bernilai ekonomis tinggi, antara lain diolah menjadi tepung mocaf. Persentase kulit singkong kurang lebih 20% dari umbinya sehingga per kg umbi singkong menghasilkan 0,2 kg kulit singkong. Kulit singkong lebih banyak mengandung racun asam biru dibanding daging umbi yakni 3-5 kali lebih besar, tergantung rasanya yang manis atau pahit. Jika rasanya manis, kandungan asam birunya rendah sedangkan jika rasanya pahit, kandungan asam birunya lebih banyak. (Salim, 2011). Meskipun demikian, kulit singkong ini memiliki kandungan karbohidrat yang tinggi.

Kulit singkong juga dapat menjadi olahan kuliner yaitu keripik kulit singkong yang tak kalah sedap dengan umbi singkong itu sendiri. Bahan dasar yang lebih murah, namun rasa tak mau kalah. Mayoritas kulit singkong hanya dijual kepada peternak sapi atau kambing, sebagai makanan tambahan dengan harga rendah. [Manfaat kulit singkong yang menguntungkan](#) inilah peluang bisnis Anda, karena begitu banyak kandungan dan manfaat dari kulit singkong. Anda dapat berkreasi dalam sistem pengolahannya, agar limbah kulit singkong tersebut dapat menjadi hasil olahan yang mempunyai nilai jual tinggi dan yang pasti menguntungkan. Limbah singkong tersebut dengan mudah Anda peroleh dari industri rumahan yang memiliki bisnis singkong goreng ataupun keripik singkong. Biasanya mereka mempunyai sampah kulit singkong yang banyak dan mereka sendiri tidak sempat untuk mengolahnya kembali.

Semua jenis kulit singkong dapat digunakan kecuali kulit singkong pandesi, karena kulit singkong jenis ini beracun. Jangan memilih singkong yang kulit luarnya berwarna putih tipis, warna daunnya hijau sangat tua (jika masih dalam pohon) dan kadar airnya tinggi. Karena jenis singkong ini beracun sehingga kulitnya pun tidak dapat dikonsumsi. Sebaiknya gunakan kulit singkong dari singkong yang masih baru, dengan usia tanam 6–8 bulan. Tandanya adalah kulitnya mudah dikuliti atau mudah dilepaskan dari singkongnya. Biasanya warna kulit singkong yang baik adalah cokelat, cokelat kemerahan atau merah maron. Hindari memilih kulit singkong dari singkong yang sudah berwarna biru dan pangkalnya yang sudah berkayu. Cari singkong yang mulus, tak terluka kulitnya.

Menurut pakar tanaman obat Prof. Hembing Wijayakusuma, efek farmalogis dari singkong adalah sebagai antioksidan, antikanker, antitumor, dan menambah nafsu makan. Bagian yang biasa dipakai pada tanaman ini adalah daun dan umbi. Umbi singkong memiliki kandungan kalori, protein, lemak, hidrat arang, kalsium, fosfor, zat besi, vitamin B dan C dan amilum, Daun mengandung vitamin A, B1, dan C, kalsium, kalori, fosfor, protein, lemak, hidrat arang, dan zat besi. Sementara kulit batang mengandung tannin, enzim peroxidase, glikosida, dan kalsium oksalat. Penyakit aterosklerosis atau timbunan lemak di dinding pembuluh darah dapat dicegah dengan hanya makan daun singkong. Perlu diketahui bahwa kulit singkong pun masih mengandung zat gizi yang baik sebagaimana yang dikandung oleh daging singkong. Kualitas kulit singkong bisa dilihat dari kualitas daging singkongnya, apabila daging singkong enak dan tidak pahit rasanya maka kulit singkong pun tidak akan terasa pahit, kecuali ada faktor lain yang menyebabkan kulit singkong menjadi pahit (Mizuna, 2013). Komposisi kulit singkong dapat dilihat pada Tabel 1 berikut ini.

**Tabel 1.** Komposisi Kimia Dalam 100 gram Kulit Singkong

<b>Komposisi</b>	<b>Jumlah (%)</b>
Kadar air	59,40
Protein	0,70
Lemak	0,20
Abu	1,00
Karbohidrat total	38,70

*Sumber : Hikmiyati dan Yanie, (2008)*

## **2.2 Pati**

### **2.2.1 Struktur Pati**

Pati adalah karbohidrat yang merupakan polimer glukosa terdiri atas amilosa dan amilopektin (Jacobs dan Delcour 1998). Pemanfaatan pati asli masih sangat terbatas karena sifat fisik dan kimianya kurang sesuai untuk digunakan secara luas. Oleh karena itu, pati akan meningkat nilai ekonominya jika dimodifikasi sifat-sifatnya melalui perlakuan fisik, kimia, atau kombinasi keduanya (Liu *et al.* 2005). Pati merupakan zat gizi penting dalam diet sehari-hari. Menurut greenwold dan munro (1979) sekitar 80% kebutuhan energy manusia didunia oleh karbohidrat. Karbohidrat ini dapat dipenuhi dari sumber seperti biji-bijian (jagung, padi, gandum), umbi-umbian (ubi kayu , ubi jalar , kentang ) dan batang (sagu) sebagai tempat penyimpanan pati yang merupakan cadangan makanan bagi tanaman.

Pati memegang peranan penting dalam industri pengolahan pangan secara luas juga dipergunakan dalam industri seperti kertas, lem, tekstil, lumpur pemboran, permen , glukosa , dekstrosa, sirop fruktosa , dan lain-lain. Dalam perdagangan dikenal dua macam pati yang telah dimodifikasi dan pati yang telah dimodifikasi. Pati yang belum dimodifikasi atau pati biasa adalah semua jenis pati yang dihasilkan dari pabrik pengolahan dasar misalnya tepung tapioka.

Pati tersusun paling sedikit oleh tiga komponen utama yaitu amilosa, amilopektin dan maetial antara seperti protein dan lemak (Bank dan Greenwood, 1975). Umumnya pati mengandung 15-30% amilosa, 70-85% amilopektin dan 5-10% material antara. Struktur dan jenis material antara tiap sumber pati berbeda tergantung sifat-sifat botani sumber pati tersebut. Secara Umum dapat dikatakan

bahwa pati biji-bijian mengandung bahan antara yang lebih besar dibandingkan batang dan pati umbi.

