Modifikasi Pati Tapioka secara *Cross-linking* dengan menggunakan Natrium Asetat

(Skripsi)

Oleh
Ari Bowo Slamet Effendy

Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Lampung
2016

ABSTRACT

CROSS-LINKING MODIFICATION OF TAPIOCA STARCH USING SODIUM ACETATE

By

Ari Bowo Slamet Effendy

Cassava starch modification by cross-linking using sodium acetate with different amounts (10%, 15%, and 20% w/w) was performed. Functional properties (ash content, moisture content, gelatinization temperature, swelling, solubility, IR absorption and thermal properties) of the modified starch were compared with those of the native cassava starch. The modified samples were found to exhibit improved propreties (i.e. high solubilty and lower mass loss) than native starch. Modified starch showed great improvement in their solubility of ~80% compared with ~30% of the native cassava starch. Modified starch also have less mass loss than native starch in DTA/TGA test.

Keyword : Tapioca Starch, Starch Modification, Cross-linking, FTIR, DSC, DTA/TGA

ABSTRAK

MODIFIKASI PATI TAPIOKA SECARA *CROSS-LINKING* DENGAN MENGGUNAKAN NATRIUM ASETAT

Oleh

Ari Bowo Slamet Effendy

Modifikasi pati tapioka menggunakan natrium asetat dengan jumlah yang berbeda(10%, 15% , dan 20% b/b) telah dilakukan. Sifat-sifat fungsional(kadar abu, kadar air, suhu gelatinisasi, pembengkakkan, kelarutan, absorbsi IR, dan sifat termal) pati termodifikasi dibandingkan dengan pati asli. Pati termodifikasi menunjukkan peningkatan berbagai sifat sifat. Pati termodifikasi menunjukan pengingkatan kelarutan yang tinggi yakni ~80% dibandingkan pati asli ~30%. Pati termodifikasi juga kehilangan massa lebih sedikit dibandingkan pati asli pada uji DTA/TGA

Kata kunci : Pati tapioka, Modifikasi pati, *Cross-linking*, FTIR, DSC, DTA/TGA

Modifikasi Pati Tapioka secara *Cross-linking* dengan menggunakan Natrium Asetat

Oleh

Ari Bowo Slamet Effendy

Skripsi

Sebagai Salah Satu Syarat untuk Memperoleh Gelar
SARJANA SAINS

Pada

Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2016

Judul Skripsi	: **MODIFIKASI PATI TAPIOKA SECARA CROSS-LINKING DENGAN MENGGUNAKAN NATRIUM ASETAT**
Nama Mahasiswa	: Ari Bowo Slamet Effendy
Nomor Pokok Mahasiswa	: 0917011020
Jurusan	: Kimia S1
Fakultas	: Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

MENYETUJUI

1. Komisi Pembimbing

Andi Setiawan, Ph.D.
NIP 19580922 198811 1 001

2. Ketua Jurusan Kimia

Dr. Eng. Suripto Dwi Yuwono, M.T.
NIP 19740705 200003 1 001

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

Ketua : **Andi Setiawan, Ph.D.** .....

Sekretaris : **Dr. Eng. Suripto Dwi Yuwono, M.T.** .....

Penguji
Bukan Pembimbing : **Prof. Wasinton Simanjuntak, M.Sc., Ph.D.** .....

2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Prof. Warsito, S.Si., D.E.A., Ph.D.
NIP 19710212 199512 1 001

Tanggal Lulus Ujian Skripsi : **8 Agustus 2016**

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Teluk Betung pada tanggal 9 Juli 1991, sebagai anak kedua dari tiga bersaudara, dari Bapak Bambang Eddy Effendy dan Ibu Novita Sari Dewi. Penulis menyeselesaikan pendidikan sekolah dasar di SD Xaverius Teluk Betung pada tahun 2003. Kemudian penulis melanjutkan pendidikan di SMP Xaverius Teluk Betung dan selesai pada tahun 2006. Pada tahun yang sama, penulis melanjutkan pendidikan di SMA Immanuel dan lulus pada tahun 2009, dan penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung pada tahun 2009 melalui jalur Seleksi Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SMPTN).

Selama menempuh pendidikan di kampus, Penulis terdaftar menjadi anggota bidang II Himpunan Mahasiswa Kimia (Himaki) tahun 2009/2010. Penulis pernah mengikuti Olimpiade Sains Nasional Perguruan Tinggi Indonesia (OSNPTI-Pertamina) dan memperoleh Juara 3 Tingkat Propinsi Lampung. Pada tahun 2012 penulis melakukan praktek kerja lapangan di Laboratarium Biomassa Terpadu Universitas Lampung. Penulis melaksanakan Kuliah Kerja Nyata (KKN) di desa Rejo Mulyo kecamatan Way Serdang kabupaten Mesuji.

Kupersembahkan karya ini sebagai wujud tanda terima kasih dan tanggung jawabku kepada

Ayah dan Ibuku atas doa dan kasih sayang tulus yang kalian berikan,

Kakak dan adikku yang selalu memberi semangat dan dukungan yang luar biasa disetiap langkahku,

Semua sahabatku yang selalu menemani dan berjuang bersamaku,

Para guru dan dosen yang senantiasa membimbing dan membagi ilmunya untukku,

Serta almamater tercinta, yang selalu akan kubanggakan.

“Time Waits for No One”(Rolling Stones)

“So, how much time do I have left to change myself?” (Penulis)

“Kita tidak akan tahu apa itu penyesalan sebelum waktu berlalu dan kemudian berharap waktu bisa diulang kembali”

(Penulis)

SANWACANA

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan YME, karena berkat rahmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Skripsi dengan judul **"Modifikasi Pati Tapioka secara *Cross-linking* dengan menggunakan Natrium Asetat"** adalah salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung.

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Bapak Prof. Warsito, D.E.A.,Ph.D., selaku Dekan FMIPA Universitas Lampung.
2. Bapak Dr. Eng. Suripto Dwi Yuwono, M.T., selaku ketua jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung dan pembahas pertama penulis yang telah banyak memberikan kritik, arahan, dan saran kepada penulis.
3. Bapak Andi Setiawan, Ph. D., selaku pembimbing utama yang telah membimbing penulis dengan kesabaran, keikhlasan, memberikan banyak ilmu, saran, arahan, dan motivasi sehingga skripsi ini dapat terselesaikan.
4. Bapak Prof. Wasinton Simanjuntak, M.Sc., Ph.D., selaku pembahas kedua penulis, yang telah memberikan motivasi, arahan, nasehat, kritik, dan saran.

5. Bapak Diky Hidayat, M.Sc., selaku pembimbing akademik penulis yang telah banyak membantu dan memudahkan urusan administrasi dalam menyelesaikan skripsi penulis.
6. Seluruh Dosen Unila yang telah banyak memberikan ilmu pengetahuan dan pengalaman selama penulis kuliah.
7. Kedua orang tuaku yang telah membesarkan, merawat, dan mendidik penulis dengan segala cinta, kasih sayang, dan kesabaran yang tulus.
8. Kakakku dan adikku yang telah banyak memberi nasehat, motivasi, dan dukungan selama penulis kuliah.
9. Teman-teman 2009 yang selama ini selalu kompak dalam memberi semangat dan bantuan.
10. Seluruh mahasiswa kimia angkatan 2008, 2010, 2012, dan 2013.
11. Semua pihak yang telah membantu penulis dalam menyelesaikan skripsi ini.

