

MODIFIKASI PEMBENTUKAN IKATAN SILANG PADA *CANNA INDICA* L UNTUK MENINGKATKAN KETAHANAN TERMAL DARI PATI

Arlina Prima Putri, Muhammad Ridwan, Amila Gadri

Prodi Farmasi FMIPA. Universitas Islam Bandung. Jl. Tamansari No. 1 Bandung 40116

ABSTRAK

Pati adalah eksipien tradisional yang digunakan pada sediaan padat, baik sebagai pengisi, penghancur, pengikat atau matrik, namun keterbatasan sifat fisikokimia membatasi penyebarluasan pemanfaatan ini. Berbagai jenis modifikasi telah dilakukan untuk menghasilkan pati dengan karakteristik yang diinginkan, salah satunya dengan pembentukan ikatan silang pada struktur molekul pati. Kalsium klorida digunakan sebagai pereaksi pembentuk ikatan silang terhadap pati *Canna indica* L yang telah digelatinasi pada keadaan basa dengan natrium hidroksida. Proses modifikasi ini akan mengubah kristalinitas dan ketahanan termal pati karena perubahan kandungan amilosa dan pembentukan ikatan silang antar molekul. Peningkatan sifat fisikokimia tersebut akan mendukung potensi pengembangan pemanfaatan pati sebagai bahan pendukung pada proses formulasi yang membutuhkan temperatur tinggi.

Kata kunci: Pati, ikatan silang, ketahanan termal.

ABSTRACT

Starch has been use widely as traditional excipient at solid formulation, act as diluents as well as matrix. Limitation on the further utilization of native starch is associated with their physicochemical conditions. Number of researchs have been conduct to pursue desired starch characteristic through physical or chemical modification, among them, one that most common is molecule structure cross-linked. Potassium chloride is used as cross-linking agent for *Canna indica* L starch, and sodium hydroxide utilized to form gelatinized mass. The molecular alteration due to enhance thermal degradation and lowering molecule crystallinity, was achieved through cross-linked formation which mostly alter the amylose structure, in line with the decreasing of starch amylose content. The physicochemical improvement promote an expansion of the cross-linked starch in application as diluents or matrix in drug formulation.

Keywords: Starch, cross-linked, thermal degradation.

PENDAHULUAN

Ganyong (*Canna indica* L) adalah tumbuhan menahun asal Andes, Afrika Selatan yang penyebar meluas hingga ke Asia dan termasuk ke dalam 25 besar sumber pati di daerah tropis (Andrade-Mahecha *et al.*, 2015). Rhizoma ganyong dapat digunakan sebagai sumber energi untuk tubuh karena kandungan karbohidrat yang melimpah. Peningkatan nilai tambah dari segi sifat fungsional dan komposisi kimianya diperoleh dengan mengubah rhizoma menjadi tepung atau pati (Carolina & Ilmi, 2016). Tidak hanya sebagai sumber makanan, pati juga banyak diperhitungkan sebagai bahan baku terbaharukan yang digunakan dalam beragam jenis aplikasi industri.

Pati mengandung campuran dua polisakarida: amilosa yang merupakan polisakarida dengan rantai lurus, dan amilopektin yang merupakan polisakarida rantai bercabang. Molekul amilosa

terdiri dari rantai polisakarida bercabang lemah yang dibentuk oleh ikatan valensi dari residu glukosa, sehingga secara struktur molekul ini akan dapat larut dalam air hangat (Singh *et al.*, 2010). Sedangkan amilopektin membentuk rantai bercabang dengan struktur yang lebih kompleks, sehingga komposisi masing-masing polisakarida ini akan mempengaruhi karakteristik pati (Jane *et al.*, 1999).

Pati dapat ditemukan dalam biji-bijian, seperti: jagung, gandum, padi, sorgum, jelai atau kacang-kangangan dan dari rhizoma atau umbi, seperti: kentang atau singkong. Pati yang berasal dari singkong lebih banyak dimanfaatkan karena memiliki karakteristik fisika dan kimia yang lebih unggul. Berdasarkan yang dipaparkan Pangesthi, 2009 bahwa ganyong memiliki rasio kandungan amilopektin dengan amilosa bisa mendekati 3:2, sehingga pemanfaatan ganyong sebagai sumber bahan baku mie menunjukkan sifat tergelasi yang

kental (Pangesthi, 2009). Penentuan analisis proksimat pati ganyong menunjukkan tingkat kemurnian yang setara dengan pati singkong, ketahanan termal dan memiliki koefisien konsistensi dalam larutan yang lebih tinggi (Germán, 2012). Sehingga pati yang berasal dari ganyong merupakan sumber biomaterial baru yang dapat digunakan dalam industri farmasi, pangan atau non-pangan.

