

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Onggok

Onggok merupakan limbah dari industri tapioka yang berbentuk padatan yang diperoleh pada proses ekstraksi. Pada proses ekstraksi ini diperoleh suspensi pati sebagai filtratnya dan ampas yang tertinggal sebagai onggok. Adapun komposisi kimia onggok dapat dilihat pada Tabel 1 dan penampakan onggok Gambar 1. Komponen penting yang terdapat dalam onggok adalah pati dan serat kasar. Pati dan serat kasar yang terdapat di onggok dapat diuraikan secara enzimatik sebagai bahan baku bioetanol. Kandungan ini berbeda untuk setiap daerah tempat tumbuh, jenis dan mutu ubi kayu, teknologi yang digunakan, dan penanganan ampas itu sendiri (Fahmi, 2008). Proses produksi industri tapioka dapat dilihat pada Gambar 2

Pada tahun 2011, total produksi singkong di Indonesia mencapai 24.044.025 ton dengan luas lahan 1.184.696 ha, sedangkan total produksi singkong Provinsi Lampung mencapai 9.193.676 ton dengan luas panen sebesar 368.096 ha (BPS Provinsi Lampung, 2011). Berdasarkan total produksi tersebut, Provinsi Lampung merupakan salah satu daerah penghasil singkong tertinggi di Indonesia.



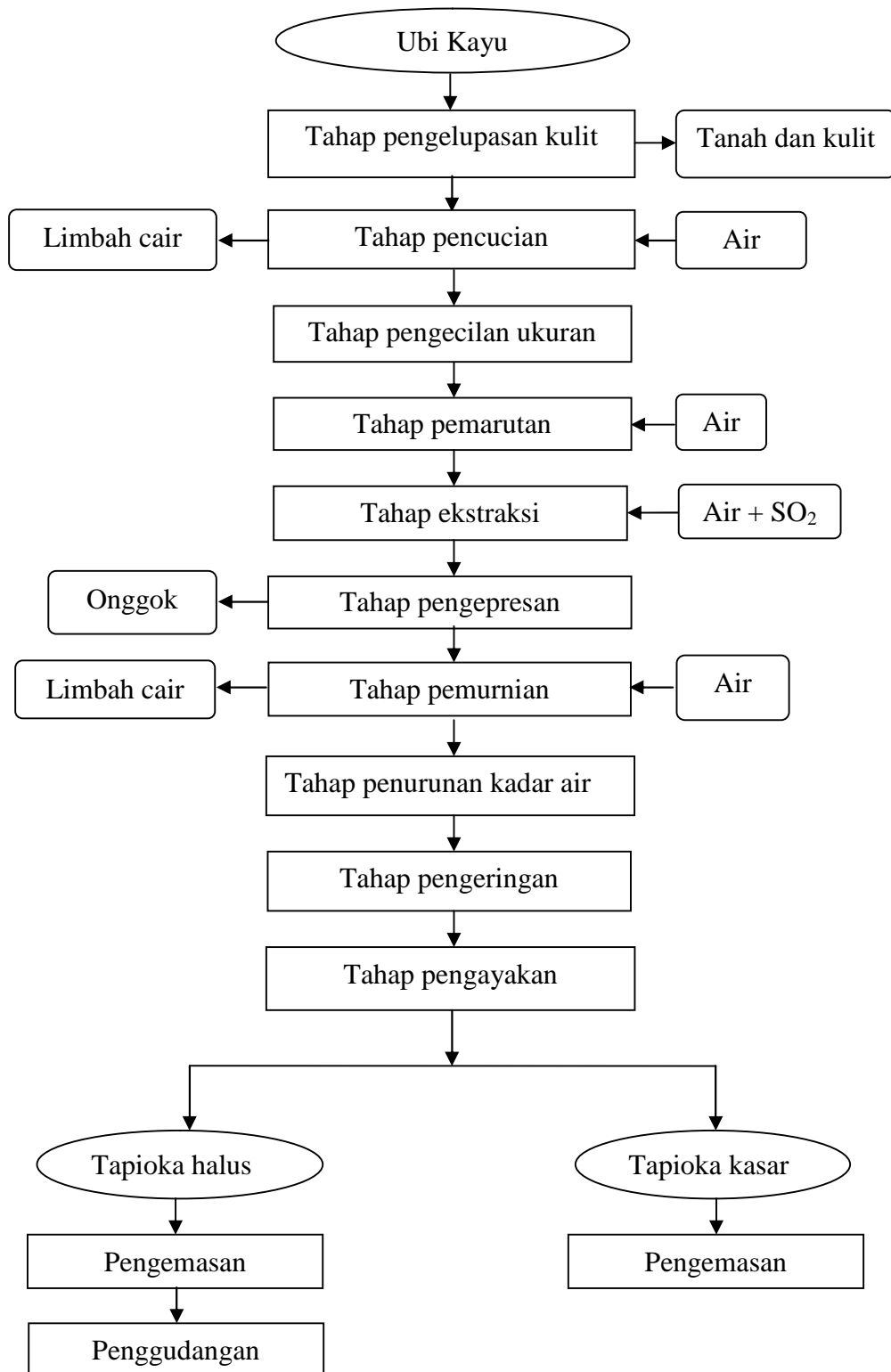
Gambar 1. Onggok industri tapioka
Sumber : Tarmudji, 2009