Akhir kata, penulis memohon maaf kepada semua pihak apabila skripsi ini masih terdapat kesalahan dan kekeliruan, semoga skripsi ini dapat berguna dan bermanfaat sebagaimana mestinya.

Bandar Lampung, Juli 2016

Penulis,

Ari Bowo Slamet Effendy

DAFTAR ISI

Halaman

DAFTAR ISI i

DAFTAR TABEL iii

DAFTAR GAMBAR iv

I. PENDAHULUAN 1
1.1. Latar Belakang 1
1.2. Tujuan Penelitian 4
1.3. Manfaat Penelitian 4

II. TINJAUAN PUSTAKA 5
2.1. Pati 5
2.2. Modifikasi Pati 7
2.3. Spektroskopi *Fourier Transfrom Infrared* (FTIR) 11
2.4. *Difference Scanning Calorimetry (DSC)* 14
2.5. *Differential Thermal Analysis / Thermogravimetric Analysis (*DTA/TGA) 15

III. METODOLOGI PENELITIAN 18
3.1.Waktu dan Tempat Penelitian 18
3.2. Alat dan Bahan 18
3.3. Metode Penelitian 18
3.3.1. Modifikasi Pati 18
3.3.2. Pengujian sifat-sifat pati dan pati hasil modifikasi 19
3.3.2.1. Kadar Abu 19
3.3.2.2. Kadar Air 19
3.3.2.3. Suhu Gelatinisasi 20
3.3.2.4. Kemampuan Pembengkakkan dan kelarutan 20
3.3.2.5. Analisis menggunakan FTIR 21
3.3.2.6. Analisis menggunakan DSC 21
3.3.2.7. Analisis menggunakan DTA/TGA 21

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN 22
4.1 Modifikasi Pati 22
4.2 Suhu Gelatinisasi 23
4.3 Kemampuan Pembengkakkan dan kelarutan 24
4.4 Kadar Abu dan Air 26
4.5 Analisis FTIR 26
4.6 Analisis DSC 29
4.7 Analisis DTA/TGA 31

V. SIMPULAN DAN SARAN 34
5.1 Simpulan 34
5.2 Saran 34

DAFTAR PUSTAKA **35**

LAMPIRAN

DAFTAR TABEL

Tabel Halaman

1. Suhu Gelatinisasi 24
2. Kelarutan dan Pembengkakkan 26
3. Kadar Air dan Kadar Abu 26
4. Interpretasi IR 27

DAFTAR GAMBAR

Gambar Halaman

1. Struktur rantai linier dari molekul amilosa. 6
2. Struktur molekul amilopektin 6
3. Macam-macam modifikasi pati secara kimia 9
4. Skema *cross-linking* pati..... 10
5. Spektrum IR Pati Tapioka 14
6. Kurva TG-DTA Pati 17
7. Pati Asli. 22
8. .. Pati termodifikasi..... 22
9. .. Pati Asli (Sebelum dan Sesudah Gelatinisasi). 23
10.. Pati 10% (Sebelum dan Sesudah Gelatinisasi). 23
11.. Pati 15% (Sebelum dan Sesudah Gelatinisasi). 23
12.. Pati 20% (Sebelum dan Sesudah Gelatinisasi). 24
13.. Pati asli setelah proses sentrifugasi..... 24
14.. Pati modifikasi setelah proses sentrifugasi 25
15.. Pati asli setelah dioven..... 25
16.. Pati modifikasi setelah dioven 25
17.. Grafik IR Pati Asli dan Hasil Modifikasi 27

18.. Grafik DSC Pati Asli dan Hasil Modifikasi(mW/mg)..... 29

19.. Struktur Mikro dan Transisi Fasa Pati selama Gelatinisasi 29

20.. Grafik DSC Pati Asli dan Hasil Modifikasi(mW/min)..... 30

21.. Grafik TGA Pati Asli dan Hasil Modifikasi 31

22.. Grafik DTG Pati Asli dan Hasil Modifikasi 32

23.. Grafik DTA Pati Asli dan Hasil Modifikasi 33

I. PENDAHULUAN

1.1. Latar belakang

Di provinsi Lampung tapioka merupakan sumber pati yang murah dan tersedia banyak. Provinsi Lampung menghasilkan 18.022 ton tapioka pada tahun 2011. Provinsi Lampung juga merupakan provinsi penghasil terbesar singkong di Indonesia dengan produksi rata-rata 9 juta ton per tahun dengan total luas lahan singkong yang mencapai 366.830 hektar. Lampung saat ini terdapat 66 pabrik tepung tapioka yang tersebar, mulai di Lampung Tengah, Tulang Bawang, hingga Lampung Timur.

Permintaan pasar akan pati semakin meningkat dari tahun ke tahun. Pati selain menjadi sumber makanan, pati juga digunakan dalam industri sebagai pelapis kertas, perekat kertas, tekstil, karpet, lem dan pengikat, adsorben, dan bahan kapsul, implan pengganti tulang, semen tulang, bahan obat-obatan, dan kerangka rekayasa jaringan (Neelam dkk., 2012)

Namun pati memiliki keterbatasan dalam penggunaannya dalam industri. Kendala-kendala yang dihadapi adalah ketahanan panas dan tarik yang rendah, retrogradasi dan sineresis yang tinggi serta kelarutan dan kereaktivan yang rendah dalam pelarut organik.

Oleh karena itu, untuk memenuhi berbagai kebutuhan industri, sifat-sifat pati perlu dimodifikasi dengan bermacam-macam metode. Modifikasi pati diarahkan untuk memperbaiki sifat-sifat pati yang disebutkan di atas yang akan meningkatkan kegunaan pati. Modifikasi (pengubahan karakteristik fisika dan kimia untuk meningkatkan kualitas) dapat digunakan untuk meningkatkan sifat-sifat fisik-kimia yang kurang baik dari pati (Cock, 1982; Miyazaki dkk., 2006).

Banyak metode dan senyawa yang dapat digunakan dalam modifikasi pati. Modifikasi pati dapat dilakukan secara fisik, kimia, enzimatik, dan modifikasi genetik. Modifikasi pati secara kimia terbagi menjadi eterifikasi, esterifikasi, *cross-linking*, penanganan asam, oksidasi, dan modifikasi gabungan (campuran modifikasi kimia, fisik dan enzimatik). (Neelam dkk., 2012).

Modifikasi *cross-linking* dapat digunakan untuk mengubah sifat-sifat pati agar dapat digunakan dalam industri. Modifikasi menggunakan metode *cross-linking* meningkatkan kandungan amilopektin dari pati dan membuat pati lebih stabil dan berguna khususnya dalam pembuatan lem, pembuatan kertas, dan makanan beku (Hirsch dan Kokini 2002). Pati hasil *cross-linking* lebih tahan asam, panas dan *shearing* dibandingkan pati awal (Mirmoghtadaei dkk., 2009). Sehingga pati hasil *cross-linking* sesuai untuk makanan kaleng, bedak tabur bedah dan aplikasi lainnya (Miyazaki dkk., 2006).

