

SINTESIS PATI SAGU IKATAN SILANG FOSFAT BERDERAJAT SUBSTITUSI FOSFAT TINGGI DALAM SUASANA ASAM

[Synthesis of Cross-Linked Sago Starch Phosphate with the Highest Degree of Substitution of Phosphate Under Acidic Condition]

Jorion Romengga*, Tun Tedja Irawadi, Retno Djulaika, Muntamah, dan Ahmad Zakaria

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Departemen Kimia, Institut Pertanian Bogor

Diterima 23 Februari 2011 / Disetujui 10 Oktober 2011

ABSTRACT

Cross-linked sago starch phosphate (SgP) with high phosphorus contents was successfully synthesized by reacting sago with a mixture of primary and secondary sodium phosphates under acidic condition. The experimental variables investigated include pH, temperature, reaction time, and mixture rate. The physicochemical properties evaluated were moisture, swelling power, water binding capacity, transmittance (%T) and percent amylose (%Am), while the pasting properties examined were pasting time, pasting temperature, viscosity at peak, final, and setback. The granule structure was observed by scanning electron microscope and X-ray diffraction. The results showed that the maximum degree of phosphate substitution was obtained at pH of 6.50, 40°C, 20 minutes of reaction time and 300 rpm of mixing rate. The physicochemical (%T and %Am) and pasting (viscosity at peak, final, and setback) properties of SgP were significantly different ($P < 0.01$) from Sg. Structure of SgP was characterized by FT-IR and the results indicated a new absorption peak at 2362.87 cm^{-1} which was characterized as the phospho-diester (RO-PO₃-R') stretching vibration. In the fingerprint area, there were two new absorption peaks at 1242.05 and 989.79 cm^{-1} which were characterized as the P=O and C-O-P vibration, respectively. Sago granules were substantially altered after cross-linking.

Key words: sago, modified starch, cross-linked, degree of substitution, Na₂HPO₄-NaH₂PO₄

PENDAHULUAN

Pati taut silang fosfat (PTSF) merupakan salah satu tipe pati termodifikasi yang paling banyak disintesis untuk keperluan industri. Syarat utama pati sebagai bahan PTSF harus memiliki kadar amilosa lebih dari 25%, seperti jagung, kentang, dan ubi jalar (Blennow *et al.*, 2002). Salah satu sumber bahan baku lain yang prospektif terhadap syarat tersebut adalah sago (Sg) (*Metroxylon sago*). Hal ini disebabkan kadar amilosa Sg berkisar 24-31% (Fasihudin *et al.*, 1999). Produksi Sg di Indonesia lebih dari 5 juta ton/tahun. Namun, tingkat konsumsi Sg di Indonesia hanya sekitar 210 ton/tahun (BPBPI, 2007). Oleh sebab itu, Sg berpotensi sebagai sumber bahan baku PTSF.

Pada skala industri, PTSF disintesis menggunakan POC_l₃ dan campuran garam tri-natrium trimetaphosfat dan trinatrium tripolifosfat (TNMP-TNTP) dalam suasana basa (Singhal *et al.*, 2008). Kerugian penggunaan POC_l₃ ialah dapat mencemari lingkungan karena sifat toksiknya. Adapun kerugian TNMP-TNTP adalah rendahnya derajat substitusi fosfat (DSp). Baik POC_l₃ maupun TNMP-TNTP, keduanya tidak mampu bereaksi tinggi membentuk PTSF. Hal ini disebabkan reagen POC_l₃ dan TNMP-TNTP hanya mampu membentuk ikatan taut silang hanya pada bagian permukaan granula pati (Carmona-Garcia *et al.*, 2009; Nor-Nadiha *et al.*, 2010). Salah satu reagen fosforilasi terbaru yang mampu meningkatkan DSp pada PTSF adalah Na₂HPO₄-NaH₂PO₄. Kelebihan Na₂HPO₄-NaH₂PO₄, yaitu murah,

tidak toksik, DSp tinggi, dan amfoter. Hal ini menunjukkan bahwa Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ memiliki efisiensi reaksi lebih baik daripada reagen fosforilasi sebelumnya (Passauer *et al.*, 2010). Hingga saat ini, belum ada kajian tentang sintesis PTSF dari Sg dengan DSp tinggi oleh larutan Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ dalam suasana asam.

Nilai DSp tinggi berperan penting dalam aplikasi PTSF pada skala industri. Ada beberapa industri yang mengaplikasikan PTSF dengan DSp tinggi dalam proses produksinya, seperti industri pangan (bahan pengental, emulsifier, pati resisten, dan penstabil), dan farmasi (hidrogel dan superabsorben) (Passauer *et al.*, 2010). Perkembangan aplikasi PTSF beberapa tahun terakhir memungkinkan PTSF sebagai floakulan, resin, dan superadsorben logam berat, seperti Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, dan Cd²⁺ karena adanya muatan ganda gugus fosfat taut silang (Kweon *et al.*, 2001; Meiczinger *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2005; Yin *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2010).

