

MODIFIKASI PATI UMBI KETELA POHON (*Manihot esculenta*) DENGAN CARA ESTERIFIKASI MENGGUNAKAN ASAM ASETAT DENGAN BANTUAN ULTRASONIKASI

Helda Wika Amini, Masruri*, Siti Mariyah Ulfa

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575839

Email: masruri@ub.ac.id

ABSTRAK

Pati ketela pohon (*Manihot esculenta*) merupakan polisakarida yang tersusun atas amilosa dan amilopektin. Paper ini melaporkan hasil isolasi pati dari ketela pohon lokal asal Malang, sekaligus modifikasinya dengan cara esterifikasi menggunakan asam asetat yang dibantu dengan ultrasonikasi. Analisis produk dilakukan dengan metode spektrofotometri infra merah. Hasil isolasi pati berkisar antara 10,9-25,3% dengan kadar air antara 5,60-12,8%. Sedangkan pati yang termodifikasi adalah ester pati asetat. Produk ester pati asetat yang diperoleh memiliki nilai DS (derajat substitusi) sebesar 0,549.

Kata kunci: ketela pohon, pati, reaksi esterifikasi, nilai DS

ABSTRACT

Cassava (*Manihot esculenta*) starch is a polysaccharide consists of amylose and amylopectin. This paper discloses the research result on starch isolated from local cassava, and also its modification by means of esterification-assisted ultrasonication with acetic acid. Products determination was performed using infra red spectrophotometry, including the calculation of substitution degree (DS). The isolated starch ranges 10.9-25.3% with water contents 5.60-12.8%, respectively. The modified starch is named as starch ester acetate with the highest DS value calculated is 0.549.

Keywords: cassava; manihot esculenta; modified-starch; material

PENDAHULUAN

Tanaman ketela pohon merupakan salah satu tanaman pertanian utama Indonesia [1,2]. Tahun 2012, Indonesia telah mampu menghasilkan ketela pohon mencapai 24.177.372 ton dan produksi di Jawa Timur sendiri mencapai 4.246.028 ton [3]. Umbi ketela pohon segar mengandung sekitar 35% pati [1], sedangkan pada umbi yang kering mengandung pati hingga mencapai 90% [5].

Pati merupakan polisakarida yang tersusun atas polimer glukosa yang berikatan dengan ikatan glikosida [4], dan tersusun atas amilosa dan amilopektin. Modifikasi pada pati dapat mengubah struktur dari pati tersebut, baik pada bagian amilosa maupun amilopektinnya.

Modifikasi ini biasanya dilakukan untuk menghasilkan pati yang mempunyai sifat dan karakter tertentu (*Functional Starch*). Salah satu metode untuk melakukan modifikasi pati yaitu dengan cara reaksi esterifikasi [6].

Moore dan Stein [7] melaporkan hasil risetnya terkait penggunaan pati hasil isolasi dari kentang. Pati ini digunakan sebagai fasa diam dalam kromatografi kolom, dan secara eksperimen telah berhasil digunakan untuk memisahkan beberapa macam senyawa asam amino. Penelitian sejenis dilaporkan oleh Abere dkk. [8]. Pati yang berasal dari umbi ketela pohon, kentang, dan jagung diaplikasikan sebagai fasa diam pada kromatografi lapis tipis (*Thin Layer Chromatography*, TLC). Berbagai macam pati ini terlebih dahulu melalui proses modifikasi dengan cara asetilasi. Lebih lanjut dilaporkan bahwa TLC yang menggunakan pati hasil modifikasi ini digunakan untuk memisahkan senyawaan asam amino dan steroid. Laporan lain berasal dari Masruri dkk., yang menggunakan kolom yang berisi fasa diam hasil derivasi pati/amilosa yang dimodifikasi dengan ester karbamat aromatis untuk pemisahan senyawa-senyawa enantiomer dari golongan amino alkohol aromatik dan amino alkohol alifatik [9-10].

Tang dkk. melaporkan terkait modifikasi senyawa polimer selulosa. Modifikasi dikerjakan dengan cara esterifikasi dengan asam asetat menggunakan metode ultrasonikasi dan berhasil mendapatkan *cellulose nanocrystal* (CNC). Esterifikasi yang dilakukan tanpa menggunakan bantuan ultrasonikasi menghasilkan CNC dengan nilai DS (*Degree of Substitution*) yang rendah yaitu 0,22. Sedangkan reaksi dengan bantuan ultrasonikasi meningkatkan derajat substitusi menjadi 0,46 [11]. Berdasarkan laporan dari Tang dkk. [11] diatas, paper ini melaporkan hasil modifikasi atas pati hasil isolasi dari umbi ketela pohon. Modifikasi dikerjakan dengan cara esterifikasi menggunakan asam asetat dan katalis asam sulfat.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah umbi ketela pohon berasal dari Pasar Tradisional Dinoyo di Malang (Indonesia). Sedangkan bahan kimia yang digunakan antara lain asam asetat (Smart Lab), asam sulfat pekat (Merck), aquades, dan kertas saring.