Natrium asetat dapat digunakan sebagai agen *cross-linking*. Pati singkong yang dimodifikasi dengan natrium asetat memiliki kadar air 11.75 %, suhu gelatinisasi 79 ^{o}C, kelarutan 66,67 %, volume dan kemampuan pembengkakkan 1.0 dan 1.23. dibandingkan pati singkong yang dimodifikasi dengan ammonium fosfat memiliki

kadar air 15 %, suhu gelatinisasi 75 ^{o}C, kelarutan 37.06 %, volume dan kemampuan pembengkakkan 4.5 dan 3.76. Pati singkong awal memiliki kadar air 12.5 %, suhu gelatinisasi 69 ^{o}C, kelarutan 0 %, volume dan kemampuan pembengkakkan 10.5 dan 7.4 (Akpa dan Dagde, 2012).

Natrium asetat merupakan senyawa yang aman dan ramah lingkungan. Dalam industri makanan gabungan natrium asetat dan asam asetat 1 : 1 menghasilkan natrium diasetat untuk menghasilkan rasa “garam dan cuka” pada keripik kentang yang telah diberi *E-number* E262 (Anonim, 2013). Natrium asetat juga lebih murah dan ramah lingkungan daripada senyawa epoksi lain yang biasanya digunakan untuk “penyegel” beton untuk mengurangi kerusakan akibat perembesan air (Anonim, 2007).

Konsentrasi agen *cross-linking* memiliki peranan penting dalam sifat pati yang dihasilkan. Pati jagung yang dimodifikasi dengan STMP dan STPP (99:1 b/b) dengan konsentrasi yang berbeda (5,10,12 % b/b) menghasilkan sifat pati yang berbeda. Pati jagung yang dimodifikasi dengan 5, 10, 12 % STMP & STPP (99:1) memiliki derajat *cross-linking* dan faktor pembengkakkan yang berbeda-beda masing-masing 51.3 % ; 33.51, 98.1 % ; 20.25, 99.1 % ; 13.17. Pati jagung awal memiliki 0 % derajat *cross-linking* dan faktor pembengkakkan 38.92 (Koo dkk., 2010).

Meskipun modifikasi pati telah banyak dilakukan, literatur tentang modifikasi pati tapioka dan studi sifat termal pati masih sedikit jumlahnya. Dalam penelitian ini akan dilakukan modifikasi pati tapioka secara *cross-linking* dengan perlakuan konsentrasi natrium asetat 10, 15, 20 % (b/b) dan analisis sifat-sifat fisik pati yang

dihasilkan (kadar air, kadar abu, kelarutan, dan kemampuan pembengkakan). Pati kemudian akan dianalisis dengan FTIR dan diuji sifat termalnya dengan DT-TGA dan DSC.

1.2. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah,

1. Memodifikasi pati dengan natrium asetat dengan variasi konsentrasi natrium asetat.
2. Menganalisa perubahan sifat-sifat pati yang telah dimodifikasi oleh natrium asetat.
3. Mempelajari hubungan variasi konsentrasi natrium asetat dengan sifat pati yang dihasilkan.

1.3. Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah,

1. Menambah pengetahuan akan modifikasi pati tapioka.
2. Meningkatkan nilai ekonomi pati tapioka.

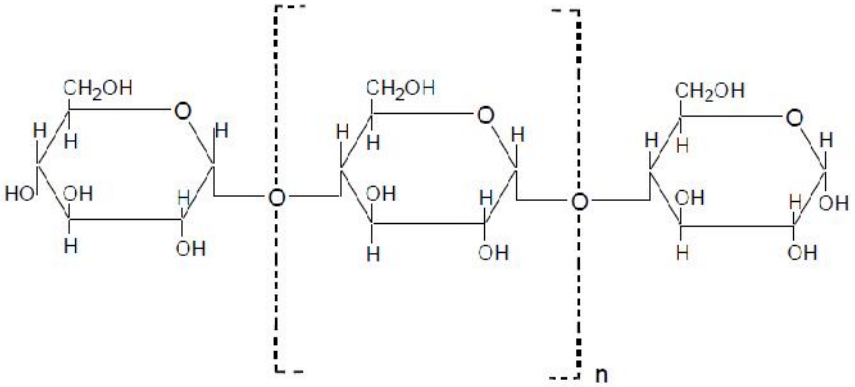
II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pati

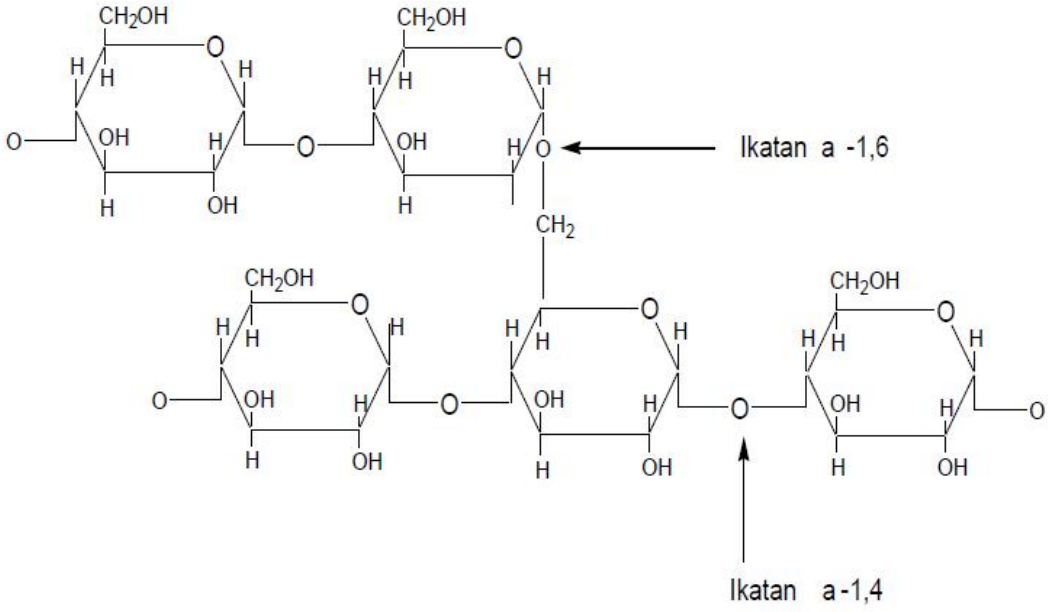
Pati secara alami terdapat di dalam senyawa-senyawa organik di alam yang tersebar luas seperti di dalam biji-bijian, akar, dan batang yang disimpan sebagai energi selama dormansi dan perkecambahan. Ketika tanaman menghasilkan molekul-molekul pati, tanaman akan menyimpannya di dalam lapisan-lapisan di sekitar pusat hilum membentuk suatu granula yang kompak (Smith, 1982).

Pati merupakan campuran dari amilosa dan amilopektin yang tersusun di dalam granula pati. Amilosa merupakan polimer linier yang mengandung 500-2000 unit glukosa yang terikat oleh ikatan α-(1,4) sedangkan amilopektin selain mengandung ikatan α-(1,4) juga mengandung ikatan α-(1,6) sebagai titik percabangannya. Molekul amilosa dan amilopektin dapat dilihat pada Gambar 1 dan Gambar 2 (Smith, 1982; Swinkels, 1985; Pomeranz, 1991).