Tujuan penelitian ini adalah menentukan nilai pH, suhu, waktu reaksi, dan laju pengadukan untuk mencapai DSp maksimum. Penelitian ini juga diharapkan dapat menjelaskan perubahan karakteristik fisikokimia, karakteristik pasta, morfologi granula, spektrum Transformasi Fourier Inframerah (TF-IM) dan pola difraksi sinar-X (DSX) Sg menjadi SgP. Penelitian ini juga didasari oleh suatu hipotesis, yaitu adanya gugus hidroksil bebas pada atom C₃ dan C₆ yang mampu membentuk karbokation pada suasana asam. Kedua atom C tersebut merupakan lokasi terjadinya ikatan taut silang fosfat pada SgP yang mampu memberikan nilai absorpsi TF-IM pada kisaran bilangan gelombang 2200-2400 cm⁻¹.

*Korespondensi Penulis :
Email : rion_220687@yahoo.co.id

METODOLOGI

Bahan dan alat

Pati sagu (Sg) dibeli dari pasar tradisional Lenteng Agung, Jakarta. HCl, NaH₂PO₄·H₂O, Na₂HPO₄·2H₂O, (NH₄)₂MoO₄, dan pati terlarut diperoleh dari Merck (Darmstadt, Jerman). Semua reagen kimia yang digunakan pada penelitian ini memenuhi standar laboratorium.

Instrumen yang digunakan di antaranya, difraktometer sinar-X (Shimadzu 4.5, filter Ni, sumber radiasi Cu-K α , $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, $V = 40 \text{ kV}$, $I = 30,0 \text{ mA}$), mikroskop pemayaran elektron (Zeiss, tipe 7000), pH-meter (TOA HM-20S), penganalisis viskosa cepat (Tecmaster), spektrofotometer Transformasi Fourier Infra merah (Vector-33), dan spektrofotometer UV/Vis (Spectronic 20D+).

Fosforilasi pati sagu taut silang dengan DSp tinggi

Efek pH

Sebanyak 35% suspensi Sg disiapkan dalam 50 mL larutan 0,1 M Na₂HPO₄ dan larutan 0,1 M NaH₂PO₄ (3:2) dengan variasi pH 3,0 hingga 7,5 untuk setiap kenaikan 0,5. Suspensi tersebut diaduk pada suhu 30°C dengan laju pengadukan 200 rpm, dan selama satu jam. Selanjutnya, suspensi tersebut dibiarkan mengendap sempurna. Endapan yang terbentuk disaring dengan Whatmann 40, dikeringkan di dalam oven (80 \pm 5°C) selama 24 jam, dan diayak dengan ayakan 100, 56, 32, dan 10 μm untuk mengetahui % distribusi ukuran partikel SgP. Semua langkah di atas dilakukan secara triplo.

Efek suhu reaksi

Sebanyak 35% suspensi Sg disiapkan dalam 50 mL larutan 0,1 M Na₂HPO₄ dan larutan 0,1 M NaH₂PO₄ (3:2). Suspensi tersebut diatur pHnya berdasarkan pH DSp maksimum dan diaduk dengan laju pengadukan 200 rpm selama satu jam dengan variasi suhu 25; 30; 35; 40; 45; dan 50°C. Proses selanjutnya dilakukan dengan langkah yang sama pada .

Efek waktu reaksi

Sebanyak 35% suspensi Sg disiapkan dalam 50 mL larutan 0,1 M Na₂HPO₄ dan larutan 0,1 M NaH₂PO₄ (3:2). Suspensi tersebut diatur pH dan suhunya berdasarkan pH dan suhu DSp maksimum yang diperoleh pada poin (1) dan (2), secara berturut-turut. Suspensi tersebut diaduk dengan laju pengadukan 200 rpm dengan variasi waktu reaksi 10; 15; 20; 30; 45; dan 60 menit. Proses selanjutnya dilakukan dengan langkah yang sama pada poin (1).

Efek laju pengadukan

Sebanyak 35% suspensi Sg disiapkan dalam 50 mL larutan 0,1 M Na₂HPO₄ dan larutan 0,1 M NaH₂PO₄ (3:2). Adapun nilai pH, suhu, dan waktunya diatur berdasarkan nilai pH, suhu, dan waktu DSp maksimum yang diperoleh pada poin (1), (2), dan (3), secara berturut-turut. Suspensi tersebut diaduk dengan variasi laju pengadukan 50; 100; 200; 300; 400; dan 450 rpm. Proses selanjutnya dilakukan dengan langkah yang sama pada poin (1).

Penentuan DSp maksimum (Passauer et al., 2010, dengan sedikit modifikasi)

Nilai DSp ditentukan dengan metode kolorimetrik pada panjang gelombang 440 nm dengan penambahan 0,1% larutan (NH₄)₂MoO₄ ke dalam larutan standar KH₂PO₄ dengan variasi konsentrasi 0,1-2,0% (m/v) ke dalam filtrat SgP yang telah diabukan terlebih dahulu. Pada penelitian ini dilakukan modifikasi nilai panjang gelombang maksimum yang semula 435 nm menjadi 440 nm. Hal ini disebabkan perbedaan spesifikasi instrumen yang dilakukan pada penelitian ini dengan instrumen yang digunakan pada literatur acuan. Adapun nilai DSp dihitung berdasarkan persamaan (Passauer et al., 2010):

$$DSp = \frac{162P}{3100 - 103P}$$

Nilai P merupakan persentase fosfat yang terdapat di dalam SgP, 162 sebagai nilai massa molar unit anhidrat-glukosa, 3100 sebagai hasil kali massa atom P dengan 100, dan 103 sebagai massa molar substituen fosfat anorganik (NaHPO₃).