Peralatan yang digunakan antara lain spektrofotometer inframerah (Shimadzu FTIR-

8400S), ultrasonikator (Branson 2210), pompa vakum, seperangkat alat gelas, pengaduk magnetic *stirrer*, ayakan 100 mesh, oven (Memmert), parutan, corong buchner, dan neraca analitik (Ohaus Pioneer PA214).

Prosedur

Isolasi pati ketela pohon

Umbi ketela pohon sebanyak 500 g dikupas dan dicuci. Kemudian diparut, ditambah air (3 L), dan diperas. Filtrat hasil perasan dibiarkan mengendap (3 jam). Endapan yang terbentuk adalah pati ketela pohon, yang selanjutnya dikeringkan dengan oven dan diayak dengan ukuran 100 mesh [12]. Pada penelitian ini dilakukan 3 kali ulangan isolasi pati ketela pohon. Penentuan persentase pati yang terkandung pada ketela pohon dilakukan berdasarkan Rahman [12], sedangkan penentuan kadar air pati dilakukan berdasarkan AOAC (*Official Methods of Analysis*) tahun 1995 [13]. Selanjutnya pati hasil isolasi dianalisis dengan spektrofotometri inframerah dengan berat konstan yaitu 5 mg pati dan 95 mg kalium bromida.

Esterifikasi pati dengan asam asetat

Prosedur reaksi dikerjakan berdasarkan penelitian Tang dkk. [11] dengan sedikit modifikasi. Sebanyak 2,5 g pati dicampur dengan 7,5 mL asam asetat. Kemudian campuran ini diaduk dengan magnetik *stirrer* selama 60 menit. Campuran yang diperoleh didiamkan selama 15 jam pada suhu kamar, dan ditambahkan 1 tetes asam sulfat pekat. Selanjutnya diaduk dengan pemanasan pada suhu 80 °C selama 60 menit. Campuran reaksi yang dihasilkan diultrasonikasi pada suhu 69 °C selama 60 menit. Hasil yang diperoleh disaring dengan corong buchner dan dicuci dengan air dingin (10 mL x 3). Padatan yang diperoleh adalah pati hasil esterifikasi, dan dikeringkan dengan oven pada suhu 55 °C hingga diperoleh berat konstan. Selanjutnya, dilakukan analisis menggunakan spektrofotometer inframerah. Berat sampel yang digunakan adalah tetap yaitu 5 mg sampel pati ataupun pati ester asetat dan 95 mg kalium bromida. Perhitungan nilai DS berdasarkan persamaan dari Garcia dan Vidal [14] yaitu:

$$DS = \frac{0,76 \times A_{CO}}{A_{OH}} \quad (3)$$

Dimana DS adalah *degree of substitution* atau derajat substitusi, A_{CO} adalah absorbansi gugus karbonil ($\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$), dan A_{OH} adalah absorbansi gugus hidroksil ($\nu = 3357 \text{ cm}^{-1}$).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi pati ketela pohon

Pati ketela pohon berbentuk serbuk putih (A) dan tidak berbau. Tabulasi hasil isolasi dari ketela pohon dapat disajikan pada Tabel 1. Kandungan pati pada ketela pohon memiliki persentase yang berbeda-beda. Hal ini terjadi karena kandungan pati ketela pohon dipengaruhi oleh usia panen, lokasi, dan iklim daerah penanaman ketela pohon [12].

Tabel 1. Tabulasi pati hasil isolasi dari ketela pohon

Isolasi ke	Sampel ketela pohon (g) ^a	Massa pati (g) ^b	Persentase pati (%)	Kadar air (%)
1	500	54,49	10,9	6,80
2	500	65,59	13,1	5,60
3	500	126,5	25,3	12,8

Keterangan: ^asampel ditimbang pada kondisi basah. ^bSampel pati ditimbang kondisi kering.



