

# **TEKNOLOGI MODIFIKASI PATI**

**Disusun Oleh :**

**Ir. Sutrisno Koswara, MSi**

**EbookPangan.com**

**2009**

## I. PENDAHULUAN

Pati merupakan zat gizi penting dalam diet sehari-hari. Menurut Greenwood dan Munro (1979) sekitar 80% kebutuhan energi manusia di dunia dipenuhi oleh karbohidrat. Karbohidrat ini dapat dipenuhi dari sumber seperti biji-bijian (jagung, padi, gandum), umbi-umbian (ubi kayu, ubi jalar, kentang) dan batang (sagu) sebagai tempat penyimpanan pati yang merupakan cadangan makanan bagi tanaman.

Pati memegang peranan penting dalam industri pengolahan pangan secara luas juga dipergunakan dalam industri seperti kertas, lem, tekstil, lumpur pemboran, permen, glukosa, dekstrosa, sirop fruktosa, dan lain-lain. Dalam perdagangan dikenal dua macam pati yaitu pati yang belum dimodifikasi dan pati yang telah dimodifikasi. Pati yang belum dimodifikasi atau pati biasa adalah semua jenis pati yang dihasilkan dari pabrik pengolahan dasar misalnya tepung tapioka.

Pati alami seperti tapioka, pati jagung, sagu dan pati-patian lain mempunyai beberapa kendala jika dipakai sebagai bahan baku dalam industri pangan maupun non pangan. Jika dimasak pati membutuhkan waktu yang lama (hingga butuh energi tinggi), juga pasta yang terbentuk keras dan tidak bening. Disamping itu sifatnya terlalu lengket dan tidak tahan perlakuan dengan asam. Kendala-kendala tersebut menyebabkan pati alami terbatas penggunaannya dalam industri. Padahal sumber dan produksi pati-patian di negara kita sangat berlimpah, yang terdiri dari tapioka (pati singkong), pati sagu, pati beras, pati umbi-umbian selain singkong, pati buah-buahan (misalnya pati pisang) dan banyak lagi sumber pati yang belum diproduksi secara komersial.

Dilain pihak, industri pengguna pati menginginkan pati yang mempunyai kekentalan yang stabil baik pada suhu tinggi maupun rendah, mempunyai ketahanan yang baik terhadap perlakuan mekanis, dan daya pengentalannya tahan pada kondisi asam dan suhu tinggi. Sifat-sifat penting yang diinginkan dari pati termodifikasi (yang tidak dimiliki oleh pati alam) diantaranya adalah: kecerahannya lebih tinggi (pati lebih putih), retrogradasi yang rendah, kekentalannya lebih rendah, gel yang

terbentuk lebih jernih, tekstur gel yang dibentuk lebih lembek, kekuatan regang yang rendah, granula pati lebih mudah pecah, waktu dan suhu gelatinisasi yang lebih tinggi, serta waktu dan suhu granula pati untuk pecah lebih rendah.

Modifikasi sifat dan perkembangan teknologi di bidang pengolahan pati, pati alami dapat dimodifikasi sehingga mempunyai sifat-sifat yang diinginkan seperti di atas. Modifikasi disini dimaksudkan sebagai perubahan struktur molekul dari yang dapat dilakukan secara kimia, fisik maupun enzimatik. Pati alami dapat dibuat menjadi pati termodifikasi atau *modified starch*, dengan sifat-sifat yang dikehendaki atau sesuai dengan kebutuhan.

Di bidang pangan pati termodifikasi banyak digunakan dalam pembuatan *salad cream*, *mayonaise*, saus kental, jeli marmale, produk-produk konfeksioneri (permen, coklat dan lain-lain), *breaded food*, *lemon curd*, pengganti gum arab dan lain-lain. Sedangkan di bidang non pangan banyak digunakan pada industri kertas (*paper coating*, *surface sizing*), industri tekstil (*sizing*, *finishing*, *printing thickening*, *laundry finishing*), bahan bangunan (*wall boards*, *acoustic tiles*, *additive wood pulp*, isolasi) dan penggunaan lain misalnya sebagai bahan pencampur pada pelarut insektisida dan fungisida, bahan pencampur sabun detergen dan sabun batangan.

Dewasa ini metode yang banyak digunakan untuk memodifikasi pati adalah modifikasi dengan asam, modifikasi dengan enzim, modifikasi dengan oksidasi dan modifikasi ikatan silang. Setiap metode modifikasi tersebut menghasilkan pati termodifikasi dengan sifat yang berbeda-beda.