Spektroskopi TF-IM

Penentuan gugus fungsi dari sampel diuji dengan spektrofotometer TF-IM dengan pelet KBr.

Mikroskopi pemayaran elektron

Pemayaran objek sampel diamati dengan mikroskop pemayaran elektron pada perbesaran 500 \times .

Difraksi sinar-X

Sampel (Sg dan SgP) dilekatkan pada lempeng aluminium dengan ditambahkan beberapa tetes etanol dan dimampatkan ke dalam kaca objek. Selanjutnya, sampel tersebut dibiarkan mengering pada suhu ruang selama 20 menit sebelum pemayaran.

Karakterisasi fisikokimia

Penentuan nilai kapasitas ikat air (KIA) dan transmitansi (%T) dilakukan berdasarkan prosedur Stahl et al. (2007). Persentase amilosa (%Am) dan kelengasan (%m) dilakukan berdasarkan prosedur Landerito dan Wang (2005). Nilai *swelling power* (SP) dan karakteristik pasta pati dilakukan berdasarkan prosedur Houssou, Ayemor (2002) dan Karim et al. (2008), secara berturut-turut. Semua prosedur di atas dilakukan secara triplo.

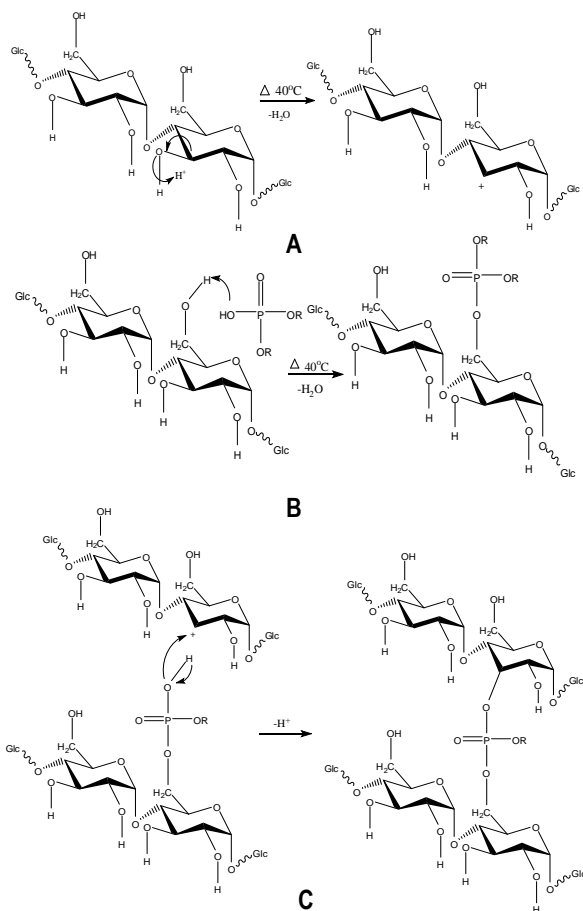
Analisis statistik

Data penentuan nilai maksimum DSp diolah dengan metode Box-Plot. Perubahan fisikokimia dan karakteristik pasta sampel yang didapat dalam penelitian ini dianalisis secara statistik dengan uji t-Student ($P \leq 0,01$) menggunakan bantuan program SPSS 13,0 (SPSS Inc. Illinois, AS).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis SgP yang dilakukan pada penelitian terjadi mengikuti pola reaksi esterifikasi antara derivat asam karboksilat dan alkohol dalam suasana asam. Gugus -PO₄³⁻ dapat dianalogikan sebagai derivat asam karboksilat dan OH

pada polimer Sg merupakan derivat alkohol (Fang *et al.*, 2009; Timberlake, 2009). Gugus –OH aktif pada pati terdapat pada atom C₃ dan C₆. Hal ini disebabkan kedua gugus tersebut bersifat hidrofilik, terbuka, dan berada mengarah ke permukaan terutama dalam pelarut air dalam bentuk ulir rangkap. Adapun secara biologis, aktivitas gugus –OH pada C₆ lebih mudah diserang oleh gugus –PO₄³⁻ dibandingkan –OH pada C₃ kecuali dalam suasana asam. Hal ini dibuktikan dengan banyaknya molekul D-glukosa-6-fosfat pada umbi kentang yang pembentukannya dikatalisis oleh α-glukan dikinase dan fosfoglukan dikinase pada suasana asam (Blennow *et al.*, 2002; Ritte *et al.*, 2006). Adapun desain mekanisme reaksi taut silang Sg dalam larutan Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ yang diusulkan pada penelitian ini disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme terusulan sintesis SgP dalam suasana asam: A. protonasi OH aksial C₃; B. esterifikasi gugus fosfat anorganik pada atom C₆; C. Pembentukan taut-ilang fosfat (R = H⁺ atau Na⁺)

