

Evaluasi Fisikokimia Pati Ganyong (*Canna indica* L) Modifikasi Esterifikasi dan Hidrolisis Asam

Arlina P. Putri, Trini Octari, Nur Annisa, Amila Gadri, Hilda Aprilia
Prodi Farmasi FMIPA Universitas Islam Bandung, Bandung, Jawa Barat, Indonesia

Abstrak

Pati dan turunannya memiliki ruang lingkup pemanfaatan yang sangat luas dalam berbagai bidang, keterbatasan aplikasinya terutama akibat kekurangan sifat fisikokimianya. Tanpa proses modifikasi, pati memiliki kelarutan yang rendah dalam air dan sifat alir yang buruk, untuk memperbaiki sifat ini dipilih metode modifikasi menggunakan hidrolisis asam dan esterifikasi. Pati ganyong dihidrolisis menggunakan asam klorida dan untuk mendapatkan pati ester digunakan asam asetat. Kedua jenis modifikasi ini memberikan pengaruh yang berbeda terhadap kandungan amilosa pati. Hidrolisis dengan asam kuat mendepolimerisasi pati sehingga meningkatkan kelarutannya di dalam air, sedangkan penambahan gugus asetil menyebabkan pati semakin nonpolar dan menunjukkan sifat alir yang lebih baik.

Kata kunci: Esterifikasi, fisikokimia, hidrolisis asam, pati

Physicochemical Evaluation of Esterification and Acid Hydrolysis Modified *Canna indica* L Starch

Abstract

Starch and its derivatives have open wide scope utilization in various fields, application limitation mainly due to lack of physicochemical properties. Native starch shown lack of water solubility and poor flow rate, esterification and acid hydrolysis modification utilize to improve this feature. Edible canna starch hydrolyzed by hydrochloric acid and acetic acid employ to produce starch esters. Both conversion bring different effect to starch amylose content. Strong acid hydrolysis trigger depolymerization which lead to increasing starch water solubility, whereas introduction of acetyl groups reduce starch polarization and enhance its flow rate.

Keywords: Acid hydrolysis, esterification, physicochemical, starch

Pendahuluan

Iklim tropis yang dimiliki oleh Indonesia salah satunya memberikan keuntungan dengan beragamnya varietas tumbuhan yang bisa dimanfaatkan, contohnya *Canna indica* L yang dapat dikonsumsi dan memiliki khasiat juga untuk kesehatan.¹ Rimpang ganyong mengandung karbohidrat dalam jumlah yang cukup banyak, sehingga dapat digunakan sebagai sumber energi untuk tubuh. Mengubah rimpang menjadi tepung atau pati akan meningkatkan nilainya dilihat dari segi sifat fungsional dan juga komposisi kimianya.² Pemanfaatan ganyong di Indonesia masih tergolong rendah baik untuk industri pangan ataupun industri lainnya, pembudidayannya lebih terpusat di kepulauan Jawa, salah satunya Jawa Timur yang mampu menghasilkan ± 700 ton/tahun dengan harga jual yang rendah.³

Pati tersusun atas amilosa yang memiliki struktur polimer linier unit α -1,4 D-glukopiranosil dan amilopektin dengan unit penyusun α -1,4 D-glukopiranosil yang membentuk ikatan α -1,6.⁴ *Canna indica* L atau ganyong adalah tanaman tropis penghasil pati yang banyak dimanfaatkan sebagai bahan baku industri makanan sebagai pembuat mie, bahan pengental saus, bumbu dan sup. Pati dari rimpang ini juga dimanfaatkan dalam industri farmasi karena merupakan bahan baku pati yang potensial.⁵ Pati yang berasal dari ganyong adalah biomaterial yang dapat digunakan dalam industri farmasi, pangan atau non-pangan karena memiliki sifat fisikokimia yang menyerupai pati yang berasal dari singkong, yang telah umum digunakan untuk area industri tersebut.⁶