Dalam keadaan murni granula pati berwarna putih, mengkilat, tidak berbau dan tidak berasa. Secara mikroskopik terlihat bahwa granula pati dibentuk oleh molekul-molekul yang membentuk lapisan tipis yang tersusun terpusat. Granula pati bervariasi dalam bentuk dan ukuran, ada yang berbentuk bulat, oval, atau berbentuk tak beraturan demikian juga ukurannya, mulai kurang dari 1 mikron sampai 150 mikron, ini tergantung sumber patinya. Karakteristik granula pati terdapat pada tabel 2.

**Tabel 2.** Karakteristik Granula Pati

<b>Pati</b>	<b>Tipe</b>	<b>Diameter (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Bentuk</b>
Jagung	Biji-bijian	15	Melingkar, poligonal
Kentang	Umbi-umbian	33	Oval, bulat
Gandum	Biji-bijian	15	Melingkar, Lentikuler
Tapioka	Umbi-umbian	33	Oval- kerucut potong

*Sumber: Beynum dan Roels (1985)*

Pati dan selulosa komponen karbohidrat dalam kulit singkong sangat potensial untuk dimanfaatkan. (Setiawan, 2006). Presentase jumlah limbah kulit bagian luar sebesar 0,5-2% dari berat total singkong segar dan limbah kulit bagian dalam sebesar 8-15% dari berat singkong. (Himiyati dan Yanie, 2008). Granula pati kulit singkong hampir sama dengan pati pada tepung tapioka yakni, berbentuk oval dan kerucut potong dengan diameter 33 $\mu\text{m}$ . Temperatur gelatinisasi pada kulit singkong berkisar antara 62°C-92°C.

Pati yang merupakan polimer karbohidrat yang berisi glukosa yang terdiri dari amilosa dan amilopektin dimana besarnya perbandingan amilosa dan amilopektin ini berbeda-beda tergantung jenis patinya. Berbagai macam pati tidak sama sifatnya, tergantung dari panjang rantai karbonnya, serta lurus atau bercabang. Dalam bentuk aslinya secara alami pati merupakan butiran-butiran kecil yang disebut granula. Bentuk dan ukuran granula merupakan karakteristik setiap jenis pati, karena itu digunakan untuk identifikasi (Hill dan Kelly, 1942).

Bentuk dan ukuran ganula pati berbeda-beda tergantung dari sumber tanamannya. Granula pati beras memiliki ukuran yang kecil (3-8  $\mu\text{m}$ ), berbentuk poligonal dan cenderung terjadi agregasi atau bergumpal-gumpal. Granula pati jagung agak lebih besar (sekitar 15  $\mu\text{m}$ ), berbentuk bulat ke arah poligonal. Granula tapioka berukuran lebih besar (sekitar 20  $\mu\text{m}$ ), berbentuk agak bulat dan pada salah satu bagian ujungnya berbentuk kerucut. Granula pati gandum cenderung berkelompok dengan berbagai ukuran. Ukuran normalnya adalah 18  $\mu\text{m}$ , granula yang lebih besar berukuran rata-rata 24  $\mu\text{m}$  dan granula yang lebih kecil berukuran 7-8  $\mu\text{m}$ . Bentuk granula pati gandum adalah bulat sampai lonjong. Pati kentang berbentuk oval dan sangat besar, berukuran rata-rata 30-50  $\mu\text{m}$ . Pati merupakan polimer karbohidrat yang tersusun dari amilosa dan amilopektin.

### 2.2.2 Gelatinisasi Pati

Ketika pati murni dipanaskan dalam air, granula akan mengembang yang biasa disebut pasting, dan strukturnya hancur (gelatinisasi), kemudian amilosa dan amilopektin lepas dan larut dalam suspensi. Proses penghilangan kristal oleh panas (energi) dan air tersebut disebut proses gelatinisasi. Ketika sebagian besar dari granula mengalami gelatinisasi. Fungsi dari pati sebagai bahan makanan menghasilkan kemampuan perekat. Pasting adalah proses dimana granula pati mengembang setelah terkena panas sebelum pecah dan mengalami gelatinisasi. Proses ini mengakibatkan viskositas dari produk juga akan meningkat. Jika pemanasan tetap dilanjutkan, maka akan menurunkan viscositas dari pati karena granula akan mulai memisah dan polimernya cenderung akan larut. Waktu pasting diartikan sebagai waktu dimana pati sudah mulai tergelatinisasi dan membentuk pasta. Retrogradasi merupakan kebalikan dari proses gelatinisasi, dimana kristal pati berkumpul membentuk formasi tertentu yang dapat berpengaruh pada tekstur. Selama proses retrogradasi, pasta pati berubah menjadi bentuk gel, dimana gel ini memiliki kecenderungan untuk melepaskan air. Retogradasi amilosa menghasilkan *retrogrades* yang kuat dan tahan terhadap enzim. Pada makanan ringan, retrogradasi bertujuan untuk membentuk tekstur yang renyah (krispi).

Struktur pati dipengaruhi oleh aliran (shear), pH, dan bahan tambahan lain. pH ekstrim dapat memberikan dampak negatif terhadap viskositas dimana ikatan 1,4 dan 1,6 glikosidik pada pati akan terputus. Hidrolisis asam dapat menyebabkan penurunan tingkat viskositas. Pada pemasakan dalam kondisi basa, pH tinggi dapat mempercepat proses gelatinisasi dan memperlambat retrogradasi. Sedangkan bahan tambahan makanan yang lain dapat memberikan efek negatif terhadap viskositas bahan.

Peningkatan volume granula pati yang terjadi di dalam air pada suhu 55–65°C merupakan pembengkakan granula pati yang dapat kembali ke kondisi semula. Granula pati dapat dibuat membengkak luar biasa dan bersifat tidak dapat kembali lagi pada kondisi semula ketika pati dipanaskan di atas suhu gelatinisasi. Karakteristik gelatinisasi berbagai pati dapat dilihat pada tabel 3.