Efek pH larutan terhadap reaksi fosforilasi

Berdasarkan variasi nilai pH larutan, nilai DSp maksimum dicapai pada saat pH larutan mencapai 6,50 sementara parameter lainnya dibuat konstan (Gambar 2A). Pada pH 6,50 terjadi protonasi OH- pada atom C₃ dari D-glukosa polimer pati (Yin *et al.*, 2008). Baik nilai pH larutan yang terlalu tinggi maupun terlalu rendah dapat mengganggu reaksi fosforilasi, seperti terjadinya hidrolisis ikatan α-1,4-glikosida polimer pati (Luo *et al.*, 2009). Pada pH rendah, gugus –COO- dari monomer

pati akan membentuk –COOH yang stabil dan atom C₃ D-glukosa dari monomer pati tidak terprotonasi sehingga atom tersebut tidak dapat bereaksi dengan PO₄³⁻ (Wang dan Wang, 2010). Reaksi-reaksi pati taut silang untuk mencapai derajat substitusi maksimum umumnya terjadi pada pH sekitar 6,50. Hal ini disebabkan pada pH 6,50 protonasi atom C₆ dan C₃ pada monomer D-glukosa lebih mudah terjadi pembentukan karbokation. Terbentuknya karbokation pada C₆ dan C₃ tersebut akan diserang oleh gugus fosfat sehingga terbentuk ikatan taut silang antar rantai pati yang melibatkan atom C₆ dan C₃ dari monomernya (Błaszczak *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2006; Koo *et al.*, 2010).

Efek suhu reaksi

Berdasarkan variasi nilai suhu reaksi, nilai DSp maksimum dicapai pada suhu reaksi 40°C sementara parameter lain dibuat konstan (Gambar 2B). Peningkatan suhu reaksi diduga mempengaruhi peningkatan dan penurunan DSp pada SgP. Wanrosli *et al.* (2011) melaporkan bahwa peningkatan DSp taut silang terjadi pada kisaran suhu reaksi 30-50°C karena matriks pati akan mengalami pengembangan maksimum. Hal ini menyebabkan gugus fosfat memasuki matriks pati melalui atom C₃ dan C₆. Adapun peningkatan suhu reaksi >50°C menyebabkan reaksi taut silang fosfat tidak dapat terjadi karena matriks pati akan terhidrolisis (BeMiller dan Whistler, 2009).

Efek waktu reaksi

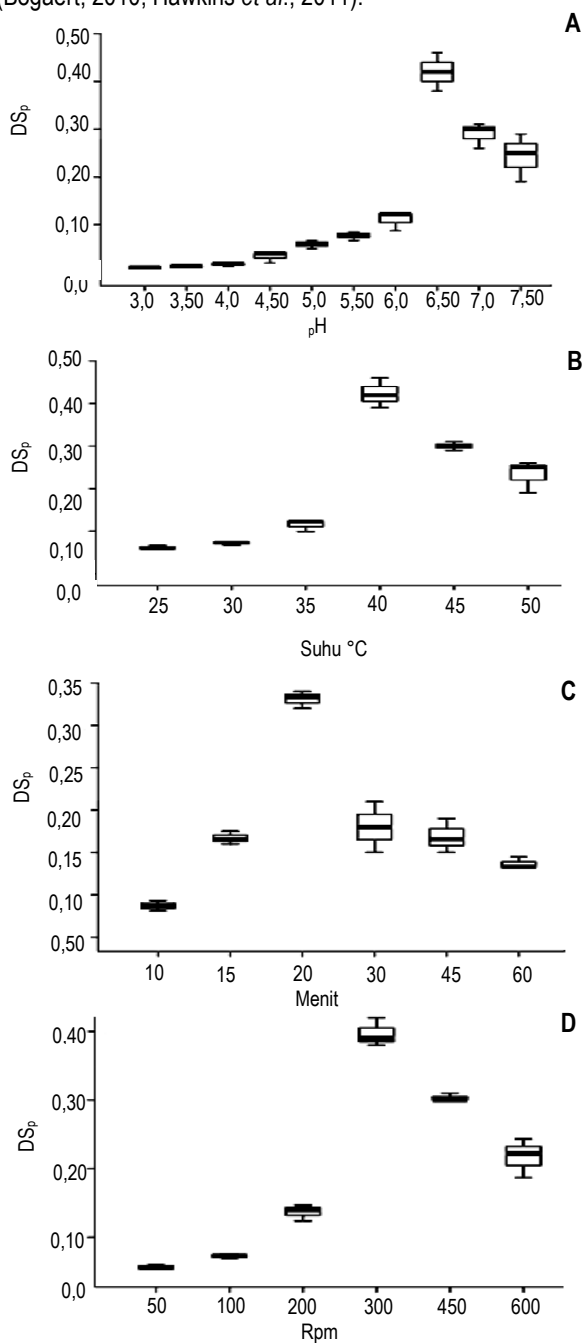
Berdasarkan variasi nilai waktu reaksi, nilai DSp maksimum dicapai dalam waktu 20 menit sementara parameter lain dibuat konstan (Gambar 2C). Hal ini menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi dalam penelitian ini berjalan dengan sangat cepat. Hal ini disebabkan reagen taut silang yang digunakan dalam penelitian ini bersifat larut dalam air sehingga esterifikasi SgP yang berjalan dalam media berair dapat berjalan lebih cepat (Luo *et al.*, 2009).

Peningkatan waktu reaksi lebih dari 20 menit menunjukkan terjadinya penurunan nilai DSp (Gambar 2C). Hal ini diduga bahwa sintesis SgP tersebut mencapai kesetimbangan dalam waktu 20 menit. Waktu reaksi lebih dari 20 menit mengakibatkan reaksi balik yang mengakibatkan ikatan ester fosfat dalam SgP terhidrolisis oleh air dengan katalis HCl encer. Oleh sebab itu, SgP melepaskan gugus PO₄³⁻ yang ditandai dengan penurunan DSp.