Pati telah banyak digunakan sebagai eksipien baik itu pengikat maupun penghancur pada sediaan bentuk padat, namun karena kekurangan sifat alir pati menyebabkan penggunaannya terbatas. Modifikasi pati dapat dibagi menjadi 3 golongan, secara fisika, kimia dan enzimatis. Modifikasi yang paling sering dimanfaatkan

oleh industri untuk mengubah sifat alami pati adalah secara kimiawi. Ada banyak metode yang telah digunakan diantaranya, pregelatinasi, pembentukan ikatan silang, eterifikasi dan esterifikasi. Masing-masing metode modifikasi akan mengubah sifat alami pati dengan hasil yang berbeda-beda. Peningkatan kelarutan pati dapat dilakukan dengan proses penipisan pati yaitu menggunakan depolimerisasi asam klorida. Sedangkan proses asetilasi bertujuan untuk menggantikan posisi gugus hidroksil dengan gugus yang lebih nonpolar, sehingga menurunkan ikatan antara molekul pati.⁷

Metode

Alat

Penelitian ini dilakukan di laboratorium menggunakan peralatan gelas (Sigma-Aldrich), sintesis dan pengujian pati meliputi penggunaan oven (Mammert), ayakan 80 mesh (W.S. Tyler RX-29-10), sentrifuge 80-2 TDL-4ZA, spektrofotometer ultraviolet (Shimadzu UVmini 1240).

Bahan

Ganyong diperoleh dari daerah Cibogo Kabupaten Sumedang Jawa Barat, dimodifikasi dengan asam klorida, natrium hidroksida dan asam asetat anhidrida. Proses sintesis dan uji karakteristik pati meliputi penggunaan natrium metabisulfit, iodin, kalium iodida, asam asetat glasial dan etanol 96%. Semua senyawa kimia yang digunakan berasal dari produsen Merck (pro analisis).

Prosedur

1. Pembuatan pati

Pada pembuatan pati, rimpang ganyong terlebih dahulu dicuci dengan natrium metabisulfit, hasil perasan rimpang dicuci dan diendapkan, dan kemudian massa endapan dikumpulkan. Pati dikeringkan pada suhu 60°C, dan diayak menggunakan ukuran mesh 80.

2. Modifikasi pati

Esterifikasi pati dilakukan dengan metode yang diusulkan oleh Mark dan Mehlretteer yang telah dimodifikasi oleh Xu et al untuk mendapatkan pati asetat dengan derajat substitusi yang tinggi.⁸ Pati asetat dibuat dengan mereaksikan 150 g pati kering dengan asetat anhidrida (1:4), setelah pengadukan selama 5 menit, pati ditambahkan 51 g/g larutan NaOH 50%. Temperatur dinaikkan menjadi 125°C dan reaksi dibiarkan berlangsung selama 60 menit. Reaksi dihentikan dengan penambahan akuades berlebih.

Hidrolisis yang dilakukan mengikuti metode yang digunakan oleh Adenike and Oluwatomi.⁹ Pati dalam HCl 6% dengan perbandingan (1:2) diinkubasi pada suhu ruang selama 192 jam. Suspensi kemudian dinetralkan dengan larutan NaOH 10% (w/v). Pati modifikasi dicuci dengan akuades hingga 5 kali dan dikeringkan pada suhu 40°C, lalu ukuran diseragamkan dengan menggunakan ayakan mesh 80.

3. Karakterisasi sifat fisikokimia

Pati hasil modifikasi masing-masing ditentukan kelarutan pati dengan metode yang digunakan pada penelitian yang dilakukan oleh Khalil¹⁰, dengan menghitung kelarutan sampel dalam akuades (1:100) yang dipanaskan pada suhu 70°C selama 2 jam. Pengujian kemudian dilanjutkan dengan penentuan sifat alir dengan metode corong dan penentuan sudut baring. Daya pengembangan pati dilihat dengan metode Leach¹¹, dengan melihat perbedaan massa sampel yang telah dilarutkan dalam akuades (1:10) kemudian dipanaskan disuhu 90°C selama 20 menit. Rasio amilosa dihitung menggunakan metode kalorimetri dari kompleks biru amilosa-iodin dan intensitas warna kompleks diukur serapannya dengan spektrometer.

Hasil

Rimpang yang telah disortasi basah dan dipisahkan dari kulit luarnya, direndam

dalam natrium bisulfit 0,5%, kemudian pati diperas dan disaring, suspensi yang didapatkan dicuci dan dikeringkan. Pati didapatkan dari rimpang ganyong spesies *Canna indica* L dengan rendemen pati kering adalah 2,18% terhadap berat basah rimpang yang telah dikupas. Pati asetat yang telah dikeringkan pada suhu 50°C digerus dan diayak untuk mendapatkan ukuran yang sama. Modifikasi pati ganyong ini menghasilkan rendemen pati modifikasi dengan nilai yang cukup tinggi yaitu 96,51%. Pati yang dihidrolisis dengan asam klorida berbentuk serbuk halus berwarna putih dengan rendemen modifikasi yang lebih rendah yaitu 66,55%.