Kekurangan pati utamanya disebabkan oleh ketidaktahanan pati terhadap keadaan suhu yang tinggi yang digunakan dibanyak kondisi pemrosesan di industri. Keterbatasan sifat ini bisa diatasi dengan melakukan modifikasi yang akan mengubah karakteristik kimia dan fisika pati. Modifikasi dapat dilakukan secara kimiawi salah satunya dengan pembentukan ikatan silang (Alcázar-Alay & Meireles, 2015) Modifikasi menggunakan pembentukan ikatan silang akan meningkatkan kandungan amilopektin sehingga pati memiliki ketahanan terhadap asam dan termal yang lebih baik (Akpa & Dagde, 2012) Modifikasi pati menggunakan ikatan silang menyebabkan pembentukan ikatan ether atau eter antara gugus hidrokسيل pada molekul pati. Ikatan silang dari pati

dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya sumber pati, pereaksi ikatan silang, komposisi, pH, temperatur dan waktu reaksi (Koo *et al.*, 2010; Ratnayake *et al.*, 2009).

Pati yang telah dimodifikasi dengan kalsium klorida telah digunakan sebagai matrik lepas lambat pada tablet diclorofenac (Chowdary & Sundari, 2008). Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa menggunakan modifikasi pembentukan ikatan silang menggunakan kalsium klorida memberikan penghambatan yang sesuai terhadap waktu pelepasan zat aktif. Modifikasi struktur pati pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan senyawa kalsium klorida pada suasana basa yang telah umum digunakan untuk membentuk sistem jaringan pada struktur alginate (Blandino *et al.*, 1999). Namun belum ada penelitian yang mempelajari tentang bagaimana kalsium klorida sebagai pembentuk ikatan silang pada pati ini merubah sifat fisikokimia pati. Untuk itu penelitian ini difokuskan pada analisa terhadap sifat pati modifikasi ikatan silang dengan kalsium klorida pada suasana basa dengan melihat perubahan kristalinitas dan ketahanan termalnya.

kemudian diayak menggunakan ayakan berukuran 80 mesh dan dihitung rendemennya.

METODE PENELITIAN

ALAT DAN BAHAN

Bahan baku pati *Canna edulis* L diisolasi dari umbi ganyong putih yang berasal dari Cibogo, Jawa Barat, Indonesia. Natrium hidroksida, kalsium klorida, natrium metabisulfit adalah bahan kimia proanalisis dari Merck. Air destilasi digunakan selama pengerjaan diperoleh dari supplier lokal. Penelitian dilakukan di laboratorium penelitian Universitas Islam Bandung menggunakan oven pengering (Mammert) dan ayakan 80 mesh (W.S. Teyler Rx-29-10).

METODE

Pembuatan pati

Pada pembuatan pati, umbi ganyong yang telah dibersihkan dari kulitnya, terlebih dahulu dirajang kemudian dicuci dengan akuades. Pada proses pencucian berikutnya diberikan penambahan natrium metabisulfit pada akuades. Umbi diparut dan diperas, hasil perasan umbi dicuci dan diendapkan selama 24 jam pada suhu kamar. Massa endapan dikumpulkan dengan metoda endap tuang. Pati yang basah kemudian dikeringkan dalam oven 60 °C hingga kering

Modifikasi pati

Pembentukan ikatan silang menggunakan kalsium klorida sebagai pereaksi merujuk pada metoda modifikasi yang digunakan oleh Chowdary dan Sundari (Chowdary & Sundari, 2008). 5 gram pati ganyong didispersikan dalam akuades untuk membentuk bubur pati dengan perbandingan 1 : 10. Larutan natrium hidroksida dibuat dengan menggunakan 3 gram padatan natrium hidroksida dalam 10 gram akuades kemudian ditambahkan kedalam bubur pati. Larutan diaduk selama 30 menit hingga terbentuk massa yang kental. Massa kental yang terbentuk ditambahkan kedalam gelas piala yang telah berisi 300 ml kalsium klorida 20%. Lanjutkan pengadukan pada 1000 rpm selama 1 jam untuk mengendapkan pati kalsium yang terbentuk. Pati modifikasi dikumpulkan dengan penyaringan vakum, dicuci dan dikeringkan pada suhu 80 °C.