Tabel 1. Komposisi kimia onggok

Komposisi kimia (%)	A	B	C
Air	14,32	16,86	20,00
Protein	0,80	6,42	1,57
Lemak	0,25	0,25	0,26
Abu	-	8,50	-
Serat kasar	21,92	8,14	10,00
Pati	60,60	62,97	68,00

Sumber : a. Hendri (1999); b. Tjiptadi (1982); c. Lamiya dan Mareta (2010)

Menurut Kementrian Lingkungan Hidup (2009), industri tapioka skala besar umumnya dengan kapasitas 700 ton per hari dapat menghasilkan tapioka sebanyak 140 ton per hari dan onggok yang dihasilkan sejumlah 175 ton per hari. Berdasarkan jumlah dan kandungannya, onggok mempunyai potensi yang besar untuk dimanfaatkan menjadi produk yang lebih bernilai, salah satunya diproduksi sebagai bioetanol. Berdasarkan perhitungan menurut Badger (2007), dari total onggok sebesar 2.174.000 ton per tahun diperoleh potensi etanol dapat mencapai 266.276 kL.



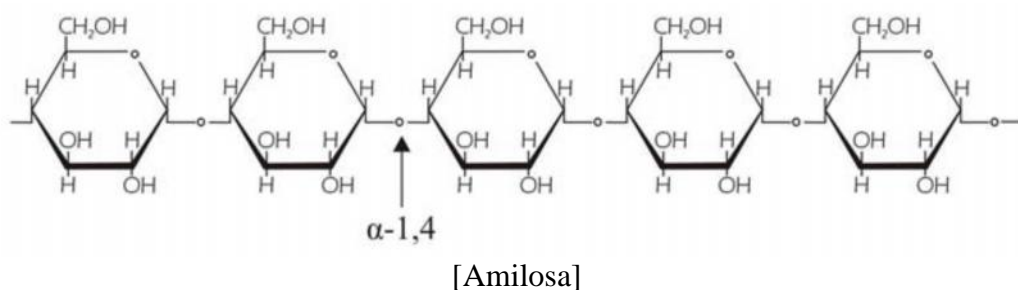
Gambar 2. Diagram alir proses produksi tapioka di PT. Umas Jaya Agrotama
 Sumber : Prayati (2005)