**Tabel 3.** Karakteristik gelatinisasi untuk berbagai pati

Pati	Karakteristik Gelatinisasi Berbagai sumber pati		
	Suhu Gelatinasi (°C)	Viskositas Maksimum (BU) <sup>2</sup>	Swelling Power (%) pada 95 °C
Ubi Kayu	65-70	1200	71
Sagu	65-70	100	97
Gandum	80-85	200	21
Jagung	75-80	700	24
Sorghum	75-80	700	22
Beras	70-75	500	19
Kentang	60-65	3000	1153

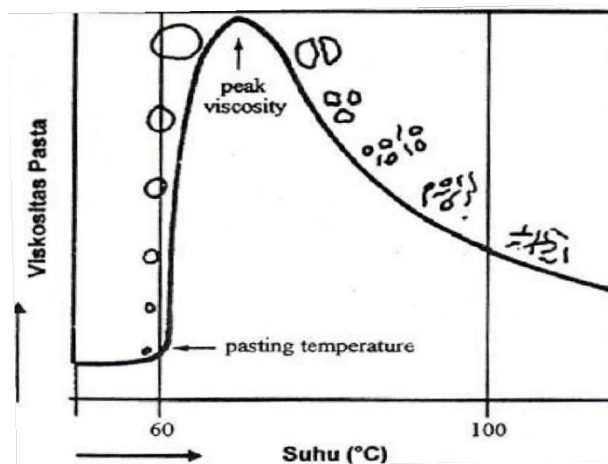
*Sumber: Swinkels*

Suhu gelatinisasi dipengaruhi oleh ukuran granula pati. Semakin besar ukuran granula memungkinkan pati lebih mudah dan lebih banyak menyerap air sehingga mudah membengkak menyebabkan pati lebih mudah mengalami gelatinisasi (suhu gelatinisasi relatif rendah) (Purnamasari dkk., 2010). Selain itu, suhu gelatinisasi tergantung juga pada konsentrasi pati. Makin kental larutan, suhu tersebut makin lambat tercapai, sampai suhu tertentu kekentalan tidak bertambah, bahkan kadang-kadang turun. Konsentrasi terbaik untuk membuat larutan gel pati jagung adalah 20%. Makin tinggi konsentrasi, gel yang terbentuk makin kurang kental dan setelah beberapa waktu viskositas akan

turun.

Suhu gelatinisasi berbeda-beda bagi tiap jenis pati dan merupakan suatu kisaran. Dengan viskometer suhu gelatinisasi dapat ditentukan, misalnya pada jagung 62-70°C, beras 68-78 °C, gandum 54,5-64 °C, kentang 58-66 °C, dan tapioka 52-64 °C. Selain konsentrasi, pembentukan gel dipengaruhi oleh pH larutan. Pembentukan gel optimum pada pH 4-7. Bila pH terlalu tinggi, pembentukan gel makin cepat tercapai tapi cepat turun lagi, sedangkan bila pH terlalu rendah terbentuknya gel lambat dan bila pemanasan diteruskan, viskositas akan turun lagi. Pada pH 4-7 kecepatan pembentukan gel lebih lambat dari pada pH 10, tapi bila pemanasan diteruskan, viskositas tidak berubah (Winarno, 2002).

Proses gelatinisasi melibatkan peristiwa-peristiwa sebagai berikut: (1) hidrasi dan swelling (pengembangan) granula; (2) hilangnya sifat *birefringent*; (3) peningkatan kejernihan; (4) peningkatan konsistensi dan pencapaian viskositas puncak; (5) pemutusan molekul-molekul linier dan penyebarannya dari granula yang telah pecah (Pomeranz, 1991). Grafik perubahan pada granula pati dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Perubahan Bentuk Granula Pati Selama Proses Gelatinisasi

*Swelling power* merupakan kenaikan volume dan berat maksimum pati selama mengalami pengembangan di dalam air. *Swelling power* menunjukkan kemampuan pati untuk mengembang dalam air. *Swelling power* yang tinggi



berarti semakin tinggi pula kemampuan pati mengembang dalam air. Nilai *swelling power* perlu diketahui untuk memperkirakan ukuran atau volume wadah yang digunakan dalam proses produksi sehingga jika pati mengalami *swelling*, wadah yang digunakan masih bisa menampung pati tersebut (Suriani, 2008).

Faktor-faktor seperti rasio amilosa-amilopektin, distribusi berat molekul dan panjang rantai, serta derajat percabangan dan konformasinya menentukan *swelling power* dan kelarutan (Moorthy, 2004). Semakin besar *swelling power* berarti semakin banyak air yang diserap selama pemasakan, hal ini tentu saja berkaitan dengan kandungan amilosa dan amilopektin yang terkandung dalam tepung. Semakin tinggi kadar amilosa maka nilai pengembangan volume akan semakin tinggi. Hal itu karena dengan kadar amilosa yang tinggi maka akan menyerap air lebih banyak sehingga pengembangan volume juga semakin besar (Murillo, 2008).

Sifat *swelling* pada pati sangat tergantung pada kekuatan dan sifat alami antar molekul di dalam granula pati, yang juga tergantung pada sifat alami dan kekuatan daya ikat granula. Berbagai faktor yang menentukan daya ikat tersebut adalah (1) perbandingan amilosa dan amilopektin, (2) bobot molekul dari fraksi-fraksi tersebut, (3) distribusi bobot molekul, (4) derajat percabangan, (5) panjang dari cabang molekul amilopektin terluar yang berperan dalam kumpulan ikatan (Leach, 1959).

*Swelling power* dan kelarutan terjadi karena adanya ikatan non-kovalen antara molekul-molekul pati. Bila pati dimasukkan ke dalam air dingin, granula pati akan menyerap air dan membengkak. Namun demikian, jumlah air yang terserap dan pembengkakannya terbatas hanya mencapai 30% (Winarno, 2002). Ketika granula pati dipanaskan dalam air, granula pati mulai mengembang (*swelling*). *Swelling* terjadi pada daerah amorf granula pati. Ikatan hidrogen yang lemah antar molekul pati pada daerah amorf akan terputus saat pemanasan, sehingga terjadi hidrasi air oleh granula pati. Granula pati akan terus mengembang, sehingga viskositas meningkat hingga volume hidrasi maksimum yang dapat dicapai oleh granula pati (Swinkels, 1985). Ketika molekul pati sudah benar-benar terhidrasi, molekul-molekulnya mulai menyebar ke media yang ada

di luarnya dan yang pertama keluar adalah molekul-molekul amilosa yang memiliki rantai pendek. Semakin tinggi suhu maka semakin banyak molekul pati yang akan keluar dari granula pati. Selama pemanasan akan terjadi pemecahan granula pati, sehingga pati dengan kadar amilosa lebih tinggi, granulanya akan lebih banyak mengeluarkan amilosa (Fleche, 1985). Selain itu, Mulyandari (1992) juga melaporkan selama pemanasan akan terjadi pemecahan granula pati, sehingga pati dengan kadar amilosa lebih tinggi, granulanya akan lebih banyak mengeluarkan amilosa.