Analisis Termal

Ketahanan termal dari sampel pati (7,14 mg) dan turunan hasil modifikasi (6,27 mg) ditentukan menggunakan DTA/DSC (LINSEIS STA PT 1600).

TGA (Thermogravimetric Analysis) sampel menunjukkan persen perubahan massa yang berlangsung selama 35 menit terhadap kenaikan temperatur (40 - 310 °C).

Derajat Kristalinitas

Struktur kristalin dan amorf pada pati ditentukan dengan *X-ray Powder Diffraction* (XRD) dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi Kelautan, Bandung. Sampel sebanyak 100-200 mg ditempatkan pada tempat sampel difraktometer sinar-X. Analisis dilakukan pada rentang 2θ yaitu 5° - 50° dengan menggunakan radiasi Cu-K α pada 30 mA dan 40 kV.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan pati diawali dengan proses pencucian dan pengupasan bagian kulit, kemudian rhizoma yang telah bersih berwarna putih susu direndam dengan natrium metabisulfit 0,5 % untuk menghalangi terjadinya reaksi oksidasi yang menyebabkan pati berubah menjadi kecoklatan. Hasil perasan rhizoma yang telah diparut, kemudian dibiarkan mengendap selama 24 jam, dan pati dipisahkan dari bagian yang terlarut. Pati yang diperoleh dari umbi ganyong menghasilkan nilai rendemen yang relatif kecil yaitu 2,14%. Nilai yang kecil ini disebabkan karena umbi yang digunakan dipanen pada bulan Maret yang bertepatan dengan curah hujan yang tinggi. Kandungan pati pada tumbuhan adalah cadangan bahan makanan yang digunakan pada saat proses fotosintesis terhambat, hal ini sangat bergantung pada cuaca. Sehingga cuaca pada saat pemanenan bahan baku pati akan sangat berpengaruh pada kandungan pati yang akan diperoleh. Selain itu pada saat musim hujan kandungan air dari umbi akan lebih tinggi sehingga rendemen yang terukur akan lebih rendah (Yulianti & Ginting, 2012)

Modifikasi pati

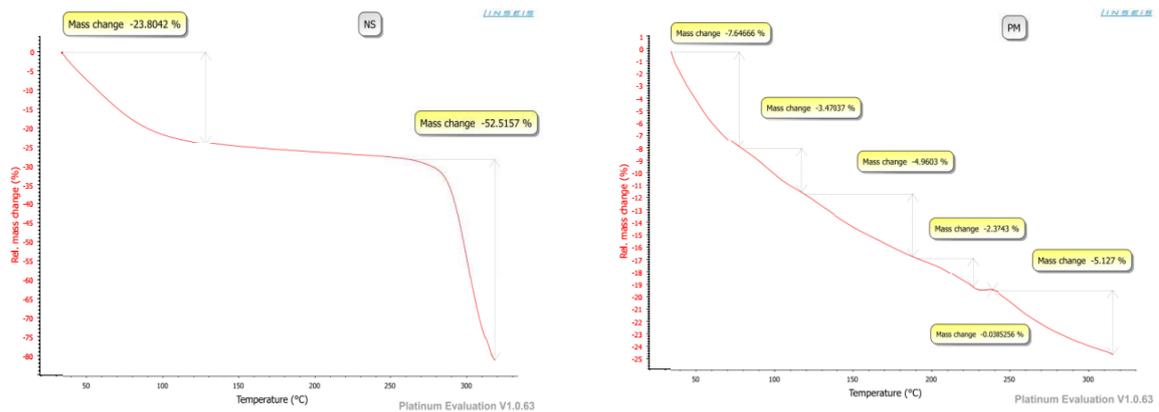
Modifikasi pati dengan pembentukan ikatan silang ditujukan untuk memperbaiki beberapa karakteristik pati yang tidak diinginkan, pada penelitian ini modifikasi bertujuan untuk mengubah sifat ketahanan termal dan daya pengembangannya. Mula-mula pati akan dilarutkan dengan menggunakan larutan natrium hidroksida, proses

penambahan dilakukan dengan tetap menjaga kecepatan pengadukan agar massa yang terbentuk homogen. Pada proses ini struktur primer akan terhidrasi oleh adanya molekul hidroksi dan mengembang sehingga secara sterik molekul menjadi lebih mudah bereaksi.