B. Kandungan Utama Onggok

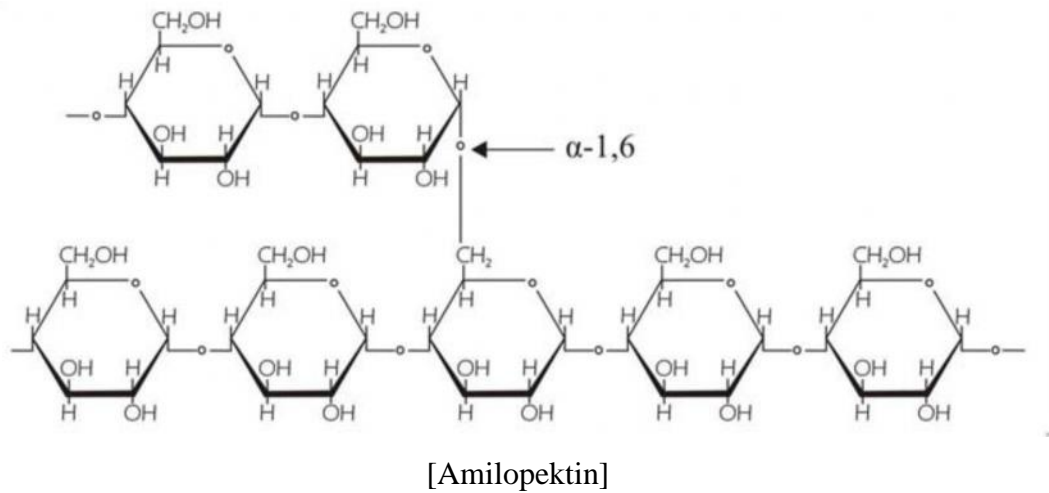
Onggok masih memiliki kandungan pati dan serat kasar karena pada saat ekstraksi tidak semua kandungan pati terikut dan tersaring bersama filtrat. Pati dan serat kasar merupakan komponen karbohidrat dalam onggok yang masih potensial untuk dimanfaatkan.

1. Pati

Pati merupakan polimer dari glukosa yang tersusun atas ikatan α -D-glikosida. Pati terdiri dari dua komponen utama, yaitu amilosa dan amilopektin. Amilosa merupakan polimer linear dengan ikatan α -1,4-glukosa. Amilopektin memiliki molekul yang berukuran lebih besar dari amilosa, memiliki ikatan α -1,4-glukosida dan berbentuk cabang pada ikatan α -1,6-glukosida (*British Nutrition Foundation*, 1990) serta pati alami biasanya mengandung amilopektin lebih banyak daripada amilosa. Butiran pati mengandung amilosa berkisar 15% - 30%, sedangkan amilopektin berkisar antara 70% - 85% (Jane dan Chen, 1992). Perbandingan antara amilosa dan amilopektin akan berpengaruh terhadap sifat kelarutan dan derajat gelatinisasi pati (Jane dan Chen, 1992). Struktur amilosa dapat dilihat pada Gambar 3 dan struktur amilopektin dapat dilihat pada Gambar 4.



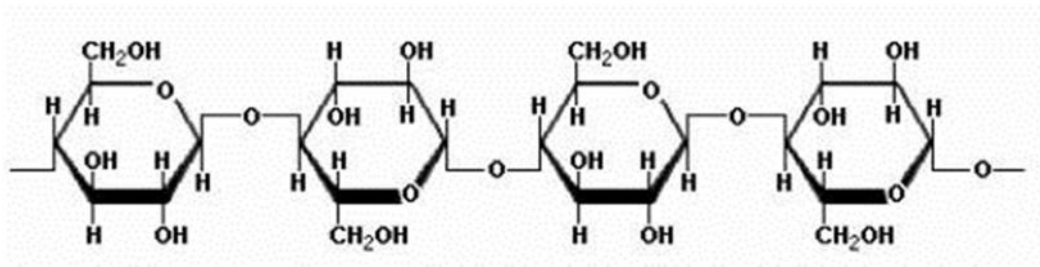
Gambar 3. Struktur amilosa
Sumber: Suriadi, 1985