Parameter fisikokimia berupa kelarutan, sifat alir, daya pengembangan dan rasio amilosa ditentukan dari pati sebelum modifikasi dan setelah mengalami dua jenis modifikasi. Hasil hidrolisis yang didapatkan sesuai dengan penelitian Adenike dan Oluwatomi, yang menyatakan modifikasi ini menurunkan rasio amilosa namun memperbaiki kelarutan pati di dalam air dan kemampuan pengembangan molekul pati. Proses hidrolisis akan merusak struktur helix pati sehingga menurunkan jumlah kompleks amilosa-iodin.⁹ Daya pengembangan sangat tergantung pada kandungan amilopektin dan juga menunjukkan besarnya interaksi antara rantai pati pada bagian amorf dan kristalin. Kelarutan dari pati ditentukan oleh kemampuan penetrasi molekul air, peningkatan penetrasi ini terjadi karena kenaikan sifat hidrofilik akibat penyederhanaan struktur.

Hasil yang berbeda didapatkan setelah penambahan gugus asetil pada struktur molekul pati. Gugus asetil yang menggantikan posisi hidroksi menyebabkan pati menjadi lebih hidrofilik dan lebih sukar terlarut dalam air. Peningkatan sifat nonpolar menurunkan interaksi antar molekul⁷, sehingga penurunan daya kohesif ini memperbaiki sifat alir pati. Karena rasio amilosa yang dihasilkan oleh asetilasi lebih besar dibandingkan proses hidrolisis maka daya pengembangan pati yang

Tabel 1 Sifat Fisikokimia Pati

Sifat Fisikokimia	Pati	Pati asetat	Pati terhidrolisis
Kelarutan	2,444% ± 0,839 ^a	1,255% ± 0,442 ^a	18,66% ± 0,82 ^b
Sifat alir			
: Corong (g/s)	Tidak mengalir ^a	27,777 ± 4,811 ^b	Tidak mengalir ^a
: Sudut Baring (θ)	Tidak mengalir ^a	28,710 ± 2,656 ^b	17,650 ± 1,87 ^b
Daya pengembangan	2,12 ± 0,10 ^a	2,68 ± 0,176 ^b	2,8 ± 0,13 ^b
Rasio amilosa	57,26% ± 1,394 ^a	73,24% ± 1,739 ^b	50,00% ± 0,62 ^a

Keterangan:Angka-angka yang diikuti dengan huruf yang sama menunjukkan nilai yang tidak berbeda secara signifikan ($P>0,05$)

dipengaruhi oleh kandungan amilopektin pun menjadi lebih kecil dari proses modifikasi sebelumnya. Data analisis pada Tabel 1 dianalisis dengan metode statistika *Paired T-test*, notasi a dan b digunakan untuk menyakatan bahwa data saling berbeda bermakna dan penggunaan notasi yang sama menyatakan data tidak berbeda bermakna.

Pembahasan

Pemodifikasian pati ditujukan untuk memperbaiki karakterisasi pati alami sehingga dapat mengembangkan pemanfaatannya dalam industri, salah satunya adalah industri farmasi. Pada sediaan padat seperti tablet senyawa dari golongan polisakarida dapat dimanfaatkan sebagai pengisi, penghancur atau juga pengikat. Namun keterbatasan sifat alir, daya pengembangan dan kelarutan pati menjadi perhatian khusus sehingga dibutuhkan tahapan preparasi untuk menjadikan pati tersebut siap pakai. Keterbatasan ini salah satunya diatasi dengan modifikasi secara kimiawi. Reaksi hidrolisis oleh asam akan menyebabkan pemutusan ikatan glikosidik, mengubah sifat fisikokimia pati tanpa merusak struktur granulnya.¹² Hasil pada Tabel 1 menunjukkan perbaikan kelarutan pati dalam air dan kemampuan pengembangannya. Hal ini menyebabkan pati ganyong hidrolisis berpotensi digunakan sebagai penghancur atau pengikat dalam sediaan tablet melalui metode granulasi

karena sifat alirnya yang buruk.