Menurut Pomeranz (1991), kelarutan pati semakin tinggi dengan meningkatnya suhu, serta kecepatan peningkatan kelarutan adalah khas untuk tiap pati. Pola kelarutan pati dapat diketahui dengan cara mengukur berat supernatan yang telah dikeringkan dari hasil pengukuran *swelling power*. Solubilitas atau kelarutan pati tapioka lebih besar dibandingkan pati dari umbi-umbi yang lain.

Penelitian yang dilakukan Purnamasari dkk (2010) menyatakan bahwa kelarutan terkait dengan kemudahan molekul air untuk berinteraksi dengan molekul dalam granula pati dan menggantikan interaksi hidrogen antar molekul sehingga granula akan lebih mudah menyerap air dan mempunyai pengembangan yang tinggi. Adanya pengembangan tersebut akan menekan granula dari dalam sehingga granula akan pecah dan molekul pati terutama amilosa akan keluar.

### **2.2.3 Granula Pati**

Granula pati adalah komponen utama yang tidak dapat pecah dalam air dingin, dan ketika ditambahkan ke air pada suhu ruang, hanya sedikit terjadi pemecahan sampai dilakukan pemanasan. Struktur granula pati yang terdiri dari kristal (kristalit, micelles, area yang terorganisir) dan bukan kristal (tidak berbentuk, bukan kristal, fase gel). Area yang tidak terbentuk dari granula pati adalah akibat adanya air yang masuk dan enzim serta aktivitas asam. Kristal merupakan perubahan sejumlah besar rantai glukosa yang mengalami pengikatan hidrogen untuk membentuk area yang sulit bagi air dan enzim untuk menembus.

Granula pati asli tidak dapat larut dalam air dingin, tetapi mengembang secara reversible ketika diletakkan dalam air dingin.

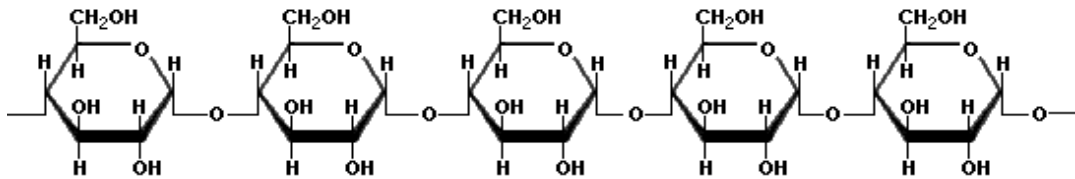
Struktur granula pati terdiri dari kristal dan bukan kristal. Kristal merupakan perubahan sejumlah besar rantai glukosa yang mengalami pengikatan hidrogen untuk membentuk area yang sulit bagi air dan enzim untuk menembus. Granula pati asli tidak dapat larut dalam air dingin. Ketika pati murni dipanaskan dalam air, granula akan mengembang dan strukturnya hancur (gelatinisasi). Proses penghilangan kristal oleh panas dan air tersebut disebut proses gelatinisasi. Hilangnya kristal tersebut dapat membantu terjadinya proses *puffing* agar lebih optimal, sehingga produk akhir yang dihasilkan dapat lebih renyah/krispi. Ketika pengembangan tidak terjadi secara optimal, akan dihasilkan produk akhir yang keras atau bantet. Granula pati yang mengalami gelatinisasi dapat dibuat membengkak luar biasa dan bersifat tidak dapat kembali pada kondisi semula. Suhu pada saat granula pati pecah disebut suhu gelatinisasi (Winarno, 1992). Pengembangan pada granula pati bersifat dapat balik dan tidak dapat balik.

#### 1. Amilosa

Amilosa merupakan bagian polimer dengan ikatan  $\alpha$ -(1,4) dari unit glukosa dan pada setiap rantai terdapat 500-2000 unit D-glukosa, membentuk rantai lurus yang umumnya dikatakan sebagai linier dari pati (Hee-Joung An, 2005). Amilosa dalam suatu larutan adalah kecenderungan membentuk koil yang sangat panjang dan fleksibel yang selalu bergerak melingkar. Struktur ini mendasari terjadinya interaksi iodamilosa membentuk warna biru. Struktur rantai amilosa cenderung membentuk rantai yang linear seperti terlihat pada gambar 2.

Formasi dan integritas struktur dari kompleks amilosa-lemak dipengaruhi oleh suhu, pH, campuran dari polimer amilosa dengan molekul lain (tamuan) dan struktur dari asam lemak atau gliserida. Adanya kompleks mempengaruhi properties dari pati. Amilosa mono dan digliserida mempengaruhi suhu gelatinisasi pati, tekstur, dan viskositas dan membatasi retrogradasi. Perbandingan antara amilosa dan amilopektin akan memberikan efek pati secara fungsional dalam penggunaannya pada makanan. Contohnya dalam pemasakan dan kualitas

makan dari tepung beras. Tepung beras yang terdiri dari 99% amilopektin sangat cocok untuk membuat biskuit dengan tekstur yang ringan dan lembut. Sedangkan tepung beras dengan rasio amilosa yang lebih tinggi, akan menghasilkan produk biskuit dengan tekstur yang lebih kokoh dan lebih renyah, serta cocok digunakan dalam pembuatan mie.



(Sumber : He Joung An, 2005)

**Gambar 2.** Struktur Molekul Amilosa

Pati yang memiliki kandungan amilosa yang tinggi sangat sukar menggelatinisasi karena molekul amilosa cenderung berada dalam posisi sejajar, sehingga gugus-gugus hidroksilnya dapat berikatan dengan bebas dan pati akan membentuk kristal agregat yang kuat (Anonim 1983; Fardiaz dan Afdi 1989; Ahmad 2009). Sebaliknya, pati yang memiliki komponen amilopektin tinggi sangat sukar untuk berikatan sesamanya karena rantainya bercabang, sehingga pati yang amilopektinnya tinggi sangat mudah mengalami gelatinisasi tetapi viskositasnya tidak stabil

Perbandingan amilosa dan amilopektin akan mempengaruhi sifat kelarutan dan derajat gelatinisasi pati. Semakin besar kandungan amilopektin maka pati akan lebih basah, lengket dan cenderung sedikit menyerap air. Pati yang lebih banyak mengandung amilosa bersifat lebih resisten terhadap pencernaan pati dibandingkan dengan pati yang lebih banyak mengandung amilopektin karena struktur linier amilosa yang bersifat kompak (Rashmi dan Urooj, 2003). Kandungan amilosa dan amilopektin untuk berbagai jenis pati terdapat pada tabel 4.