Gambar 4. Struktur amilopektin
Sumber: Suriadi, 1985

2. Serat Kasar

Serat kasar merupakan serat tumbuhan yang tidak dapat larut dalam air. Serat kasar yang terdapat pada onggok mengandung hemiselulosa dan selulosa yang merupakan bagian terbesar dari komponen polisakarida non pati (Arnata, 2009). Selulosa merupakan senyawa organik penyusun utama dinding sel tumbuhan. Polimer selulosa umumnya tersusun oleh monomer-monomer anhidroglukosa atau glukopiranososa yang saling berhubungan pada posisi atom karbon 1 dan 4 oleh ikatan α -glukosida. Selulosa termasuk homopolimer linier dengan monomer berupa D-anhidroglukosa yang saling berkaitan dengan ikatan α -1,4-glikosidik. Rumus empiris selulosa adalah $(C_6H_{10}O_5)_n$ dengan n adalah jumlah satuan glukosa yang berikatan dan berarti juga derajat polimerisasi selulosa. Selulosa murni memiliki derajat polimerisasi sekitar 14.000, namun dengan pemurnian biasanya akan berkurang menjadi sekitar 2.500 (Nevell dan Zeronian, 1985). Struktur selulosa dapat dilihat pada Gambar 5.

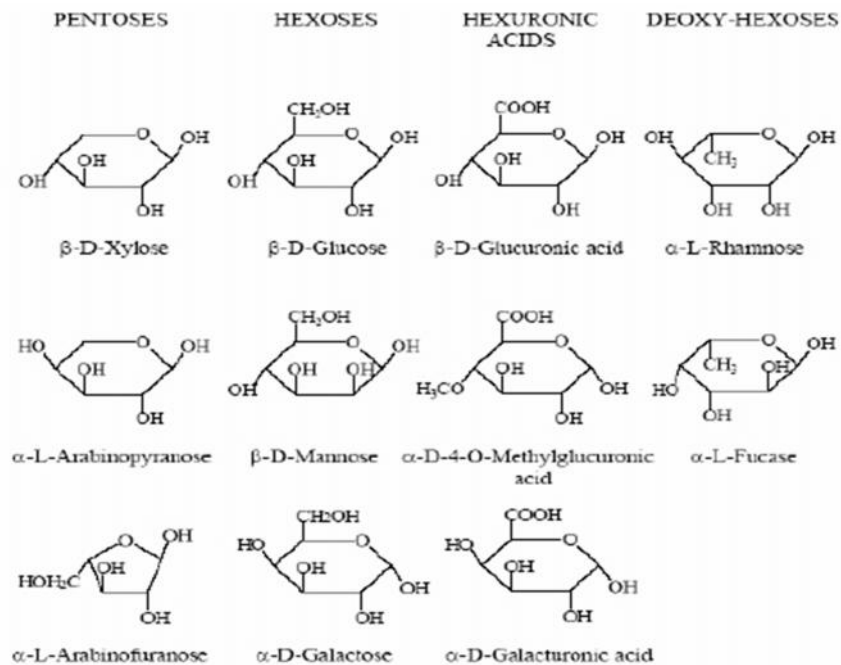


Gambar 5. Struktur selulosa
Sumber : Zamora, 2011

Hemiselulosa adalah polisakarida non selulosa yang pokok, terkandung dalam serat dengan berat molekul 4000–15.000 (Soenardi, 1976). Hemiselulosa terdapat dalam serat dan tergolong senyawa organik. Hemiselulosa juga terdapat di dinding sel bersamaan dengan selulosa, terutama di daerah amorf dan di dalam lamella tengah (Soenardi, 1976). Hemiselulosa mirip dengan selulosa yang merupakan polimer gula. Namun, berbeda dengan selulosa yang hanya tersusun dari glukosa, hemiselulosa tersusun dari bermacam-macam jenis gula. Monomer gula penyusun hemiselulosa terdiri dari monomer gula berkarbon 5 (C-5) dan 6 (C-6), misalnya: xylosa, mannose, glukosa, galaktosa, arabinosa dan sejumlah kecil rhamnosa, asam glukoroat, asam metal glukoronat dan asam galaturonat (Winarno, 2008). Hemiselulosa lebih mudah dihidrolisis daripada selulosa, tetapi gula C-5 lebih sulit difermentasi. Kandungan hemiselulosa di dalam biomassa lignoselulosa berkisar antara 11% hingga 37% (berat kering biomassa) (Winarno, 2008). Gambar struktur hemiselulosa disajikan dalam Gambar 6.