Efek laju pengadukan

Berdasarkan variasi nilai laju pengadukan, nilai DSp maksimum dicapai dengan laju pengadukan 300 rpm sementara parameter lain dibuat konstan (Gambar 2D). Hal ini disebabkan peningkatan laju pengadukan mampu meningkatkan tumbukan molekul pati dengan gugus PO₄³⁻. O'brien, Wang (2009) melaporkan bahwa peningkatan laju pengadukan dari 50 hingga 200 rpm mampu meningkatkan DSp pati jagung nirililin monofosfat sebesar 4% dalam lingkungan basa. Pada penelitian ini, laju pengadukan sedikit lebih tinggi (berkisar 300 rpm) diduga disebabkan perbedaan lingkungan reaksi, yaitu lingkungan asam dan tipe produk yang disintesis berupa SgP yang merupakan tipe PTSF. Hal ini diduga disebabkan perlu adanya energi tumbukan yang lebih tinggi antara gugus fosfat

dengan karboksilasi pada atom C₆ dan C₃ pada monomer pati (Bogaert, 2010; Hawkins *et al.*, 2011).

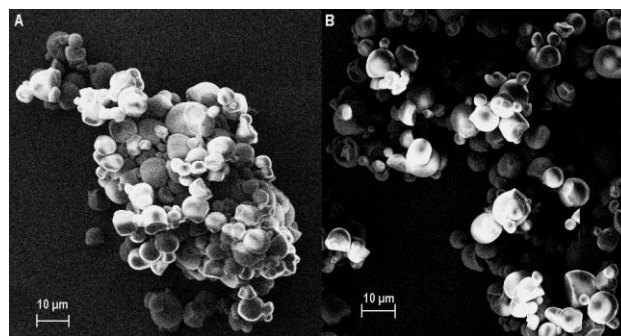


Gambar 2. Efek perbedaan faktor reaksi terhadap DS_p maksimum terhadap variasi: A. pH, dengan suspensi Sg 35% (w/w), 30°C, dan waktu reaksi 1 jam; B. suhu, dengan suspensi Sg 35% (w/w), pH 6,50, dan waktu reaksi 1 jam; C. waktu reaksi, dengan suspensi Sg 35% (w/w), suhu 40°C, dan pH 6,50; D. laju pengadukan, dengan suspensi Sg 35% (w/w), suhu 40°C, waktu reaksi 20 menit, dan pH 6,50

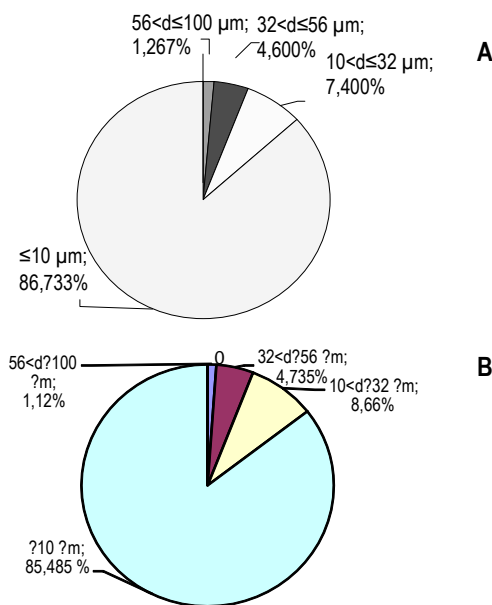
Morfologi granula

Morfologi granula SgP dan Sg relatif sama (Gambar 3). Hal ini menunjukkan bahwa reaksi pembentukan taut silang fosfat tidak mempengaruhi perubahan morfologi. Pada sisi lain, persentase distribusi granula SgP ($\leq 10 \mu\text{m}$) terdistribusi lebih

banyak dari granula Sg (Gambar 4). Perbedaan tersebut disebabkan penurunan nilai %Am pada SgP (Tabel 1). Kandungan amilosa dan amilopektin merupakan faktor penentu kepadatan dan diameter morfologi granula pati. Semakin rendah kandungan amilosa dan amilopektin, maka semakin kecil diameter granula pati (Karim *et al.*, 2008). Amilosa merupakan fraksi pati larut air dan mudah terhidrolisis oleh larutan asam dan basa. Pada penelitian ini, efek katalis HCl encer disertai pemanasan dalam pelarut air diduga menghidrolisis ikatan α -1,4-glikosida amilosa (Ritte *et al.*, 2006).



Gambar 3. Morfologi granula: A. Sg; B. SgP (DS_p = 0,39)



Gambar 4. Distribusi partikel: A. Sg; B. SgP (DS_p = 0,39)

Karakteristik fisikokimia

Karakteristik fisikokimia Sg dan SgP berbeda tidak nyata pada %m, SP, dan KIA ($P \leq 0,01$) (Tabel 1).

Tabel 1. Karakteristik fisikokimia Sg dan SgP

Sampel	KIA (mg/g)	%T	%Am	%m	SP (g/g)
Sg	450,94±5,58	22,87±0,03	26,33±0,91	10,33±1,93	30,60±0,01
SgP	456,56±12,91	91,50±0,02	22,79±1,07	12,67±0,26	27,86±0,005

Peningkatan %m dan KIA pada SgP disebabkan gugus PO_4^{3-} mampu mengikat air secara intramolekuler. Hal ini didukung adanya data pada spektrum TF-IM yang menunjukkan adanya peningkatan intensitas puncak absorpsi pada 1649,47

cm⁻¹ (Gambar 5). Luo *et al.* (2009) dan Zhang *et al.* (2007) melaporkan bahwa pati kentang dan jagung nirililin taut silang fosfat mengalami peningkatan puncak absorpsi sekitar 1646 cm⁻¹ yang mana menunjukkan terjadinya pembentukan ikatan hidrogen intramolekuler H₂O pada gugus PO₄³⁻.