**Tabel 4.** Kandungan amilosa dan amilopektin untuk berbagai jenis pati

Sumber Pati	Amilosa (%)	Amilopektin (%)
Sagu	27	73
Jagung	28	72

Beras	17	83
Kentang	21	79
Gandum	28	72
Ubi Kayu	17	83

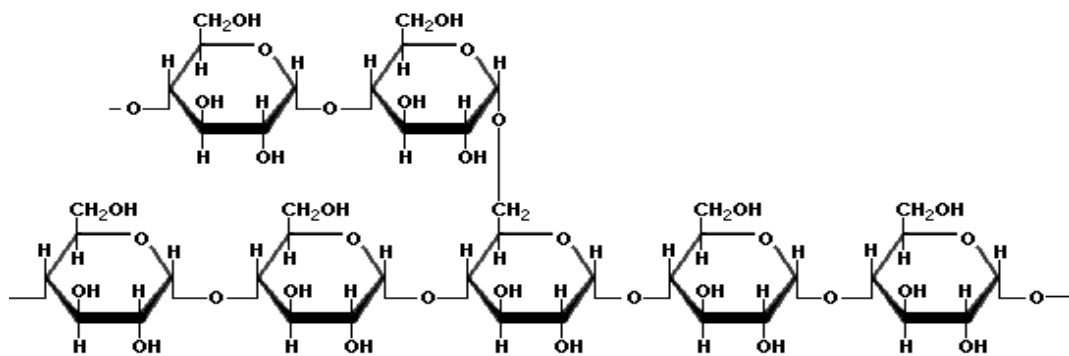
*Sumber : Herlina dalam Noerdin (2008)*

Menurut Belitz dan Grosch (1999) pengaturan dan susunan molekul amilosa dan amilopektin dalam granula pati bersifat khas untuk setiap sumber pati sehingga akan menentukan bentuk dan ukuran granula. Struktur amilosa yang cenderung lurus sebagian besar berada pada bagian amorphous dari granula pati dan sebagian kecil menyusun bagian kristalin pati. Sementara itu, molekul amilopektin berperan sebagai komponen utama penyusun bagian kristalin pati. Macam – macam bentuk granula pati umumnya adalah bulat, lonjong, ataupun bersegi banyak. Ukuran granula pati umumnya berkisar antara 1 mikron sampai 100 mikron.

## 2. Amilopektin

Amilopektin adalah polimer berantai cabang dengan ikatan  $\alpha$ -(1,4)-glikosidik dan ikatan  $\alpha$ -(1,6)-glikosidik di tempat percabangannya. Setiap cabang terdiri atas 25 - 30 unit D-glukosa. Selain perbedaan struktur, panjang rantai polimer, dan jenis ikatannya, amilosa dan amilopektin mempunyai perbedaan dalam hal penerimaan terhadap iodine. Amilosa akan membentuk kompleks berwarna biru sedangkan amilopektin membentuk kompleks berwarna ungu-coklat bila ditambah dengan iodine (Hee-Joung An, 2005).

Amilopektin mempunyai ikatan  $\alpha$ -(1,4) pada rantai lurus, serta ikatan  $\beta$ -(1,6) pada titik percabangannya. Struktur rantai amilopektin cenderung membentuk rantai yang bercabang seperti terlihat pada Gambar 2.. Ikatan percabangan tersebut berjumlah sekitar 4–5 % dari seluruh ikatan yang ada pada amilopektin (Ann-Charlotte Eliasson, 2004). Biasanya amilopektin mengandung 1000 atau lebih unit molekul glukosa untuk setiap rantai seperti yang terlihat pada gambar 3.



(Sumber : He Joung An, 2005)

**Gambar 3.** Struktur Amilopektin

Dalam produk makanan amilopektin bersifat merangsang terjadinya proses mekar (*puffing*) dima produk makanan yang kandungan amilopektinnya tinggi akan bersifat ringan, porus, garing dan renyah. Kebalikannya, pati yang mengandung amilosa tinggi, cenderung menghasilkan produk yang keras dan pejal, karena proses mekarnya secara terbatas. Perbedaan sifat amilosa dan amilopektin dapat dilihat pada tabel 5.

**Tabel 5.** Perbedaan Sifat Amilosa dan Amilopektin

Sifat	Amilosa	Amilopektin
Stabilitas larutan	Tidak Stabil (endapan)	Stabil
Gel	Lembut, reversibel, gel lunak dapat menjadi kaku (sesuai waktu), mengalami sintesis	Tidak membentuk lapisan film
Lapisan film	Koheren	Tidak membentuk lapisan film
Kelarutan	Bervariasi	Dapat terlarut
Berikatan membentuk molekul kompleks	Dengan <i>iodine</i> , lemak, dan berbagai molekul organik polar	Tidak dapat membentuk ikatan kompleks

Sumber: Y.H.Hui (1992)

### 2.3 Modifikasi Pati

Modifikasi pati bertujuan mengubah sifat kimia dan atau fisik pati secara alami, yaitu dengan cara memotong struktur molekul, menyusun kembali struktur

molekul, oksidasi, atau substitusi gugus kimia pada molekul pati (Wurzburg 1989). Pati digunakan sebagai bahan yang digunakan untuk memekatkan makanan cair seperti sup dan sebagainya. Dalam industri, pati dipakai sebagai komponen perekat, campuran kertas dan tekstil, dan pada industri kosmetika. Pati termodifikasi adalah pati yang gugus hidroksilnya telah diubah lewat suatu reaksi kimia atau dengan mengganggu struktur asalnya. Pati diberi perlakuan tertentu dengan tujuan menghasilkan sifat yang lebih baik untuk memperbaiki sifat sebelumnya atau untuk merubah beberapa sifat sebelumnya atau sifat lainnya. Pati dapat dimodifikasi melalui beberapa cara sebagai berikut :