Perbedaan hemiselulosa dengan selulosa yaitu hemiselulosa mudah larut dalam alkali tapi sukar larut dalam asam, sedangkan selulosa adalah sebaliknya. Rantai utama hemiselulosa dapat terdiri atas satu jenis monomer (homopolimer), seperti

xilan, atau terdiri atas dua jenis atau lebih dari satu monomer (heteropolimer), seperti glukomannan. Rantai molekul hemiselulosa lebih pendek daripada selulosa (Winarno, 2008).



Gambar 6. Struktur hemiselulosa

Sumber : Fengel dan Wegener, 1995

C. Enzim

Enzim adalah suatu protein yang bertindak sebagai katalisator reaksi biologis atau lebih sering disebut sebagai biokatalisator (Mahartantri, 2005). Menurut Winarno dan Fardianz, (1984), dengan adanya katalisator enzim suatu reaksi dapat dipercepat kira-kira 10^{12} sampai 10^{20} kali jika dibandingkan dengan reaksi tanpa katalisator. Berdasarkan hukum Michaelis-Menten kecepatan reaksi akan meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi substrat. Kecepatan reaksi akan terus meningkat dengan nilai yang semakin kecil hingga mencapai titik batas

dimana enzim jenuh dengan substrat (Poedjiadi, 1994). Titik batas ini disebut kecepatan maksimum (V_{\max}) (Lehninger, 1997).

Faktor-faktor yang mempengaruhi kerja enzim (Poedjiadi, 1994) adalah:

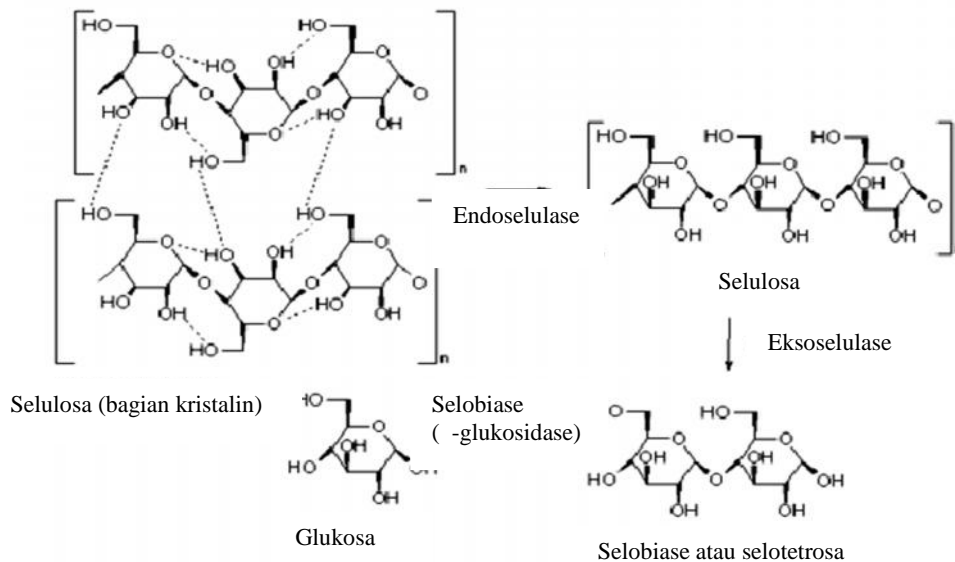
1. Pada suatu konsentrasi substrat tertentu, kecepatan reaksi bertambah dengan bertambahnya konsentrasi enzim.
2. Dengan konsentrasi enzim yang tetap, perubahan substrat akan menambah kecepatan reaksi.
3. Kenaikan suhu dapat menyebabkan denaturasi, sehingga bagian aktifnya terganggu, akibatnya konsentrasi spesifik enzim berkurang dan kecepatan reaksinya turun.
4. Struktur ion enzim tergantung pada pH lingkungannya, enzim dapat terbentuk ion(+) atau (-) atau bermuatan ganda (switter ion). pH dapat menyebabkan proses denaturasi yang dapat mengakibatkan menurunnya aktivitas enzim.
5. Adanya hambatan *irreversibel* yang disebabkan oleh terjadinya destruksi atau modifikasi sebuah gugus fungsi atau lebih, yang terdapat pada molekul enzim. Hambatan reversibel dapat berupa hambatan bersaing dan tak bersaing.