(A)



(B)

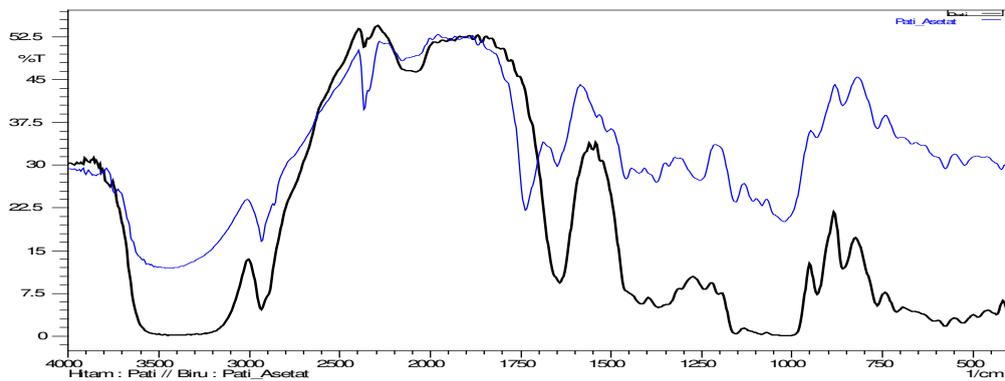
Gambar 1. Pati ketela pohon (A) dan pati ester asetat (B)

Esterifikasi pati

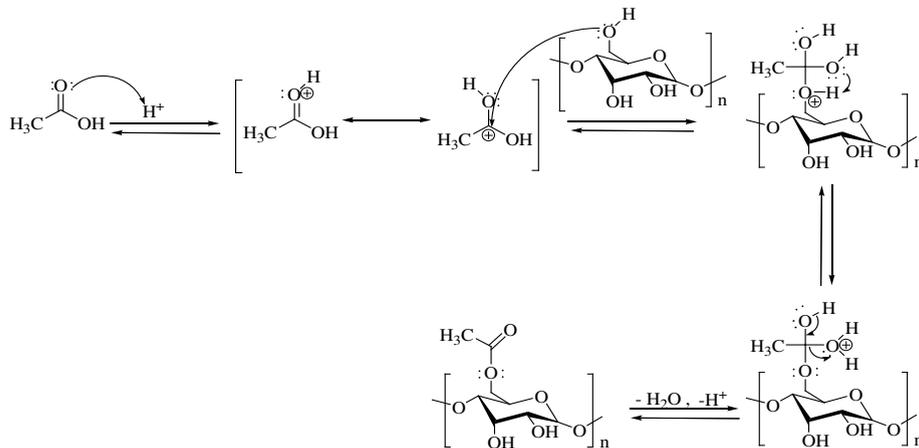
Gambar 1.A menunjukkan pati hasil isolasi yang berbentuk serbuk putih. Pemberian perlakuan pati dengan reaksi esterifikasi menyebabkan karakteristik pati berubah menjadi padatan cenderung bening (B). Di samping itu, keberhasilan reaksi esterifikasi pati dapat ditunjukkan dengan perubahan daerah serapan dan intensitas serapan gugus fungsi pada pati dan pati hasil esterifikasi. Spektra spektrofotometri inframerah pati dan pati hasil reaksi disajikan pada Gambar 2, serta usulan mekanisme pembentukan pati ester asetat disajikan pada Gambar 3.

Spektra pati (Gambar 2 garis hitam) pada bilangan gelombang 3357, 2931, dan 1155 cm^{-1} menunjukkan pati mengandung gugus O-H, C-H dan C-O-C asimetrik. Serapan pada

bilangan gelombang tersebut identik dengan spektra pati yang dilaporkan oleh Tongdeesontorn dkk. [16]. Jika dibandingkan antara spektra pati dengan pati hasil esterifikasi, spektra pati hasil esterifikasi muncul serapan baru yang kuat pada bilangan gelombang 1740 cm^{-1} yaitu serapan untuk gugus C=O ester. Disamping itu, terjadi penurunan intensitas puncak gugus hidroksil pada daerah 3357 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan reaksi esterifikasi pati terjadi pada gugus hidroksil, dan tidak semua gugus hidroksil dari pati tersubstitusi oleh asam asetat.



Gambar 2. Spektra spektrofotometri inframerah dari pati (hitam) dan pati hasil esterifikasi dengan asam asetat (biru)



Gambar 3. Mekanisme reaksi esterifikasi pati dengan asam asetat [15]

Mekanisme pembentukan pati ester asetat dikatalisis dengan asam sulfat (Gambar 3). Asam asetat bereaksi dengan gugus hidroksil pada pati [11,15]. Asam sulfat yang menyediakan ion H^+ memprotonasi gugus karbonil pada asam asetat sehingga gugus hidroksil dari pati lebih mudah menyerang atom C pada gugus karbonil asam asetat. Struktur

intermediet ester pati asetat yang diperoleh. Intermediet ini kemudian melepaskan ion H⁺ dan molekul air, sehingga terbentuk ester pati asetat [15].