- *Thin Boiling Starch/ Hidrolisis Asam*, diperoleh dengan cara mengasamkan suspensi pati pada pH tertentu dan memanaskannya pada suhu tertentu sampai diperoleh derajat konversi atau modifikasi yang diinginkan. Kemudian dilakukan penetralan, penyaringan, pencucian, dan pengeringan. Pati termodifikasi asam menunjukkan sifat-sifat yang berbeda, seperti penurunan viskositas, pengurangan pembengkakan granula selama gelatinisasi, peningkatan kelarutan dalam air panas di bawah suhu gelatinisasi, suhu gelatinisasi lebih rendah, dan penurunan tekanan osmotik (penurunan berat molekul).
- *Pati teroksidasi*, diperoleh dengan cara mengoksidasi pati dengan senyawa-senyawa pengoksidasi (oksidan) dengan bantuan katalis yang umumnya adalah logam berat atau garam dari logam berat yang dilakukan pada pH tertentu, suhu dan waktu reaksi yang sesuai. Penurunan viskositas pati karena proses oksidasi akan menyebabkan produk lebih mudah dioksidasi lagi menjadi turunannya.
- *Pregelatinized Starch*, pati ini diperoleh dengan cara memasak pati pada suhu pemasakan, kemudian mengeringkannya dengan menggunakan rol-rol (drum drying) yang dipanaskan dengan cara melewatkannya. Pregelatinisasi pati mempunyai sifat umum yaitu terdispersi dalam air dingin.
- *Pati ikatan silang (cross-linking)*, Metode *cross-linking* bertujuan menghasilkan pati yang tahan tekanan mekanis, tahan asam dan mencegah

penurunan viskositas pati selama pemasakan, dimana pati ini diperoleh dengan cara perlakuan kimia yaitu dengan penambahan *cross-linking agent* yang dapat menyebabkan terbentuknya ikatan-ikatan (jembatan) baru antar molekul di dalam pati itu sendiri atau diantara molekul pati yang satu dengan molekul pati yang lain.

- *Dekstrin*, dibuat dari pati melalui proses enzimatik atau proses asam yang disertai perlakuan pemanasan. Sifat-sifat yang penting dari dekstrin ialah viskositas menurun, kelarutan dalam air dingin meningkat dan kadar gula menurun.

- *Siklodekstrin (CD)*, merupakan produk pati modifikasi yang berbentuk siklis (ring) yang mengandung 6 – 12 unit glukosa. CD alpha, betha, dan gamma masing-masing mengandung 6, 7, dan 8 unit glukosa. CD dibuat dari pati dengan bantuan enzim cyclomaltodextrin glucoamylase (CGTase). CD dapat pula dimodifikasi secara kimia sehingga kelarutannya meningkat dalam air atau depolimerasi menjadi copolimer yang tidak larut. CD mempunyai sifat yang menarik yaitu dapat melindungi molekul-molekul lain dalam ringnya, oleh karena itu CD dapat melindungi emulsi dan bahan-bahan yang sensitive terhadap cahaya, oksigen, dan panas.

Metode yang banyak digunakan untuk memodifikasi pati adalah modifikasi dengan asam, modifikasi dengan enzim, modifikasi dengan oksidasi dan modifikasi ikatan silang. Setiap metode modifikasi tersebut menghasilkan pati termodifikasi dengan sifat berbeda-beda. Modifikasi dengan asam akan menghasilkan pati dengan sifat lebih encer jika dilarutkan, lebih mudah larut, dan berat molekulnya lebih rendah. Modifikasi dengan enzim, biasanya menggunakan enzim alfaamilase, menghasilkan pati yang kekentalannya setabil pada suhu panas maupun pati dengan sifat lebih jernih, kekuatan regangan dan kekentalannya lebih rendah. Sedangkan modifikasi dengan ikatan silang menghasilkan pati yang kekentalannya tinggi jika dibuat larutan dan lebih tahan perlakuan mekanis.



Modifikasi dengan asam dilakukan menggunakan asam klotida. Mula-mula pati dicampur dengan larutan klorida pada suhu 37°C dan dipanaskan, lalu ditambahkan dengan etanol 80 persen dan dilakukan pemusingan untuk memisahkan pati yang telah termodifikasi dari bagian cairan. Endapan pati kemudian dicuci dengan air sampai bebas ion klorida dan dikeringkan sampai kadar air 10 persen.

#### **2.4 Syarat Pati Termodifikasi**

Ada banyak syarat yang diperlukan dari material pati untuk mendukung peningkatan terhadap kualitas pangan, tetapi yang terutama adalah stabilitas dari viskositas untuk mendapatkan hasil pengkajian yang merata, viskositas pati dalam larutan harus stabil terhadap beberapa faktor, yaitu waktu pemanasan, temperatur pemanasan, dan laju penggumpalan. Semakin tinggi akibat pengaruh suhu pemanasan maka prosesnya akan semakin cepat sehingga pada saat titik gelatinisasi tercapai, tapioka akan berubah menjadi gel dan mengeras sehingga untuk proses modifikasi dengan menggunakan bahan kimia, seperti substitusi, sebaiknya suhu dipertahankan di bawah titik gelatinisasinya

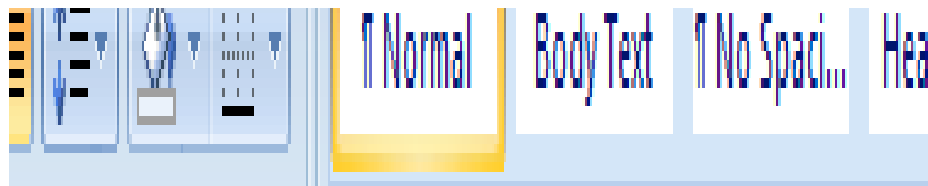
Waktu proses yang kurang dapat mengakibatkan belum tercapainya kondisi optimal produk sesuai karakteristik yang diharapkan. Namun demikian, semakin banyak dinding sel granula pati yang pecah sehingga terjadi perlubangan pada granula pati termodifikasi. Warna pencoklatan perlu dihindarkan untuk memenuhi standar produk pati termodifikasi yang dihasilkan.