Semua pati dihasilkan dengan beberapa perbandingan molekul amilosa dan amilopektin yang jumlahnya tergantung dari sumber tanaman asal, misalnya jagung mempunyai 25 % amilosa dan sisanya amilopektin. Jagung dengan amilosa tinggi dapat mencapai 80 % amilosa sedangkan tapioka hanya mengandung 17 % amilosa (Smith, 1982).



Gambar 1. Struktur rantai linier dari molekul amilosa.



Gambar 2. Struktur molekul amilopektin (Swinkels 1985).

Menurut Swinkels (1985) jika granula pati dipanaskan dan akan tercapai pada suhu dimana pada saat itu akan terjadi hilangnya sifat polarisasi cahaya pada hilum, mengembangnya granula pati yang bersifat tidak dapat kembali disebut dengan gelatinisasi.

Menurut Olku dan Rha (1978) di dalam Pomeranz (1991) gelatinisasi granula pati mencakup hal-hal sebagai berikut:

1. Hidrasi dan mengembangnya beberapa kali dari ukuran semula,
2. Hilangnya sifat *birefringence*,
3. Peningkatan kejernihan pasta,
4. Peningkatan dalam konsistensi dan pencapaian puncak secara cepat dan jelas,
5. Ketidaklarutan molekul-molekul linier dan pendifusian dari granula yang pecah,
6. Retrogradasi dari campuran sampai membentuk gel.

Suhu gelatinisasi untuk pati asli merupakan kisaran suhu, semakin besar kisaran suhunya sangat dipengaruhi oleh ikatan granula yang bervariasi sesuai dengan jenis pati. Kisaran suhu gelatinisasi pati jagung 70-89 ^{o}C, kentang 57-87 ^{o}C, gandum 50-86 ^{o}C, tapioka 68-92 ^{o}C, *Corn waxy* 68-90 ^{o}C (Smith, 1982; Swinkels, 1985).

2.2 Modifikasi Pati

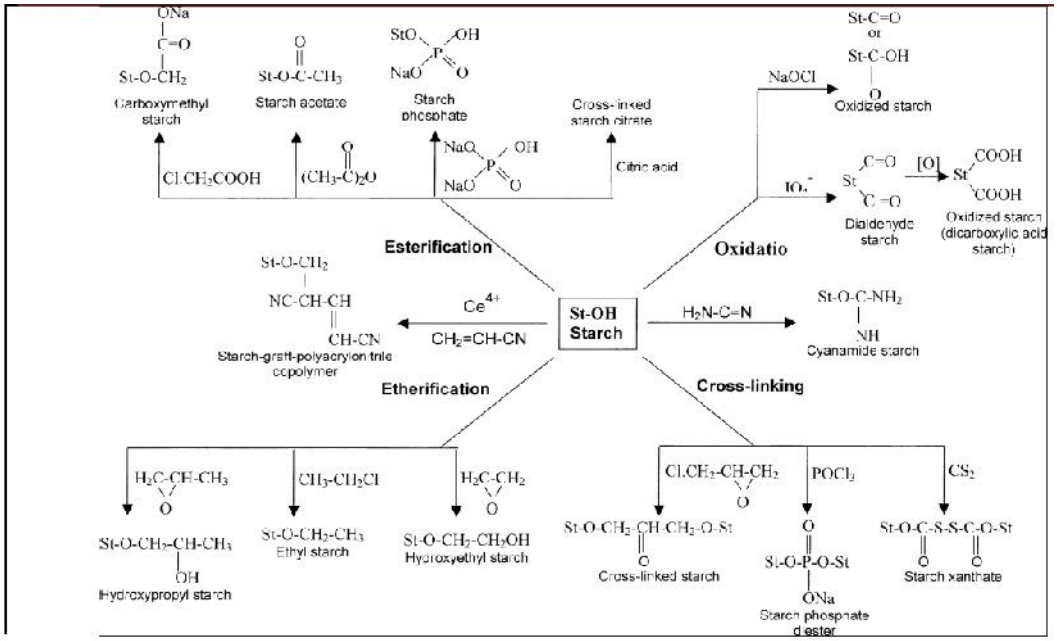
Setiap jenis pati memiliki karakteristik dan sifat fungsional yang berbeda. Peningkatan sifat fungsional dan karakteristik pati dapat diperoleh melalui modifikasi pati (Manuel, 1996). Pati modifikasi adalah pati yang telah diubah sifat aslinya, yaitu sifat kimia dan/atau fisiknya sehingga mempunyai karakteristik sesuai dengan yang dikehendaki (Wurzberg, 1989).

Pati termodifikasi adalah pati yang telah mengalami perlakuan fisik atau kimia secara terkendali sehingga mengubah satu atau lebih dari sifat asalnya, seperti suhu awal gelatinisasi, karakteristik selama proses gelatinisasi, ketahanan oleh

pemanasan, pengasaman dan pengadukan, serta kecenderungan retrodegrasi (Kusnandar, 2010).

Modifikasi pati dapat diklasifikasikan menjadi empat kategori; fisik, kimia, enzimatik, dan modifikasi genetik, yang bertujuan menghasilkan produk turunan yang baru dengan peningkatan sifat-sifat fisik-kimia dengan bentuk struktural yang berguna. Ada permintaan pasar yang sangat besar untuk kegunaan fungsional dan peningkatan sifat-sifat hasil modifikasi-modifikasi ini.

Modifikasi kimia melibatkan penambahan gugus fungsi ke dalam molekul pati yang menghasilkan perubahan sifat-sifat fisik-kimia. Modifikasi pati semacam ini mengubah sifat-sifat gelatinisasi, pengeleman, dan retrogradasi secara mendalam. Perubahan sifat-sifat pati yang didapat tergantung dari sumber pati, kondisi reaksi (konsentrasi pereaksi, waktu reaksi, pH, dan katalis), tipe subtituen, tingkatan subtitusi (Derajat subtitusi; DS1; atau subtitusi molar, MS2), dan distribusi molekul pati. Modifikasi biasanya dilakukan dengan pembuatan produk turunan secara eterifikasi, esterifikasi, *cross-linking* dan *grafting pati*; dekomposisi (hidrolisis asam atau enzimatik dan oksidasi pati). Namun teknik-teknik ini terbatas akibat masalah yang terkait lingkungan dan konsumen (Neelam dkk., 2012).