Penambahan kalsium klorida akan membentuk kompleks dengan molekul pati, dengan menggantikan ikatan hidroksi yang ada pada struktur pati. Struktur pati yang terdiri dari amilosa dan amilopektin akan sangat mempengaruhi posisi terjadinya reaksi. Rantai amilosa yang berbentuk lurus akan lebih mudah diserang karena lebih bebas dari hambatan ruang, sehingga molekul ini yang banyak mengalami perubahan. Setelah proses modifikasi dilakukan, kembali terbentuk massa padat yang kemudian dipisahkan, dikeringkan dan diayak untuk mendapatkan keseragaman bobot. Hasil modifikasi dengan rendemen 6,67 %, berbentuk serbuk halus, berwarna putih abu dan tidak berbau.

Analisis Termal

Data TGA (**Gambar 1**) dari sampel pati tanpa modifikasi dan pati yang telah dimodifikasi dengan kalsium klorida memperlihatkan pola yang berbeda, dimana hampir 24 % bagian pati yang tidak dimodifikasi telah terdegradasi sebelum suhu mencapai 120°C, dan hingga pengujian berakhir, besarnya perubahan massa pati mencapai 77 %, pola yang sama juga telah dilaporkan pada penelitian sebelumnya (Germán *et al.*, 2012). Pola yang berbeda ditunjukkan oleh hasil degradasi termal pati modifikasi. Jika penggambaran kurva menggunakan skala yang sama, maka kita akan melihat kurva yang dihasilkan akan lebih landai. Pada suhu 120°C, total pati yang telah terdegradasi 9% lebih sedikit dibandingkan hasil degradasi pati yang tidak dimodifikasi. Pembentukan ikatan silang mampu memperbaiki ketahanan termal pati dengan mempertahankan hampir 76% bagian pati yang tidak terdegradasi hingga suhu 310°C. Nilai ini memiliki perbedaan lebih dari 40 % dari sisa pati tanpa modifikasi yang terdegradasi. Pada suhu 240°C teramati puncak yang menunjukkan proses pemutusan ikatan silang seperti yang diperoleh pada penelitian Das, dkk, 2010 (Das *et al.*, 2010).

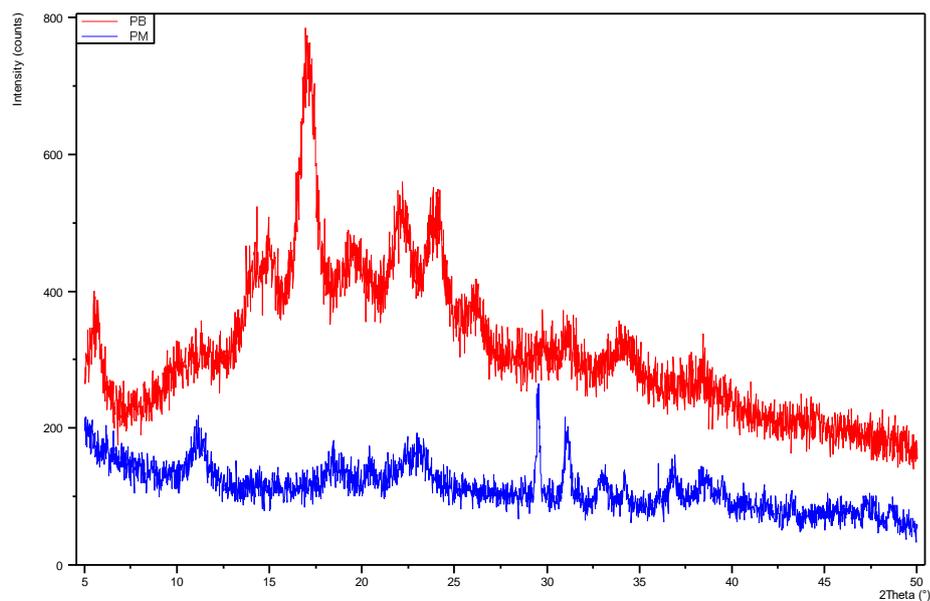


Gambar 1. Profil TG pati (kiri) pati kalsium (kanan).