D. Enzim Selulase

Enzim selulase dapat menghidrolisis ikatan (1-4) pada selulosa. Hidrolisis enzim selulase merupakan hidrolisis dengan penggabungan tiga tipe enzim, yaitu Endo-1,4- β -D-glucanase, Exo-1,4- β -D-glucanase, dan β -glucosidase. Menurut Ikram *et al.*, (2005) mekanisme kerja dari masing-masing tipe enzim ini adalah sebagai berikut:

- Endo-1,4- β -D-glucanase (endoselulase, carboxymethylcellulase atau CMCase), memotong ikatan rantai dalam selulosa menghasilkan molekul-molekul selulosa yang lebih pendek.
- Exo-1,4- β -D-glucanase (cellobiohidrolase), mengurai selulosa dari ujung pereduksi dan non pereduksi untuk menghasilkan selobiosa.
- β -glucosidase (cellobiase), mengurai selobiosa menjadi glukosa.

Mekanisme hidrolisis selulosa oleh enzim selulase disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Mekanisme hidrolisis selulosa oleh enzim selulase
Sumber: Anonim, 2009

Selulase diproduksi oleh fungi, bakteri, tumbuhan, dan ruminansia. Produksi komersial selulase pada umumnya menggunakan fungi atau bakteri yang telah diisolasi. Fungi adalah mikroorganisme utama yang dapat memproduksi selulase, meskipun beberapa bakteri dan *actinomycetes* telah dilaporkan juga menghasilkan selulase. Fungi berfilamen seperti *Trichoderma* dan *Aspergillus* adalah penghasil selulase dan *crude enzyme* secara komersial. Fungi-fungi tersebut sangat efisien dalam memproduksi selulase (Ikram *et al.*, 2005).

Hasil penelitian Samsuri *et al.* (2009), menunjukkan kondisi optimum inkubasi untuk aktivitas enzim selulase pada suhu 45°C - 50°C dan pH 4,8; pada pH 4,8 dan suhu 50°C (Gunam *et al.*, 2011); dan pada pH (tingkat keasaman) 4,8 dan suhu 40°C (Srinorakutara *et al.*, 2006). Perbedaan suhu enzim selulase biasanya karena sumber enzim yang berbeda.

E. Enzim - Amilase

Enzim -amilase merupakan enzim yang memutuskan ikatan glikosidik pada bagian dalam rantai pati secara acak. Enzim -amilase hanya spesifik untuk memutuskan atau menghidrolisis ikatan -1,4-glikosidik tetapi mampu melewati titik percabangan (ikatan -1,6-glikosidik) untuk memutuskan ikatan ikatan -1,4-glikosidik disebaliknya sehingga menghasilkan isomaltase. Hasil hidrolisis pati dan glikogen oleh -amilase adalah oligosakarida (maltodekstrin), maltosa, dan sejumlah kecil glukosa yang mempunyai konfigurasi gula , seperti substrat awal (Kunamneni *et al.*, 2005).

Mikroorganisme penghasil enzim amilase dapat berupa bakteri dan kapang. Bakteri yang dapat menghasilkan amilase diantaranya *B. Subtilis*, *B. licheniformis*, *Aspergillus sp.*, *Bacillus sp.*, dan *Bacillus circulans* (Arcintha, 2007). Bakteri tersebut menghasilkan amilase yang termotabil (suhu 70°C – 100°C), yaitu aktif atau bekerja dalam suhu tinggi sehingga proses hidrolisis menjadi lebih mudah dan cepat dengan adanya bantuan panas, sehingga proses pemutusan ikatan polisakarida lebih mudah.