Karakteristik pasta

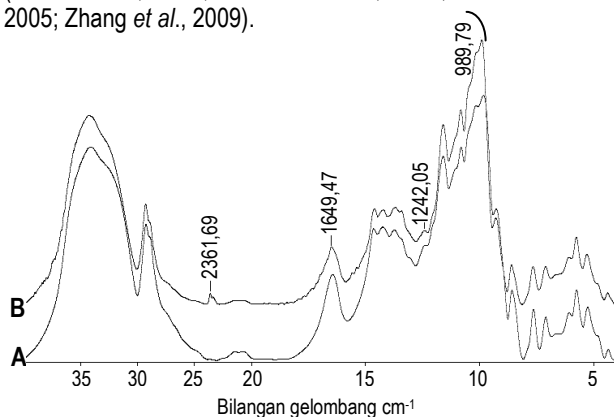
Viskositas pasta (*peak*, *final*, dan *setback*) SgP relatif lebih tinggi daripada Sg (Tabel 2). Hasil pengujian keragaman menunjukkan bahwa karakteristik pasta Sg dan SgP berbeda tidak nyata ($P \leq 0,01$). Nilai viskositas pasta dipengaruhi oleh kestabilan gugus PO₄³⁻ yang ditambahkan dalam modifikasi pati taut silang dalam penelitian ini. Hal ini menyebabkan SgP sebagai PTSF sangat stabil terhadap perubahan panas yang ekstrem, laju pengadukan yang tinggi, pH tinggi maupun rendah, dan penggaraman (BeMiller dan Whistler, 2009). Pada penelitian ini, kenaikan viskositas pasta SgP disebabkan oleh kepadatan molekul pati yang tergantung pada rendahnya nilai SP, %Am, dan kandungan amilopektin dari SgP (Karim *et al.*, 2008; Vandeputte *et al.*, 2003).

Tabel 2. Karakteristik pasta Sg dan SgP

Sampel	peak (cP)	final (cP)	setback (cP)	Pasting time (menit)	Suhu pasta (°C)
Sg	5210,67± 390,29	3174,67± 153,32	1270,67± 59,43	5,95± 0,04	68,43± 0,43
SgP	6106,67± 29,14	3361,00± 85,46	1292,33± 61,00	5,78± 0,04	67,88± 0,20

Spektroskopi TF-IM

Spektrum TF-IM Sg dan SgP menunjukkan pelebaran puncak absorpsi pada 3400 cm⁻¹ (regangan O-H), 2900-2980 cm⁻¹ (regangan C-H), dan 1159-1080 cm⁻¹ (regangan C-O) (Gambar 5). Spektrum TF-IM SgP memiliki puncak khas sekitar 2300 cm⁻¹ yang menandakan terbentuknya ikatan diester fosfat organik antar rantai pati (RO-PO₃-R') (Hanif *et al.*, 2009; Wanrosli *et al.*, 2011). Substitusi PO₄³⁻ ke dalam molekul pati terjadi pada atom C₃ dan C₆ molekul D-glukosa sebagai monomer molekul pati (Passauer *et al.*, 2010; Igura, Okazaki, 2010). Pada daerah sidik jari spektrum TF-IM SgP, puncak-puncak dengan absorpsi lemah sekitar 1200 dan 989 cm⁻¹ mencirikan adanya ikatan P=O dan regangan C-O-P yang bertaut silang secara organik, secara berturut-turut (Gambar 5B) (Butrim *et al.*, 2010; Passauer *et al.*, 2010; Silverstein *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2009).

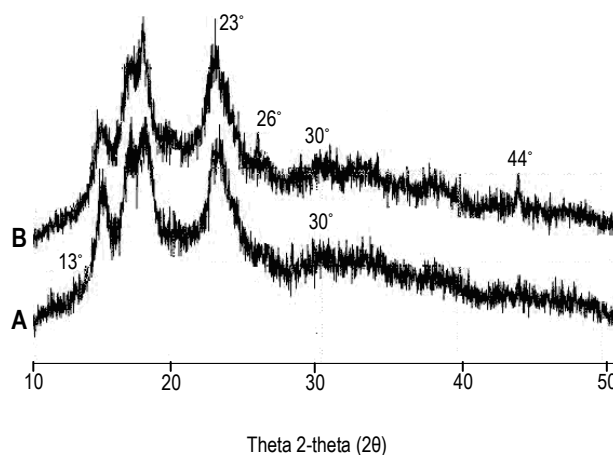


Gambar 5. Spektrum TF-IM: A. Sg; B. SgP (DSp = 0,39)

Analisis difraksi sinar-X (DSX)

Pola DSX dari Sg menunjukkan adanya dua puncak dengan intensitas kuat pada 15° dan 20° serta beberapa puncak dengan intensitas rendah pada 13°, 23°, dan 30° (2θ) (Gambar 6A). Hal ini menunjukkan bahwa karakteristik kristal Sg berupa tipe-A. Kristal tipe-A merupakan pola khas kristal pati alami yang mana dalam penelitian ini menyangkut Sg (Jiang *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2009). Pada pola DSX dari SgP, muncul puncak berintensitas tinggi pada 26° (2θ). Puncak tersebut menunjukkan bahwa karakteristik kristal SgP berupa tipe-B, yang merupakan pola khas pada PTSF (Li *et al.*, 2010).