Derajat Kristalinitas

Modifikasi menggunakan kalsium klorida telah mengubah struktur yang tersusun baik sehingga membentuk keadaan kristalin pada molekul. Hal ini menunjukkan penurunan kristalinitas yang terjadi setelah melewati proses pembentukan ikatan silang lebih banyak mempengaruhi bagian amilosa pada pati (Jane *et al.*, 1999). Struktur amilosa berupa rantai lurus memungkinkan gugus ini tersusun dengan baik sehingga meningkatkan derajat kristalinitas. Pati ganyong biasa memiliki puncak tajam pada 2θ dari $5,7^\circ$; $14,1^\circ$; $15,0^\circ$; $17,1^\circ$; $19,4^\circ$; $21,8^\circ$; $23,9^\circ$; dan $26,0^\circ$, sedangkan untuk pati ganyong termodifikasi pola puncak lebih menyebar pada 2θ dari $11,2^\circ$; $29,4^\circ$ dan $31,1^\circ$.

Berdasarkan ketidakadaan halangan ruang yang dimiliki oleh struktur rantai lurus, mengarahkan reaksi terjadi pada bagian ini (Hoover & Sosulski, 1986). Sehingga keberadaan struktur atau gugus yang baru pada amilosa menurunkan keteraturan yang sebelumnya dimiliki oleh pati. Lebih lanjut, penurunan kristalinitas akan berhubungan dengan kemampuan pati untuk mengembang (Visavarungroj *et al.*, 1990) karena ruang kosong yang ada pada partikel akan bisa ditempati oleh molekul air, hal ini akan mendukung penggunaan pati kalsium seperti yang telah dilakukan sebelumnya (Chowdary & Sundari, 2008) yaitu pemanfaatan pati modifikasi ini sebagai matrik pelepasan terkontrol (Pasparakis & Bouropoulos, 2006).



Gambar 2. Difraktogram sinar-X dari pati ganyong biasa (pita merah) dan pati ganyong termodifikasi (pita biru).