Gambar 3. Macam-macam modifikasi pati secara kimia (Neelam dkk., 2012)

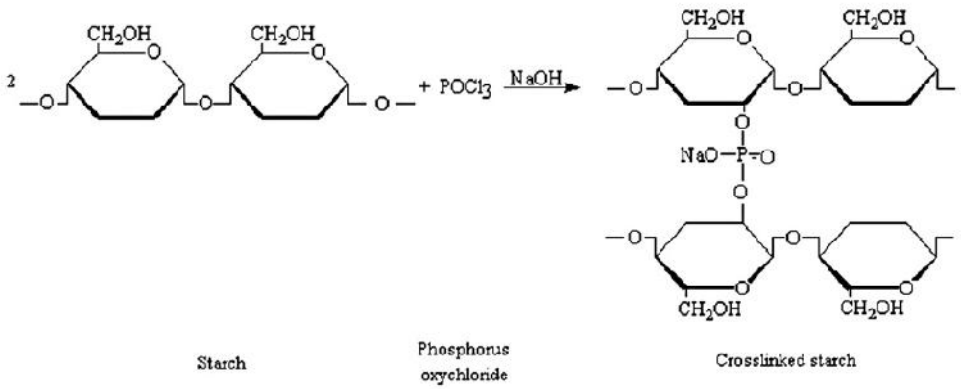
Modifikasi *cross-linking* memperkuat ikatan hidrogen antara granula pati dengan ikatan kimia yang bertindak sebagai jembatan antara molekul pati. Faktor-faktor yang penting dalam modifikasi *cross-linking* adalah komposisi kimia pereaksi, konsentrasi pereaksi, pH, suhu, dan waktu reaksi (Neelam dkk., 2012).

Karena derajat *cross-linking* pada pati makanan sangatlah rendah, tingkatan reaksi dan hasil pati hasil modifikasi sulit diukur secara kimiawi; sehingga diperlukan pengukuran secara fisik. Ketika fosforil klorida ($POCl_3$) ditambahkan ke *slurry* pati dengan kondisi basa (pH 8-12), gugus hidrofilik fosfor langsung bereaksi dengan hidroksil pati, membentuk dipati fosfat (*distarch phospate*) (Kaper dkk., 2003). *Cross-linking* tidak hanya mengubah sifat-sifat fisik namun juga sifat-sifat transisi suhu pati, walaupun efek *cross-linking* bergantung pada sumber pati dan jenis pereaksi *cross-linking*. Penurunan laju retrogradasi dan peningkatan suhu gelatinisasi telah ditinjau dalam pati hasil *cross-linking*, dan fenomena ini

berkaitan dengan penurunan kemampuan gerak rantai amorf dalam granula pati akibat jembatan antar molekul (Singh dkk., 2007).

Pati hasil *cross-linking* digunakan secara luas sebagai pengental makanan, khususnya dimana kekentalan yang tinggi dan stabil diperlukan. *Cross-linking* memperkecil pecahnya granula, hilangnya kekentalan, dan pembentukan pasta yang lengket dalam pemasakan. *Cross-linking* dilakukan dengan mereaksikan granula pati dengan pereaksi multifungsi yang mampu membentuk ikatan eter atau ester dengan gugus hidroksil dalam pati (Rutenberg dan Solarek, 1984; Wurzberg, 1986).

Ketika pereaksi spesifik mengandung dua atau lebih bagian yang mampu beraksi dengan gugus hidroksil, ada kemungkinan reaksi terjadi antara dua gugus hidroksil yang berbeda menghasilkan *cross-linking* antara gugus hidroksil pada molekul yang sama atau antara gugus hidroksil pada molekul yang berbeda (Gambar 4) (Miyazaki dkk., 2006).



Gambar 4. Skema *cross-linking* pati

Cross-linking memperkuat ikatan hidrogen dalam granula dengan ikatan kimia yang bertindak sebagai jembatan antara molekul. Sehingga, ketika pati hasil

cross-linking dipanaskan dalam air, granula dapat membengkak dan ikatan hidrogen melemah; namun, pati hasil *cross-linking* dapat memberikan integritas pati yang cukup untuk menjaga granula bengkak tetap utuh dan memperkecil atau mencegah hilangnya kekentalan. Natrium asetat (SOP), Natrium trimetafosfat (STMP), natrium tripolisfosfat, epiklorohidrin , fosforil klorida campuran anhidridat adipat dan asetat, dan campuran anhidridat susinat dan vinil asetat adalah pereaksi-pereaksi yang dapat digunakan secara legal untuk *cross-linking* pati (Code of Federal Regulations [CFR], 1995).

Cross-linking pati meningkatkan kestabilan pati dalam proses pemasakan, khususnya dalam kondisi asam. Namun, *cross-linking* juga mengurangi kejernihan pasta dan kestabilan dalam pendinginan. Sehingga, modifikasi lebih lanjut seperti hidroksipropilasi dan asetilasi digunakan untuk menghilangkan karakteristik pati hasil *cross-linking* yang tidak diharapkan (Miyazaki dkk., 2006).

2.3. Spektroskopi *Fourier Transfrom Infrared* (FTIR)

Untuk menentukan karakteristik suatu senyawa dapat dilakukan analisis dengan teknik spektroskopi. Spektroskopi merupakan ilmu yang mempelajari tentang interaksi antara energi cahaya dan materi (Silverstein dkk., 1986). Pada dasarnya prinsip dari Spektrofotometer FTIR adalah sama dengan Spektrofotometer Infra Red dispersi, perbedaannya adalah pengembangan pada sistem optiknya sebelum berkas sinar infra merah yang melewati contoh. Dasar pemikirannya berasal dari persamaan gelombang yang dirumuskan oleh Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) seorang ahli matematika dari Perancis. Dari deret Fourier tersebut intensitas

gelombang dapat digambarkan sebagai daerah waktu atau daerah frekuensi dimana:

$$\nu = c/\lambda$$

ν = frekuensi (Hz)

λ = Panjang gelombang (cm).

c = Kecepatan cahaya, ~2.998 x 10^{10} cm/sec.

Sedangkan energi radiasi elektromagnetik (E) berkaitan dengan frekuensi:

$$E = h\nu$$

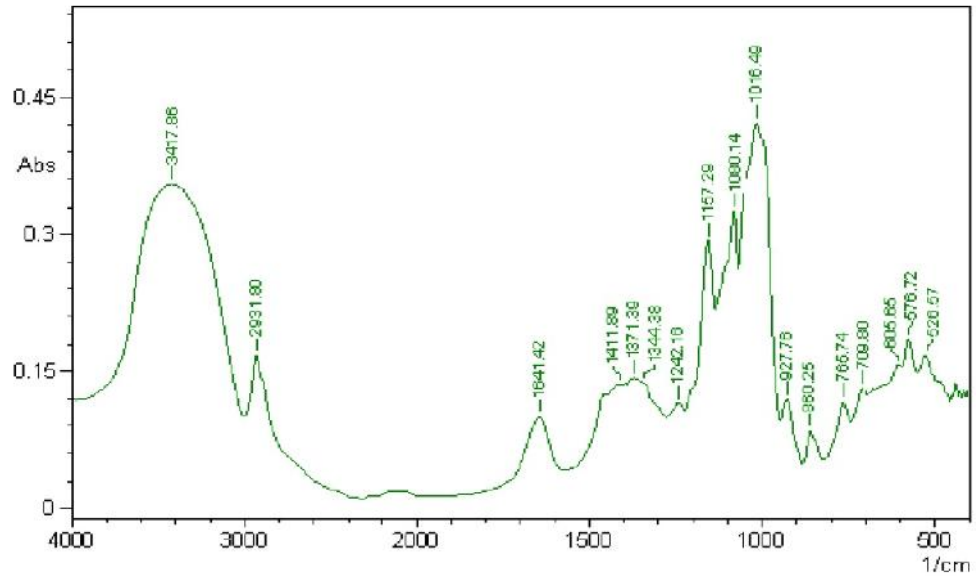
ν = Frekuensi (Hz), h = Konstanta Planck's, ~6.626x10^{-34} J/Hz

Perubahan gambaran intensitas gelombang energi radiasi elektromagnetik dari daerah waktu ke daerah frekuensi atau sebaliknya disebut Transformasi Fourier (*Fourier Transform*). Selanjutnya pada sistem optik peralatan instrumen *Fourier Transform Infra Red* dipakai dasar daerah waktu yang non dispersif (Silverstein dan Webster, 1998).