Pada penelitian ini, puncak baru lainnya dengan intensitas medium muncul pada 44° (2θ). Puncak tersebut diduga kuat merupakan puncak khas gugus PO₄³⁻ taut silang fosfat dengan DSp tinggi oleh Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ pada molekul SgP (Gambar 6B). Hal ini diperkuat dengan munculnya puncak berintensitas medium sekitar 44° dan 45° (2θ) yang merupakan puncak khas gugus fosfat taut silang pada pati terlarut (Li *et al.*, 2009).



Gambar 6. Pola DSX: A. Sg; B. SgP (DSp = 0,39)

KESIMPULAN

Sintesis SgP dengan DSp tinggi dalam larutan Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ terkatalisis HCl encer terjadi pada pH = 6,50, suhu 40°C, waktu reaksi 20 menit, dan laju pengadukan 300 rpm. Ukuran granula keduanya relatif sama berkisar 10 μm. Karakteristik fisikokimia Sg dan SgP berbeda nyata ($P \leq 0,01$), kecuali %m, DP, dan KIA. Hal ini menunjukkan bahwa sintesis SgP berbahan baku Sg dengan %Am awal 26,33% dalam larutan Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ terkatalisis HCl encer dalam suasana asam pada penelitian ini telah berhasil dilakukan.

Hal ini dibuktikan dengan adanya vibrasi ikatan taut silang fosfat pada atom C₃ dan C₆ pada molekul D-glukosa antar rantai polimer pati yang dibuktikan oleh bilangan gelombang pada spektra TF-IM pada 2361,87 cm⁻¹. Selain itu, adanya pola DSX menunjukkan bahwa Kristal SgP berupa tipe-B yang merupakan pola khas kristal pati taut silang fosfat yang ditandai munculnya satu puncak khas berintensitas medium pada 44° (2θ) yang merujuk pada gugus fosfat taut silang.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Departemen Kimia, IPB, atas bantuan sebagian dana penelitian ini. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Atep Dian Supardan, Budi Riza, Putera, dan Irmanida Batubara atas bantuan dan arahan dalam proses preparasi, sintesis, dan karakterisasi SgP dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [BPBPI] Balai Penelitian Bioteknologi Perkebunan Indonesia. 2007. Tanaman sago sebagai sumber energi alternatif. Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian. 29(4): 3-4.
- BeMiller J, Whistler R. 2009. Starch: Chemistry and Tehnology. 3rd Editions. Elsevier App. Sci. Publ. New York. p. 646.
- Błaszczak W, Bidzińska E, Dyrek K, Fornal J, Wenda E. 2010. EPR study of the influence of high hydrostatic pressure on the formation of radicals in phosphorylated potato starch. Carbohydr. Polym. 82: 1256-1263.
- Blennow A, Engelsens SB, Nielsen TH, Baunsgaard L, Mikkelsen R. 2002. Starch phosphorylation: a new front line in starch research. Trends in Plants Sci 7: 445-446.
- Bogaert P. 2010. Process for preparing cold water swelling phosphate-cross-linked gelatinised starch. US Patent 2010/0210834 A1.
- Butrim SM, Bil'dyukevich TD, Butrim NS, Yurkshtovich TL. 2010. Sulfation of carboxy starch with sodium pyrosulfate in dimethyl sulfoxide. Russian J App Chem 83(1): 134-138.
- Carmona-Garcia R, Sanchez-Viera MM, Méndez-Montealvo G, Garza-Montoya B, Luis A, Bello-Pérez LA. 2009. Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*). Carbohydr Polym 76: 117-122.
- Fasihuddin BA, Williams PA, Doublier JL, Durand S, Buleon A. 1999. Physico-chemical characterization of sago starch. Carbohydr Polym 38: 361-370.
- Guo L, Zhang SF, Ju BZ, Yang JZ. 2006. Study on adsorption of Cu (II) by water-insoluble starch phosphate carbamate. Carbohydr. Polym 63: 487-492.
- Hanif A, Bhatti HN, Hanif MA. 2009. Removal and recovery of Cu(II) and Zn(II) using immobilized *Mentha arvensis* distillation waste biomass. Ecol Eng 35: 1427-1434.
- Hawkins CM, Chen L, Hernandez-Torez JM, Downey WE. 2011. Modified starch based binder. US Patent 2011/0021101 A1.
- Houssou P, Ayernor GS. 2002. Appropriate processing and food functional properties of maize flour. AJST. 3(1): 126-131.
- Igura M, Okazaki M. 2010. Cadmium sorption characteristics of phosphorylated sago starch-extraction residue. J Hazard Mater 178. 686-692.
- Jeon YS, Viswanathan A, Gross RA. 1999. Studies of starch esterification: reaction with alkenylsuccinates in aqueous slurry systems. Starch/Stärke 51:90-93.
- Jiang Q, Gao W, Li X, Zhang J. 2010. Characteristics of native and enzymatically hydrolyzed *Zea mays* L., *Fritillaria ussuriensis* Maxim. and *Dioscorea opposita* Thunb. starches. Food Hydrocoll 25: 521-528.
- Karim AA, Nadiha MZ, Chen FK, Phuah YP, Chui YM, Fazilah A. 2008. Pasting and retrogradation properties of alkali-treated sago (*Metroxylon sagu*) starch. Food Hydrocoll 22: 1048-1053.
- Koo SH, Lee KY, Lee HG. 2010. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. Food Hydrocoll 24: 619-625.
- Kweon DK, Choi JK, Kim EK, Lim ST. 2001. Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches. Carbohydr Polym 46: 171-177.
- Lai LN, Karim AA, Norziah MH, Seow CC. 2004. Effects of Na₂CO₃ and NaOH on pasting properties of selected native cereal starches. J Food Sci 69: 249-256.
- Landerito NA, Wang YJ. 2005. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common, and high-amylose corn starches. Cereal Chem 82(3):271-276.
- Li B-z, Wang Lj, Li D, Chiu YL, Zhang Zj, Shi J, Chen XD, Mao Z-h. 2009. Physical properties and loading capacity of starch based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate J Food Eng 92: 255-260.
- Li X, Gao WY, Huang Lj, Wang Y-l, Huang Lq, Liu Cx. 2010. Preparation and physicochemical properties of carboxymethyl *Fritillaria ussuriensis* Maxim. starches. Carbohydr Polym 80: 768-773.
- Luo Fx, Quang H, Xiong F, Zhang Lx, Yu Sj. 2009. Preparation and characterization of crosslinked waxy potato starch. J Food Chem 115: 563-568.
- Meiczinger M, Dencs J, Marton G, Dencs, B. 2005. Investigation of reactions occurring at starch phosphorylation. Industrial and Engineering Chemistry Research 44(25): 9581-9585.
- Nor-Nadiha MZ, Fazilah A, Bhat R, Karim AA. 2010. Comparative susceptibility of sago, potato and corn starches to alkali treatment. J Food Chem 121: 1053-1059.
- O'brien S, Wang YJ. 2010. Effect of shear and pH on starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. Carbohydr Polym 77: 464-471.
- Oladebeye AO, Oshodi AA, Oladebeye AA. 2009. Physicochemicals properties of sweet potato (*Ipomoea batata*) and red cocoyam (*Colocasia esculenta*) cormels. Pakistan J 8(4): 313-315.
- Passauer L, Bender H, Fischer S. 2010. Synthesis and characterisation of starch phosphate. Carbohydr Polym 82: 809-814.
- Ritte G, Heydenreich M, Mahlow S, Haebel S, Kötting O, Steup M. 2006. Phosphorylation of C6- and C3-positions of glucosyl residues in starch is catalysed by distinct dikinases. FEBS Letters 560: 4872-4876.
- Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th editions. John Wiley and Son's. Inc. New Jersey p.124.