Hasil spektra spektrofotometri inframerah pati hasil esterifikasi dengan asam asetat diperoleh data yaitu intensitas gugus hidroksil 0,119 dengan absorbansi 0,924 dan intensitas gugus karbonil 0,214 dengan absorbansi 0,668. Nilai derajat substitusi hasil esterifikasi pati dengan asam asetat yang diperoleh adalah 0,549.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, maka diperoleh kesimpulan yaitu ketela pohon memiliki kadar pati antara 10,9% hingga 25,3% dan kadar air 6,8-12,8%. Esterifikasi pati dengan asam asetat dengan bantuan ultrasonikasi menghasilkan pati ester asetat dengan nilai DS 0,549.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada laboran kimia organik dan analisis UPT instrumentasi kimia Universitas Brawijaya.

DAFTAR PUSTAKA

1. Prabawati S., Richana R., dan Suismono, 2011, Inovasi pengolahan singkong meningkatkan pendapatan dan diversifikasi pangan, *Sinar Tani*, 4 (3404):1-5 (suplemen), Diakses melalui <http://www.litbang.deptan.go.id/download/one/104/file/Manfaat-Singkong.pdf>, Tanggal akses 4 Oktober 2013.
2. Askar, 1996, Daun singkong dan pemanfaatannya terutama sebagai pakan tambahan, *Balai Pertanian Ternak*, Bogor, Diakses melalui <http://peternakan.litbang.deptan.go.id/fullteks/wartazoa/wazo51-5.pdf>, Tanggal akses 2 Oktober 2013.
3. Statistik (BPS), 2012, Produksi tanaman ubi kayu seluruh provinsi, *Badan Pusat Statistik*, Indonesia, Diakses melalui www.bps.go.id/tmn_pgn.php?kat=3, Tanggal akses 2 Oktober 2013.
4. Kuchel P. dan Ralston G. B., 2006, *Biokimia*, Erlangga, Jakarta.
5. Qiang L., 2005, *Understanding starches and their role in foods*, Taylor and Francis, Boca Raton.

6. Aberoumand A., 2011, Studies on method of starch modification and its uses in food and non-food industries product, *World Journal Dairy and Food Science*, 6, 115-124.
7. Moore S. dan Stein W. H., 1949, Chromatophy of amino acids on starch columns. Solvent mixtures for the fractionation of protein hydrolysates, *Journal of Biological Chemistry*, 178, 53-77.
8. Abere T. A., Okeri H. A., Lkafor, 2005, Comparative evaluation of selected starches as adsorbent for Thin Layer Chromatography, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 4, 331-339.
9. M MASRURI, AC Willis, and MD McLeod, 2012, Osmium-catalyzed vicinal oxyamination of alkenes by *N*-(4-toluenesulfonyloxy) carbamates, *The Journal of Organic Chemistry*, 77 (19), 8480-8491.
10. M MASRURI, N Kanizaj, and MD McLeod, 2013, Diastereoselective osmium-catalyzed vicinal oxyamination of acyclic allylic alcohol derivatives, *CHIRALITY*, DOI: 10.1002/chir.22256.
11. Tang L., Huang B., Lu Q., Wang S., Ou W., Lin W., Chen X., 2013, Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystal esterified with acetic acid, *Bioresource Technologies*, 127, 100-105.
12. Rahman A. M., 2007, Mempelajari karakteristik kimia dan fisik tepung tapioca dan mocal (*modified cassava flour*) sebagai penyalut kacang pada produk kacang salut, *Skripsi*, Fakultas Teknologi Pertanian Institut Pertanian Bogor, Bogor.
13. AOAC, 1995, Official methods of analysis, *Association of Official Analytical Chemist*, Washington DC, Diakses melalui <http://www.worldcat.org/title/official-methods-of-analysis-of-aoac-international/oclc/421897987>, Tanggal akses 2 Oktober 2013.
14. Garcia R. B. dan Vidal R. L, 2000, Preparation and structural character of o-acetyl agarose with low degree of substitution, *Polimeros: Cienci e Technologie*, 10, 155-161.
15. Smith, Michael B., 2011, *Organic Chemistry: An acid-base approach*, Taylor and Francis Group, USA.
16. Tongdeesoontorn W., Mauer L. J., Wongruong S., Sriburi P., Rachtanapun P., 2011, Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films, *Chemistry Central Journal*, 5, 1-8.