Spektroskopi FTIR merupakan metode yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa organik, gugus fungsi ini dapat ditentukan berdasarkan energi ikatan dari tiap atom. Sampel menyerap radiasi elektromagnetik di daerah infra merah yang menyebabkan terjadinya vibrasi ikatan kovalen. Hampir semua senyawa organik memiliki ikatan kovalen yang berbeda-beda, sehingga menghasilkan jenis vibrasi dan serapan yang berbeda-beda pula pada suatu spektrum IR. Suatu spektrum infra merah merupakan grafik antara panjang gelombang (μm) atau bilangan gelombang (cm^{-1}) dan transmisi-persen (%T) atau absorbansi (A) (Silverstein dkk., 1986).

Secara umum spektrum IR dibedakan menjadi tiga daerah. Daerah bilangan gelombang tinggi antara 4000-1300 cm^{-1} (2-7,7 µm) yang disebut daerah gugus fungsi karakteristik frekuensi tarik untuk gugus fungsi penting seperti C=O, OH, dan NH termasuk dalam daerah ini. Daerah frekuensi menengah, yakni antara 1300-900 cm^{-1} (7-11 µm) yang diketahui sebagai daerah *fingerprint*, yang mengabsorpsi secara lengkap dan umumnya kombinasi dari interaksi vibrasi, setiap molekul memberikan *fingerprint* yang unik.

Spektrum pada daerah ini menunjukkan nilai khusus dan merupakan referensi untuk daerah lain. Daerah antara 900-650 cm^{-1} (11-15 µm) menunjukkan klasifikasi umum dari molekul yang terbentuk dari absorbansi seperti cincin benzen tersubstitusi. Adanya absorbansi pada daerah bilangan gelombang rendah dapat memberikan data yang baik akan adanya senyawa aromatik. Selain itu adanya intensitas absorbansi di daerah frekuensi rendah juga menunjukkan adanya karakteristik senyawa dimer karboksilat, amina, atau amida (Coates, 2000).



Gambar 5. Spektrum IR Pati Tapioka (Sacithraa dkk, 2013)

2.4 *Difference Scanning Calorimetry* (DSC*)*

DSC merupakan teknik yang digunakan untuk menganalisa dan mengukur perbedaan kalor yang masuk ke dalam sampel dan referensi sebagai pembandingnya. Teknik DSC merupakan ukuran panas dan suhu peralihan dan paling berguna dari segi termodinamika kimia karena semua perubahan kimia atau fisik melibatkan entalpi dan entropi yang merupakan satu fungsi keadaan. Teknik DSC dengan aliran panas dari sampel tertentu adalah ukuran sebagai fungsi suhu atau massa.

Di dalam alat DSC terdapat dua *heater*, dimana di atasnya diletakkan wadah sampel yang diisi dengan sampel dalam wadah kosong. Wadah tersebut biasanya terbuat dari alumunium. Komputer akan memerintahkan *heater* untuk meningkatkan suhu dengan kecepatan tertentu, biasanya 10 ^{o}C per mernit.

Komputer juga memastikan bahwa peningkatan suhu pada kedua *heater* berjalan bersamaan (Widiarto, 2005).

Analisa DSC digunakan untuk mempelajari transisi fase, seperti *melting*, suhu transisi *glass* (Tg), atau dekomposisi eksotermik, serta untuk menganalisa kestabilan terhadap oksidasi dan kapasitas panas suatu bahan. Suhu transisi gelas (Tg) merupakan salah satu sifat fisik penting dari polimer yang menyebabkan polimer tersebut memiliki daya tahan terhadap panas atau suhu yang berbeda-beda. Dimana pada saat suhu luar mendekati suhu transisi glassnya maka suatu polimer mengalami perubahan dari keadaan yang keras kaku menjadi lunak seperti karet (Wunderlich, 2005).

2.5 *Differential Thermal Analysis / Thermogravimetric Analysis* (DTA/TGA)

Differential Thermal Analysis (DTA) adalah suatu teknik analisis termal dimana perubahan material diukur sebagai fungsi suhu. DTA digunakan untuk mempelajari sifat termal dan perubahan fasa akibat perubahan entalpi dari suatu material. Selain itu, kurva DTA dapat digunakan sebagai *finger print* material sehingga dapat digunakan untuk analisis kualitatif. Metode ini mempunyai kelebihan antara lain instrument dapat digunakan pada suhu tinggi, bentuk dan volume sampel yang fleksibel, serta dapat menentukan suhu reaksi dan suhu transisi sampel (Steven, 2001).

Prinsip analisis DTA adalah pengukuran perbedaan suhu yang terjadi antara material sampel dan pembanding sebagai hasil dari reaksi dekomposisi. Sampel adalah material yang akan dianalisis, sedangkan material referensi adalah material dengan substansi yang diketahui dan tidak aktif secara termal. Dengan

menggunakan DTA, material akan dipanaskan pada suhu tinggi dan mengalami reaksi dekomposisi. Dekomposisi material ini diamati dalam bentuk kurva DTA sebagai fungsi suhu yang diplot terhadap waktu. Reaksi dekomposisi dipengaruhi oleh efek spesi lain, rasio ukuran dan volume, serta komposisi materi. Suhu dari sampel dan pembanding pada awalnya sama sampai terdapat kejadian yang mengakibatkan perubahan suhu seperti pelelehan, penguraian, atau perubahan struktur kristal sehingga suhu pada sampel berbeda dengan pembanding. Bila suhu sampel lebih tinggi daripada suhu pembanding maka perubahan yang terjadi adalah eksotermal. Begitu pula sebaliknya, bila suhu sampel lebih rendah daripada suhu pembanding maka perubahan yang terjadi disebut endotermal (Stevens, 2001).

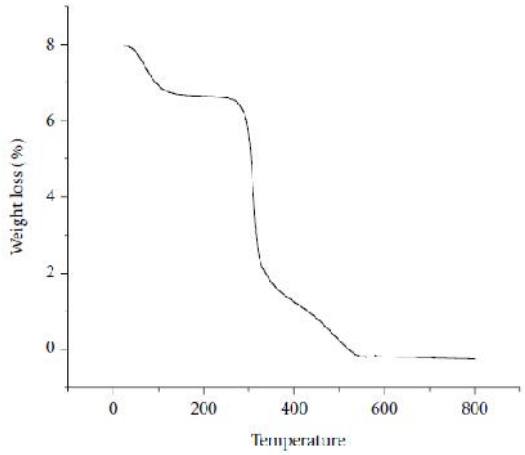
Umumnya, DTA digunakan pada range suhu 190 - 1600 ºC. Sampel yang digunakan sedikit, hanya beberapa miligram. Hal ini dilakukan untuk mengurangi masalah gradien termal akibat sampel terlalu banyak yang menyebabkan berkurangnya sensitivitas dan akurasi instrumen.