- Singhal RS, Kennedy JF, Gopalakrishnan SM, Kaczmarek A, Knill CJ, Akmar PF. 2008. Industrial production, processing and utilization of sago palm-derived product. *Carbohydr Polym* 72: 1-20.
- Stahl JA, Lobato LP, Bochi VC, Kubota EH, Gutkoski LC, Emanuelli T. 2007. Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert O. Ktze) starch phosphate. *LWT* 40: 1206-1214.
- Timberlake KC. 2009. *Chemistry: An Introduction to General, Organic, and Biological Chemistry*. 10th edition. Pearson Prentice Hall. New Jersey.
- Vandeputte GE, Vermeulen R, Geeroms J, Delcour JA. 2003. Rice starches. III. Structural aspects provide insight in amylopectin retrogradation properties and gel texture. *J Cereal Sci* 38: 61-68.
- Wang W, Wang Q. 2010. Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogel based on sodium alginate-g-poly (sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone. *Carbohydr Polym* 80: 1028-1036.
- Wanrosli WD, Rohaizu R, Ghazali A. 2011. Synthesis and characterization of cellulose phosphate from oil palm empty fruit bunches microcrystalline cellulose. *Carbohydr Polym* 84: 262-267.
- Xie X, Cui SW, Li W, Tsao R. 2008. Isolation and characterization of wheat bran starch. *Food Res International* 41: 882-887.
- Xu SM, Feng S, Peng G, Wang JD, Yushan A. 2005. Removal of Pb (II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group. *Carbohydr Polym* 60: 301-305.
- Yin QF, Ju BZ, Zhang SF, Wang XB, Yang JZ. 2008. Preparation and characteristics of novel dialdehyde aminothiazole starch and its adsorption properties for Cu(II) ion from aqueous solution. *Carbohydr Polym* 72: 326-333.
- Zhang SD, Zhang YR, Zhu J, Wang XL, Yang KK, Wang YZ. 2007. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics. *Starch/Stärke* 59: 258-268.
- Zhang Z, Zhang Q, Wang J, Shi X, Song H, Zhang J. 2009. In vitro antioxidant activities of acetylated, phosphorylated and benzoylated derivatives of porphyran extracted from *Porphyra haitanensis*. *Carbohydr Polym* 78: 449-453.
- Zhao P, Jiang J, Zhang Fw, Zhao Wf, Liu Jt, Li R. 2010. Adsorption separation of Ni(II) ions by dialdehyde o-phenylenediamine starch from aqueous solution. *Carbohydr Polym* 81: 751-757.