KESIMPULAN

Pati yang dimodifikasi dengan menggunakan agen pembentuk ikatan silang baru kalsium klorida menghasilkan pati berbentuk serbuk halus, berwarna putih abu, tidak berbau dengan rendemen 6,67 %. Terjadinya proses pembentukan ikatan silang pada bagian amilosa pati juga diperoleh dari penurunan derajat kiralinitas. Menunjukkan bahwa sebagian besar gugus amilosa telah mengalami pembentukan ikatan silang oleh kalsium klorida. Analisis termal menunjukkan perbedaan jumlah pati modifikasi yang terdegradasi hingga suhu mencapai 120°C berbeda 15 persen dari pati tanpa ikatan silang dan hingga suhu mencapai 310°C pati modifikasi mampu mempertahankan bobotnya 40 persen lebih banyak dibanding pati tanpa ikatan silang. Perbedaan pola degradasi termal ditunjukkan oleh pati modifikasi yaitu dengan teramatinya puncak pada suhu 240°C yang menunjukkan penguraian ikatan silang dan pola ini tidak diperlihatkan oleh pati tanpa modifikasi. Dengan tingginya ketahanan termal dari pati ikatan silang hasil modifikasi kalsium klorida ini, maka pati dapat dimanfaatkan untuk aplikasi biomaterial atau sebagai bahan pendukung pada proses formulasi yang membutuhkan temperatur tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- Andrade-Mahecha, M.M., Pelissari, F.M., Tapia-Blácido, D.R. and Menegalli, F.C. (2015): Achira as a source of biodegradable materials: Isolation and characterization of nanofibers, *Carbohydrate Polymers*, **123**, 406-415.
- Carolina, A. and Ilmi, FN. (2016): Production of Indonesian *Canna edulis* type IV resistant starch through acetylation modification, *Int. Food Research J.*, **23**(2), 491-497.
- Singh, A.V., Nath, L.K. and Singh, A. (2010): Pharmaceutical, food and non-food applications of modified starches: A critical review, *EJEAFChe.*, **9**(7), 1214 -1221.
- Jane, J., Chen, Y.Y., Lee, L.F., McPherson, A.E., Wong, K.S., Radosavljevic, M. and Kasemsuwan, T. (1999): Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch, *Cereal Chem.*, **76**(5), 629-637.
- Germán AV, Ana CAH and Rubén AVZ. (2012): Comparative study and characterization of starches isolated from unconventional tuber sources, *J. Polym. Eng.*, **32**, 531-537.
- Alcázar-Alay, S.C. and Meireles, M.A.A. (2015). Physicochemical properties, modification and applications of starches from different botanical sources, *Food Sci. Technol.*, **35**(2), 215-236.
- Akpa, J.G. and Dagde, K. K. (2012): Modification of cassava starch for industrial uses, *Int. J. of Eng. and Technol.*, **2**(6), 913-919.
- Koo, S.H., Lee, K.Y. and Lee, H.G. (2010): Effect of cross-linked on the physicochemical and physiological properties of corn starch, *Food Hydrocolloids*, **24**, 619-625.
- Ratnayake, W.S., Otani, C. and Jackson, D.S. (2009): DSC enthalpic transitions during starch gelatinization in excess water, dilute sodium chloride, and dilute sucrose solutions, *J. of The Sci. of Food and Agriculture*, **89**(12), 2156-2164.
- Chowdary, K.P.R. and Sundari, P.T. (2008): Evaluation of calcium starch: a new starch based polymer for controlled release of diclorofenac, *Int. J. Chem. Sci.*, **6**(3), 1189-1195.
- Jane, J., Chen, Y. Y., Lee, L. F., McPherson, A. F., Wong, K. S., Radosavljevic, M. and Kasemsuwan, T. (1999): Effects of Amylopectin Branch Chain Length and Amylose Content on the Gelatinization and Pasting Properties of Starch, *Cereal Chem.*, **76**(5), 629-637.
- Leach, H. W., Cowen, L. D. and Schoch, T. J. (1959): Structure of starch granules. In: swelling and solubility patterns of various starches, *Cereal Chem.*, **36**, 534-544.
- Pasparakis, G. and Bouropoulos, N. (2006): Swelling studies and in vitro release of verapamil from calcium alginate and calcium alginate-chitosan beads, *Int. J. of Pharmaceutics*, **323**, 34-42.
- Visavarungroj, N., Herman, J. and Remon, J. P. (1990). Cross linked starch as binding agent I conventional wet granulation, *Int. J. of Pharmaceutics*, **59**, 73-78.
- Ravanelle, F., Marchessault, R. H., Légaré, A. and Buschmann, M. D. (2002): Mechanical properties

and structure of swollen cross linked high amylose starch tablets, *Carbohydrate Polymer*, **47**, 259-266.

Hoover, R. and Sosulski, F. (1986): Effect of cross-linking on functional properties of legume starches, *Starch*, **38**(5), 149-155.

Pangesthi, L. T. (2009): Pemanfaatan pati ganyong (*Canna Edulis*) pada pembuatan mie segar sebagai upaya penganeekaragaman pangan non beras, *Media Pendidikan Gizi dan Kuliner*, **1** (1), 1 - 7.

Blandino, A, Macías, M., and Cantero, D. (1999): Formation of calcium alginate gel capsule; influence of sodium alginate and CaCl₂ concentration on

gelation kinetics, *J. of Bioscience and Bioengineering*, **88** (6), 686 - 689.

Yulianti, R., dan Ginting, E. (2012): Perbedaan karakteristik fisik edible film dari umbi-umbian yang dibuat dengan penambahan plasticizer, *Penelitian Pertanian Tanaman Pangan*, **31** (2), 131 - 136.

Das, K., Ray, D., Bandyopadhyay, N. R., Gupta, A., Sengupta, S., Sahoo, S., Mohanty, A., and Misra, M. (2010): Preparation and characterization of cross-linked starch/poly(vinyl alcohol) green films with low moisture ansorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2176 - 2185.