Thermogravimetric Analisys (TGA) adalah suatu teknik analitik untuk menentukan stabilitas termal suatu material dan fraksi komponen *volatile* dengan menghitung perubahan berat yang dihubungkan dengan perubahan suhu. Seperti analisis ketepatan yang tinggi pada tiga pengukuran: berat, suhu, dan perubahan suhu. Suatu kurva hilangnya berat dapat digunakan untuk mengetahui titik hilangnya berat (Stevens, 2001).

TGA biasanya digunakan riset dan pengujian untuk menentukan karakteristik material seperti polimer, untuk menentukan penurunan suhu, kandungan material

yang diserap, komponen anorganik dan organik di dalam material, dekomposisi bahan yang mudah meledak, dan residu bahan pelarut. TGA juga sering digunakan untuk kinetika korosi pada oksidasi suhu tinggi.

Pengukuran TGA dilakukan di udara atau pada atmosfir yang inert, seperti Helium atau Argon, dan berat yang dihasilkan sebagai fungsi dari kenaikan suhu. Pengukuran dapat juga dilakukan pada atmosfir oksigen (1-5% O_2 di dalam N_2 atau He) untuk melambatkan oksidasi (Stevens, 2001).



Gambar 6. Kurva TG-DTA Pati (Chandran dkk, 2012)

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian akan dilaksanakan pada bulan Desember 2013 sampai bulan Februari 2014 di Laboratorium Biomasa Terpadu Universitas Lampung.

3.2. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: peralatan laboratorium yang sering digunakan, oven, desikator, *furnance*, sentrifuga, neraca analitik Weigen Hauser , DSC (*Difference Scanning Calorymetry*) SII DSC-X 7000, DTA/TGA (*Differencial Thermal Analysis*/ *Thermogravimetric Analisys*) SII TG/DTA 7300, dan Spektroskopi FT-IR *Varian-2000/Scimitar Series*.

Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: Tapioka yang dibeli dari pasar tradisional dengan harga Rp. 4.500 per kemasan 500 gram, natrium asetat, natrium hidroksida, silikon oksida, dan akuades.

3.3. Metode Penelitian

3.3.1. Modifikasi Pati

Timbang 50 g tapioka kemudian dimasukkan ke dalam gelas kimia 200 mL ditambahkan 0,1 g silikon oksida diaduk selama 5 menit, ditambahkan 5 g natrium hidroksida, diaduk selama 20 menit, ditambahkan natrium asetat dengan variasi 10, 15, dan 20% dari berat pati, diaduk selama 15 menit,

dipanaskan di *water bath* dengan suhu 75^{o}C selama 1 jam, diaduk terus menerus selama 1 jam, dituang kemudian didinginkan (Akpa dan Dagde, 2012).

3.3.2.Pengujian sifat-sifat pati dan pati hasil modifikasi

3.3.2.1. Kadar Abu

Sebanyak 1,5 gram sampel pati diletakkan kedalam cawan yang sudah diketahui beratnya. Cawan kemudian diletakkan dalam *furnance* dan didiamkan sampai menjadi abu. Setelah itu cawan dikeluarkan, didinginkan kemudian ditimbang. Kadar abu kemudian ditentukan dengan rumus di bawah ini (AOAC, 1984 dalam SNI 01-2891-1992).

$$\% \text{ Abu} = \frac{\text{Berat awal} - \text{berat akhir}}{\text{Berat awal}} \text{ x } 100\ \%$$

3.3.2.2. Kadar Air

Dua cawan dioven selama 15 menit pada suhu 105^{o}C, kemudian didinginkan dalam desikator selama 10 menit. 2 gram tiap sampel pati dimasukkan, ditimbang, dan diberi label. Cawan kemudian dioven selama 4 jam pada suhu 105^{o}C kemudian didinginkan dalam desikator selama 15 menit dan langsung ditimbang. Kadar air kemudian ditentukan dengan rumus di bawah ini (AOAC, 1984 dalam SNI 01-2891-1992).

$$\% \text{ Air} = \frac{\text{Berat awal} - \text{berat akhir}}{\text{Berat awal}} \text{ x } 100\ \%$$

3.3.2.3 Suhu Gelatinisasi

1.5 gram sampel pati dilarutkan dalam gelas kimia dengan 10 ml air destilasi, diaduk, dan dimasukan termometer. Gelas kimia kemudian ditaruh di *water bath*. Larutan di aduk terus-menerus sampai berwarna putih susu dan mengental kemudian di catat suhunya sebagi suhu gelatinisasi(AOAC, 1984).

3.3.2.4 Kemampuan Pembengkakkan, Volume Pembengkakan, dan Kelarutan.

2 gram sampel pati dituang ke tabung sentrifuga kemudian dipanaskan dalam *water bath* dengan suhu 95 ^{o}C sambil diaduk sampai terjadi gelatinisasi. Sampel kemudian dijaga suhunya selama 1 jam. Sampel kemudian didinginkan dengan air mengalir dan disentrifuga selama 30 menit dengan kecepatan 1000 rpm. Setelah disentrifuga volume pembengkakkan didapatkan langsung dengan membaca volume endapan yang terbentuk. Larutan kemudian dipisah dari endapannya ditaruh di cawan lalu ditimbang, dikeringkan dengan suhu 105 ^{o}C, dan ditimbang. Kemampuan pembengkakkan dan kelarutan dihitung dengan rumus di bawah ini (Hirsch dan Kokini, 2002).

$$\text{Kemampuan pembengkakkan} = \frac{\text{Berat Endapan}}{\text{Berat awal}}$$

$$\text{Kelarutan} = \frac{\text{Berat kering larutan}}{\text{Berat awal}} \text{ x } 100\ \%$$

3.3.2.5 Analisis menggunakan FTIR

Sampel patidianalis menggunakan spektrofotometri FTIR. Pada spektrofotometri FTIR, pati digerus bersama KBr hingga homogen, kemudian dikempa hingga menjadi pelet KBr.

Pelet tersebut diidentifikasi menggunakan spektrofotometer FTIR (Varian/Scimitar 2000) dalam rentang 4000 – 400 cm^{-1}. Spektrum hasil analisis FTIR pati akan dibandingkan dengan spektrum pati hasil modifikasi.