Mekanisme proses esterifikasi dengan menggunakan asam asetat, menempatkan gugus asetil menggantikan posisi hidroksi pada amilosa dan amilopektin. Peningkatan rasio amilosa pada Tabel 1 memperlihatkan bahwa reaksi lebih banyak menyerang gugus amilopektin. Silat gelatinasi dari pati berhubungan erat dengan perbandingan kandungan amilosa-amilopektin, sehingga perlakuan ini menyebabkan kestabilan efek sol dari pati. Sifat yang paling menonjol dari pati ganyong hasil esterifikasi adalah perbaikan sifat alir dan hidrofobitasnya. Kelarutan pati asetat menurun karena gugus asetil menyebabkan pati bersifat hidrofobik, karena gugus tersebut menghalangi terbentuknya ikatan hidrogen antara gugus hidroksil dan air. Sifat hidrofobik menurunkan kecepatan pelarutan pati dalam air sehingga pati dapat dimanfaatkan sebagai pengisi dengan cara kempa langsung karena sifat alir pati yang baik.

Dari hasil modifikasi pati ganyong yang dilakukan dapat disimpulkan metode hidrolisis dan esterifikasi mengubah sifat pati dengan karakteristik yang berbeda. Hidrolisis dengan asam klorida meningkatkan kelarutan pati di dalam air karena proses tersebut merusak struktur menjadi lebih sederhana dan lebih hidrofilik. Penggantian gugus hidroksil oleh gugus yang lebih non-polar menurunkan gaya kohesif antara molekul yang menyebabkan perbaikan sifat alir pati pada kedua jenis metoda uji.

Simpulan

Modifikasi pati dengan hidrolisis asam dan esterifikasi memberikan pengaruh yang berbeda terhadap kandungan amilosa pati. Hidrolisis dengan asam kuat mendepolimerisasi pati sehingga meningkatkan kelarutannya di dalam air, sedangkan penambahan gugus asetil menyebabkan pati semakin nonpolar dan menunjukkan sifat alir yang lebih baik

Daftar Pustaka

1. Jeyaraman V, Muthukumarasamy S, Antony JVA. Phytochemical analysis of *Canna indica* L. *IJONS*. 2011; 1(5): 285 - 90.
2. Carolina A, Ilmi FN. Production of Indonesian *Canna edulis* type IV resistant starch through acetylation modification. *Int. Food Res J*. 2016; 23(2): 491 - 7.
3. Lucia TP. Pemanfaatan pati ganyong (*Canna edulis*) pada pembuatan mie segar sebagai upaya penganekaragaman pangan non beras. *Media Pendidikan, Gizi dan Kuliner*. 2009; 1(1).
4. Bhupinder K, Fazilah A, Rajeev B, Alias AK. Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocol*. 2012; 26(2): 389 - 404.
5. Margarita MAM, Delia RTB, Florencia CM. Physical-chemical, thermal and functional properties of achira (*Canna indica* L) flour and starch from different geographical origin. *Starch*. 2012; 64: 348 - 58.
6. Germán AV, Ana CAH, Rubén AVZ. Comparative study and characterization of starches isolated from unconventional tuber sources. *J. Polym. Eng*. 2012; 32: 531 - 7.
7. Akhilesh VS, Lila KN, Anudwipa S. Pharmaceutical, food and non-food applications of modified starches: A critical review. *EJEAFChe*. 2010; 9(7): 1214 - 21.
8. Xu, Y., Miladinov, V., Hanna, M.A. 2004. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution, *Cereal Chem.*, 81(6): 735 - 740.
9. Adenike O and Oluwatomi A. Characterization and evaluation of acid-modified starch of *Dioscorea oppositifolia* (Chinese yam) as a binder in chloroquine phosphate tablets. *BJPS*. 2013; 49(4): 699 - 708.
10. Khalil MI, Hashem A, Hebeish A. Preparation and characterization of starch acetate. *Starch*. 1995; 47(10): 394 - 8.
11. Leach HW, Cowen LD, Schoch TJ. Structure of starch granules. In: swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chem*. 1959; 36: 534 - 44.
12. Kavilani N, Sharma V, Singh L. Various technique for modification of starch and the application of its derivatives. *IRJP*. 2012; 3(5): 25 - 31.