Mekanisme kerja -amilase terjadi melalui dua tahap, yaitu tahap pertama adalah degradasi amilosa menjadi maltosa dan maltotriosa yang terjadi secara acak.

Degradasi ini terjadi sangat cepat dan diikuti dengan menurunnya viskositas dengan cepat pula. Tahap kedua terjadi pembentukan glukosa dan maltosa sebagai hasil akhir, dan caranya tidak acak. Pada tahap ini pembentukan relatif sangat lambat. Keduanya merupakan kerja enzim α -amilase pada molekul amilosa saja. Pada amilopektin, kerja α -amilase akan menghasilkan glukosa, maltosa dan berbagai jenis α -limit dekstrin, yaitu oligosakarida yang terdiri dari 4 atau lebih residu gula yang semuanya mengandung ikatan α -(1,6) (Winarno, 1997). Menurut Tjokroadikoesoemo (1986) pH optimum untuk enzim α \pm 6 pada suhu optimum 60°C, pH optimum untuk β -amilase yaitu pada pH 5,5 dan suhu 100°C (Srinorakutara *et al.*, 2006). Perbedaan suhu enzim α -amilase biasanya karena sumber enzim yang berbeda.

F. Enzim Glukoamilase

Enzim glukoamilase merupakan enzim yang mampu memecah ikatan polimer monosakarida pada bagian luar dan menghasilkan unit-unit glukosa dari ujung non-pereduksi rantai polimer polisakarida. Enzim ini bersifat eksoamilase, yaitu memutuskan rantai pati menjadi molekul-molekul glukosa pada bagian non pereduksi, baik pada ikatan α -1,4 dan α -1,6 glikosidik (Kearsley, 1995).

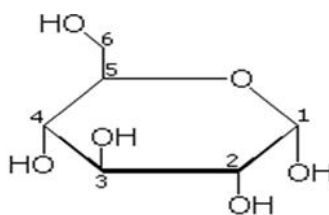
Glukoamilase diproduksi dalam jumlah besar dari kapang dan khamir, tetapi hanya *Aspergillus* dan *Rhizopus* yang digunakan secara komersial. Suhu optimum untuk enzim glukoamilase berkisar 60°C dengan pH optimum sekitar 4 – 4,5 (Yunianta *et al.*, 2010). Kondisi optimum enzim glukoamilase pada pH 4 - 5 dan suhu 50°C – 60°C (Forgaty, 1983). Menurut Kearsley (1995), suhu optimum

enzim glukoamilase berkisar 55°C - 66°C dan pH 4 - 4,5. Suhu optimum pada enzim glukoamilase berbeda disebabkan karena sumber enzim.

G. Gula Reduksi

Gula reduksi merupakan monosakarida dengan enam atom C yang disebut heksosa. D-Glukosa terdiri atas gugus polialkohol dan gugus aldehyd. Glukosa memiliki struktur siklik dengan kelompok aldehyd (atom karbon 1) dan gugus hidroksil (atom karbon 6) (BeMiller *et al.*, 2008). Karbohidrat yang termasuk dalam gula reduksi adalah semua jenis monosakarida dan beberapa disakarida yang masih memiliki gugus hidroksil, aldehyd atau keton bebas pada atom C_1 nya (Poedjiadi, 1994).

Salah satu monosakarida yang termasuk gula reduksi adalah glukosa. Glukosa merupakan aldehyda (mengandung gugus $-\text{CHO}$). Lima karbon dan satu oksigennya membentuk cincin yang disebut cincin piranosa, bentuk paling stabil untuk aldosa berkarbon enam. Dalam cincin ini, tiap karbon terikat pada gugus samping hidroksil dan hidrogen kecuali atom kelimanya, yang terikat pada atom karbon keenam di luar cincin, membentuk suatu gugus CH_2OH . Struktur cincin ini berada dalam kesetimbangan dengan bentuk yang lebih reaktif pada pH 7 (Anonim, 2009). Struktur glukosa dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Struktur glukosa (α -D-glukopiranos)
 Sumber: Anonim, 2009