#### **2.5 Modifikasi Asetilasi**

Pati asetat merupakan salah satu pati termodifikasi secara kimia yang banyak digunakan di industri, yang diperoleh dengan cara esterifikasi pati menggunakan asetat anhidrida yang dikenal dengan proses asetilasi. Reaksi asetilasi merupakan sifat *reversible*, karena itu gugus asetil tidak stabil selama penyimpanan dan membebaskan setil aldehid yang tidak diperbolehkan di industri makanan. Namun, asetil aldehid seperti vanilain, *eugenol*, dan aldehid aromatik lainnya masih boleh digunakan untuk pembuatan kapsul semi micro.

Metode modifikasi secara asetilasi dengan derajat substitusi (*degree of substitution* = DS) yang rendah telah digunakan secara luas oleh industri makanan selama bertahun-tahun. Hal ini digunakan oleh keunggulan sifat fisika kimia yang dimiliki oleh pati terasetilasi seperti suhu gelatinisasi, *swelling power* (daya pembengkakan), *solubility* (kekentalan), dan tingkat kejernihan pasta yang tinggi, serta memiliki stabilitas penyimpanan dan pemaksaan yang lebih baik jika dibandingkan dengan pati asalnya (Rania, dkk, 2006). Selain itu, kualitas produk yang dihasilkan dari pati terasetilasi lebih stabil dan tahan terhadap retrogradasi.

Sifat fisika-kimia pada pati yang terasetilasi ini dipengaruhi oleh jumlah distribusi gugus asetil yang menggantikan gugus hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) pada pati. Metode asetilasi merupakan metode yang sangat penting untuk memodifikasi karakteristik pati karena metode ini dapat memberikan efek pengentalan (sebagai *thickening agent*) pada berbagai makanan. Reagen yang biasa digunakan pada metode asetilasi adalah vinil asetat, asam asetat, dan asetat anhidrat. Reaksi pati termodifikasi menggunakan asam asetat dapat dilihat pada gambar 4.



**Gambar 4.** Reaksi Asetilasi Pati

Pati asetat umumnya memiliki stabilitas viskositas dan kejernihan pasta yang lebih baik, daya tahan terhadap retrogradasi yang lebih tinggi dan stabilitas pada suhu yang rendah baik dibandingkan pati alaminya. Pati asetat memiliki kelarutan dan daya pembengkakan yang lebih tinggi daripada pati alaminya. Pati termodifikasi secara asetilasi menunjukkan bahwa semakin lama waktu asetilasi dan semakin tinggi konsentrasi NaOH yang ditambahkan ke dalam pati akan memberikan karakteristik yang semakin baik pada pati termodifikasi. Semakin lama waktu reaksi maka semakin banyak gugus hidroksil pati yang tersubstitusi oleh gugus asetil karena waktu kontak antara asam asetat dengan pati semakin lama pula sehingga gugus asetil melemahkan ikatan hidrogen pati. Melemahnya ikatan hidrogen di dalam pati memudahkan air untuk masuk ke dalam granula pati

sehingga nilai kelarutannya meningkat dan memudahkan pembengkakan pada pati.

Proses asetilasi ditujukan untuk mendapatkan pati asetat, yang dipengaruhi oleh jenis katalis, konsentrasi pereaksi, suhu dan lama waktu reaksi asetilasi. Menurut Sun dan Sun (2002), suhu dan lama waktu reaksi asetilasi berperan penting terhadap rendemen dan sifat-sifat pati asetat yang dihasilkan. Kedua faktor tersebut sangat menentukan besarnya derajat asetilasi yang dinyatakan sebagai derajat substitusi (DS). DS merupakan parameter yang menentukan penggunaan pati asetat secara komersial dan menentukan besarnya perubahan sifat fungsional pati asetat dari pati alaminya.

Modifikasi secara asetilasi dapat menurunkan daya larut dari pati. Hal ini disebabkan karena semakin kuatnya ikatan asosiasi antar molekul pati. Selain itu tersubstitusinya gugus hidroksil yang suka air dan digantikan dengan gugus asetil sehingga semakin sukar pati tersebut untuk larut di dalam air (Arizal Kurniawan, dkk. 2012). Thirathumthavorn dan Caroerinn (2006) menduga menurunnya daya larut disebabkan terjadi kompleks antara ikatan amilosa dengan gugus substituen dengan ikatan yang sangat kuat, sehingga terjadi pemerangkapan molekul air di dalam molekul pati yang mengakibatkan *swelling power* meningkat dan mencegah molekul amilosa untuk larut di dalam sistem.

Modifikasi kimia pada pati alami dengan asetilasi seringkali diperlukan untuk memperbaiki karakteristik yang tidak diinginkan pada tekstur produk dan penampilan produk karena retrogradasi atau kerusakan pati pada saat diproses maupun saat penyimpanan. Pada penelitian sebelumnya Singh dan Sodhi (2004) menyatakan bahwa pati asetat dari beberapa jenis pati dari beras menunjukkan perbedaan yang signifikan dan terjadi peningkatan kestabilan pada pengaplikasiannya dibandingkan dengan pati alami.

Sifat – sifat penting yang diinginkan dari pati termodifikasi secara asetilasi diantaranya adalah *swelling power* (soup,saus dan kaldu), solubility (bumbu-bumbu instant) dan viskositas (pengisian kue pie) yang lebih tinggi dibandingkan dengan pati alami. Selain itu proses dengan modifikasi asetilasi membutuhkan biaya yang lebih rendah. Sehingga lebih menguntungkan apabila digunakan pada

industri pangan. Pati terasetilasi dengan serajat substitusi yang rendah dapat dihasilkan dengan cara mereaksikan pati dengan larutan asam asetat dalam kondisi basa, biasanya digunakan larutan natrium hidroksida untuk mencapai basa tersebut (Ayucitra, 2009).

## 2.6 Aplikasi Pati Termodifikasi

Dalam perdagangan dikenal dua macam pati, yaitu pati yang belum dimodifikasi dan pati yang telah dimodifikasi. Pati yang belum dimodifikasi atau pati biasa adalah semua jenis pati yang dihasilkan dari pabrik pengolahan dasar misalnya tepung tapioka. Pati alami seperti tapioka, pati jagung, sagu dan pati-patian lain mempunyai beberapa kendala jika dipakai sebagai bahan baku dalam industri pangan maupun non pangan. Jika dimasak pati membutuhkan waktu yang lama (hingga butuh energy tinggi), juga pasta yang terbentuk keras dan tidak bening. Disamping itu sifatnya terlalu lengket dan tidak tahan perlakuan dengan asam. Kendala-kendala tersebut menyebabkan pati alami terbatas penggunaannya dalam industri.