3.3.2.6 Analisis suhu gelatinisasi menggunakan DSC

Suhu gelatinisasi pati dan pati termodifikasi akan diukur menggunakan DSC. Sampel ditimbang 3 – 5 mg dan kemudian dibuat larutan 50% air. Analisis kemudian dilakukan pada suhu 25 – 100 ^oC dengan kenaikan suhu 3^oC/menit

3.3.2.7 Analisis menggunakan DTA/TGA

Perbedaan dekomposisi antar pati dan pati hasil modifikasi akan dilihat menggunakan DTA/TGA. Sampel ditimbang sekitar 3-6 mg dan dimasukan dalam *thermocouple* yang terbuat dari alumuniaum. *Thermocouple* yang berisi sampel dan material referensi kemudian ditempatkan dalam *furnace*. Analisis dilakukan pada suhu 30-650 ^oC dengan pengaturan kenaikan suhu sebesar 10 ^oC/menit.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa

1. Pati hasil modifikasi memiliki kelarutan yang lebih tinggi (~80%) daripada pati asli (29.5 %) .
2. Pati hasil modifikasi memiliki nilai absrobansi yang lebih rendah daripada pati asli pada uji IR yang menunjukan adanya penurunan jumlah gugus fungsi.
3. Pati hasil modifikasi (15% & 20%) membentuk kurva gelatinisasi dan memiliki nilai serapan kalor yang lebih besar dari pada pati asli.
4. Pati hasil modifikasi kehilangan massa lebih sedikit daripada pati asli pada uji TGA.

5.2 Saran

Dalam penelitian ini pati yang dihasilkan memiliki ketahanan panas dan kelarutan yang lebih tinggi dibandingkan pati asli. Maka dari itu penulis menyarankan penggunaannya dalam proses yang membutuhkan panas tinggi atau pelarut air seperti pembuatan lem atau adsorben. Penulis juga menyarankan untuk melakukan penelitian lebih lanjut terhadap sifat kimia pati hasil modifikasi.

DAFTAR PUSTAKA

Akpa, Jackson Gunorubon dan Dagde, Kenneth Kekpugile. 2012. *Modification of Cassava Starch for Industrial Use*. International Journal of Engineering and Technology Vol. 2 p. 913-919.

Ambily Chandran, Sunny Kuriakose, dan Tessymol Mathew. 2012. Thermal and Photoresponsive Studies of Starch Modified with 2-(5-(4-dimethylamino-benzylidine)-4-oxo-2-thioxo-thiazolidin-3-yl)acetic Acid. *International Journal of Carbohydrate Chemistry* Vol 2012

Anonim, 2007. http://www.sciencedaily.com/releases/2007/08/070806101941/

Anonim, 2013. http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_acetate/

Association of Official and Analytical Chemists (AOAC). 1984. 14th Edition Washington DC.

Bird, T. 1994. *Kimia Fisik untuk Universitas*. Jakarta : Gramedia Pustaka Utama.

Coates, J. 2000. Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. R.A. Meyers. p. 10815 – 10837.

Cock, J. H. 1982. *Cassava: A basic energy source in the tropics*, Science, Vol, 218, no 4574, 755-762.

Code of Federal Regulations [CFR] 1995. *Food starch modified*. Dalam *Food additives permitted in food for human consumption*. Washington: US Government Printing Office (title 21, chap. 1, part 172, section 172.892).

Hanke, L. D. 2001. *Handbook of Analytical Methods for Materials*. Materials Evaluation and Engineering Inc. Plymouth, p. 35 – 38.

Hirsch, J. B. dan Kokini, J. L. 2002. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl3, STMP, and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. *Cereal Chem*, 79, p. 102-107.

Kaur, L., Singh, J., dan Singh, N. 2006. *Effects of cross-linking on some properties of potato starches*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 86, 1945-1954.

Kaper, T., van der Maarel, M. J. E. C., Euverink, G. J. W., dan Dijkhuizen, L. 2003. *Exploring and Exploiting Starch-modifying amylomaltases from thermophiles*. Biochemical Society Transations 32, 279-282.

Kavlani Neelam, Sharma Vijay, dan Singh Lalit. 2012. Various Techniques for the Modification of Starch and the Applications of its Derivatives. *International Research Journal of Pharmachy* Vol. 3 p. 25-31.

Kusnandar, F. 2010. *Kimia Pangan Komponen Makro*. Dian Rakyat. Jakarta.

Manuel, H. J. 1996. *The Effect Of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of legume starches*. Thesis. Department of Biochemistry, Memonal University of Newfoundland, Canada.

Mirmoghtadaei, L., Kadivar, M. dan Shahedi, M. 2009. Effect of cross linking and acetylation on oat starch properties, *Food Chem*, 116, 709-713.

Miyazaki, M. R., Hung, P. V., Maeda, T. dan Morita, N. 2006. Recent advances in application of modified starches for bread making. *Trends in Food Science & Technology*, 17: 591-599.

Olku, J. dan Rha, C. 1978. *Food Chemistry* Vol. 3 p. 293

Pomeranz Y. 1991. *Functional Properties of Food Components*. Academic Press. San Diego.

Rutenberg, M.W. dan Solarek, D. 1984. Starch derivatives: Production and uses. dalam R. L. Whistler, J. N. BeMiller, dan E. F. Paschall (Eds.), *Starch: Chemistry and technology* (pp. 312-388). New York: Academic Press.

Sacithraa. R, MadhanMohan.M, dan Vijayachitra.S. 2013. Quantitative Analysis of Tapioca Starch using FT-IR Spectroscopy and Partial Least Square. *International Journal of Computer Applications* (0975 – 8887) p. 25 - 33

Seung Hyun Koo, Kwang Yeon Lee, dan Hyeon Gyu Lee. 2010. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. *Food Hydrocolloids* 24 p. 619-625

Silverstein, R. M., Bassler, G. C. dan Morril, T. C. 1986. *Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik.* 4nd ed. Alih bahasa A.J. Hartono dan Purba A.V. Jakarta : Erlangga. hal. 3 – 330.

Silverstein, R. M. dan Webster, F. X. 1998. *Spectrometric Identification of Organic Compound*. 6nd ed. John Wiley & Sons Inc. United States

Smith P.S. 1982. *Starch Derivatives and Their Use in Foods* in *Food Carbohydrates*. Lineback DR, Inglet GE, editor. Wesport, AVI Publ. Co. Inc. Connecticut

Singh, J., Kaur, L. dan McCarthy, O. J. 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review, *Food Hydrocol*, 21, 1-22.

Standar Nasional Indonesia [SNI]. 1992. SNI 01-2891-1992, *Cara Uji Makanan dan Minuman*. Badan Standarisasi Nasional

Stevens, M. P. 2001. *Kimia Polimer*. Diterjemahkan oleh Iis Sopyan. Jakarta : Pradnya Paramita. 33-35.

Sukardjo. 2003. *Kimia Fisika*. Rineka Cipta. Jakarta.

Swinkels JJM. 1985. *Sources of starch, its chemistry and physics.* Di dalam : *Starch Conversion Technology*. Van Beynum GMA, Roels A, editor. New York : Marcel Dekker.

Wunderlich, B. 2005. *Thermal Analysis of Polimeric Materials.* Springer

Wurzberg, O. B. 1986. *Cross-linked starches*. dalam O. B. Wurzberg (Ed.), *Modified starches : Properties and uses* (pp. 41-53). Boca Raton, Florida: CRC Press.

Wurzberg, O. B. 1989. *Modified starches : properties and uses*. Boca Raton, CRC Press. Florida.

Widiarto, S. 2005. Effect of Borax on Mechanical Properties and Biodegradability of Sago Starch – Poly(vinyl alcohol) Blend Films. *Jurnal Sains dan Teknologi* 2005 vol 11(3) 151-157