Maka dari itu banyak industri – industri pangan yang membuat modifikasi pada pati. Pati alami dapat dibuat menjadi pati termodifikasi atau modified starch, dengan sifat-sifat yang dikehendaki atau sesuai dengan kebutuhan. Di bidang pangan pati termodifikasi banyak digunakan dalam pembuatan *salad cream*, *mayonnaise*, saus kental, produk-produk konfeksioneri (permen, coklat dan lain-lain), *breaded food*, *lemon curd*. Saat ini metode yang banyak digunakan untuk memodifikasi pati adalah modifikasi dengan asam, modifikasi dengan enzim, modifikasi dengan oksidasi dan modifikasi ikatan silang. Setiap metode modifikasi tersebut menghasilkan pati termodifikasi dengan sifat berbeda-beda. Dalam hal ini pati digunakan sebagai bahan pengental.

Pengental merupakan bahan tambahan yang digunakan untuk menstabilkan, memekatkan atau mengentalkan makanan yang dicampurkan dengan air, sehingga membentuk kekentalan tertentu. Contoh pengental adalah pati, gelatin, dan gum (agar, alginat, karagenan). Tujuan pengentalan adalah mengurangi sejumlah air

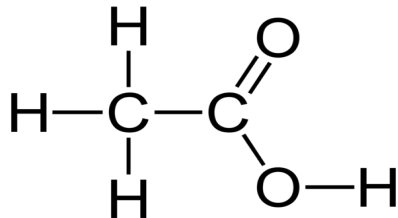
sehingga menurunkan volume produk. Dengan turunnya volume produk pangan ini, maka akan memudahkan transportasi dan penyimpanan.

Pati alami secara umum memiliki kekurangan yang sering menghambat aplikasinya di dalam proses pengolahan pangan di antaranya adalah:

1. Kebanyakan pati alami menghasilkan suspensi pati dengan viskositas dan kemampuan membentuk gel yang tidak seragam (konsisten). Hal ini disebabkan profil gelatinisasi pati alami sangat dipengaruhi oleh iklim dan kondisi fisiologis tanaman, sehingga jenis pati yang sama belum tentu memiliki sifat fungsional yang sama.
2. Kebanyakan pati alami tidak tahan pada pemanasan suhu tinggi. Dalam proses gelatinisasi pati, biasanya akan terjadi penurunan kekentalan (*viscosity breakdown*) suspensi pati dengan meningkatkan suhu pemanasan. Apabila dalam proses pengolahan digunakan suhu tinggi maka akan dihasilkan kekentalan produk yang tidak sesuai.
3. Pati tidak tahan pada kondisi asam. Pati mudah mengalami hidrolisis pada kondisi asam yang mengurangi kemampuan gelatinisasinya. Pada kenyataannya banyak produk pangan yang bersifat asam dimana penggunaan pati alami sebagai pengental menjadi tidak sesuai, baik selama proses maupun penyimpanan. Misalnya, apabila pati alami digunakan sebagai pengental pada pembuatan saus, maka akan terjadi penurunan kekentalan saus selama penyimpanan yang disebabkan oleh hidrolisis pati.
4. Pati alami tidak tahan terhadap proses mekanis, dimana viskositas pati akan menurun dengan adanya proses pengadukan atau pemompaan.
5. Kelarutan pati yang terbatas di dalam air. Kemampuan pati untuk membentuk tekstur yang kental dan gel akan menjadi masalah apabila dalam proses pengolahan diinginkan konsentrasi pati yang tinggi namun tidak diinginkan kekentalan dan struktur gel yang tinggi.

## 2.7 Asam Asetat

Asam asetat adalah senyawa kimia asam organik yang dapat di produksi dalam berbagai konsentrasi. dalam bentuk murni asam asetat di kenal sebagai asam asetat glasial karena berubah menjadi kristal jika dalam suhu dingin. Asam asetat atau asam cuka dapa juga digunakan untuk pemberi rasa asam dan aroma pada makanan, asam asetat juga digunakan dalam produksi polimer seperti polietilena teraflalat, selulosa asetat dan polivin asetat, maupun berbagai macap serat dan kain dalam industri makanan, asam asetat digunakan sebagai pengatur keasaman. Dirumah tangga asam asetat encer juga digunakan sebagai pelunak air. Struktur asam asetat dapat dilihat pada gambar 5.

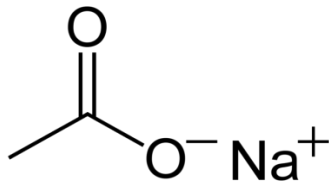


**Gambar 5.** Struktur Asam Asetat

Kondisi asam akan menghambat pertumbuhan bakteri, menjaga makanan aman dari kontaminasi (dapat dikatakan bisa juga di gunakan sebagai bahan pengawet), dalam setahun kebutuhan dunia akan asam asetat mencapai 6/5 juta ton. Asam cuka di dalam industri makanan biasanya campuran dengan konsentrasi asam asetat sekitar 5 persen. Pada tekanan asmosferik, titik didihnya 118,1°C.

## 2.8 Soda Caustic

NaOH banyak digunakan didalam laboratorium kimi adalah untuk reagen sumber ion hidroksida, OH<sup>-</sup>. Hal ini berdasarkan pertimbangan bahwa basa NaOH sangat mudah larut. Natrium hidroksida merupakan suatu basa kuat yang sangat mudah larut dalam air. Senyawa ini biasa disebut sebagai soda kaustik, atau soda api karena sifatnya yang terasa panas dan licin jika terkena kulit. NaOH merupakan senyawa ionic yang memiliki titik lebur 318°C dan titik didih 1390°C. NaOH sangat mudah larut dalam air dan kelarutannya bersifat eksotermis. Struktur natrium hidroksida dapat dilihat pada gambar 6.



**Gambar 6.** Struktur Natrium Hidroksida

Selain itu, NaOH juga banyak digunakan sebagai standar sekunder pada eksperimen titrasi asam basa. Akan tetapi, penyimpanan larutan NaOH yang telah distandarisasi harus dalam ruang tertutup karena sifat NaOH yang bersifat higroskopis membuat larutannya juga mudah untuk menyerap gas CO<sub>2</sub> dalam atmosfer.