Modifikasi dengan asam akan menghasilkan pati dengan sifat lebih encer jika dilarutkan, lebih mudah larut, dan berat molekulnya lebih rendah. Modifikasi dengan enzim, biasanya menggunakan enzim alfa-amilase, menghasilkan pati yang kekentalannya lebih stabil pada suhu panas maupun dingin dan sifat pembekuan gel yang baik. Modifikasi dengan oksidasi menghasilkan pati dengan sifat lebih jernih, kekuatan regangan dan kekentalannya lebih rendah. Sedangkan modifikasi dengan ikatan silang menghasilkan pati yang kekentalannya tinggi jika dibuat larutan dan lebih tahan terhadap perlakuan mekanis.

Modifikasi dengan asam dilakukan menggunakan asam klorida. Mula-mula pati dicampur dengan larutan asam klorida pada suhu 37 °C dan dipanaskan, lalu ditambah dengan etanol 80 persen dan dilakukan pemusingan untuk memisahkan pati yang telah termodifikasi dari bagian cairan. Endapan pati kemudian dicuci dengan air sampai bebas ion klorida dan dikeringkan sampai kadar air 10 persen.

Modifikasi enzimatis dilakukan menggunakan enzim alfa-amilase. Mula-mula larutan pati dipanaskan 37 °C kemudian ditambah buffer posfat pH 6,9, lalu ditambah larutan enzim alfa-amilase, dan dibiarkan bereaksi. Selanjutnya campuran dipanaskan dan ditambah etanol 80 persen. Campuran kemudian disentrifusi dan endapan pati yang diperoleh dipisahkan, dicuci dan dikeringkan sampai kadar air 10 persen.

Modifikasi ikatan silang dilakukan dengan cara mereaksikan pati dengan senyawa-senyawa yang dapat membentuk ikatan silang pada suhu pH tertentu. Senyawa yang digunakan antara lain efiklorohidrin, trimeta fosfat, diepoksida dan sebagainya. Pati yang menghasilkan umumnya kental dalam bentuk larutannya dibandingkan dengan pati alami. Secara sederhana modifikasi ikatan silang dilakukan sebagai berikut: pati dicampur air sehingga terbentuk suspensi kental, kemudian pH-nya diatur menjadi 9.0 menggunakan sodium hidroksida. Kemudian dilakukan penambahan senyawa pembentuk ikatan silang, misalnya POCl, diikuti dengan penetralan menggunakan asam klorida. Pati kemudian dipisahkan dari bagian cairnya dengan cara pemusingan atau sentrifugasi. Endapan pati dicuci dengan air sampai bebas dari ion-ion klorida, lalu dikeringkan (dengan oven 50°C atau dijemur) dan setelah kering digiling kembali.

## II. KARAKTERISTIK PATI

### Pati

Pati merupakan homopolimer glukosa dengan ikatan  $\alpha$ -glikosidik, yang banyak terdapat pada tumbuhan terutama pada biji-bijian, umbi-umbian. Berbagai macam pati tidak sama sifatnya, tergantung dari panjang rantai atom karbonnya, serta lurus atau bercabang.

Dalam bentuk aslinya secara alami pati merupakan butiran-butiran kecil yang sering disebut granula. Bentuk dan ukuran granula merupakan karakteristik setiap jenis pati, karena itu digunakan untuk identifikasi (Hill dan Kelley, 1942). Selain ukuran granula karakteristik lain adalah bentuk, keseragaman granula, lokasi hilum, serta permukaan granulanya (Hodge dan Osman, 1976).

Pati tersusun paling sedikit oleh tiga komponen utama yaitu amilosa, amilopektin dan material antara seperti, protein dan lemak (Bank dan Greenwood, 1975). Umumnya pati mengandung 15 – 30% amilosa, 70 – 85% amilopektin dan 5 – 10% material antara. Struktur dan jenis material antara tiap sumber pati berbeda tergantung sifat-sifat botani sumber pati tersebut. Secara umum dapat dikatakan bahwa pati biji-bijian mengandung bahan antara yang lebih besar dibandingkan pati batang dan pati umbi (Greenwood, 1975).

Sumber pati utama di Indonesia adalah beras disamping itu dijumpai beberapa sumber pati lainnya yaitu; jagung, kentang, tapioka, sagu, gandum, dan lain-lain.

Sifat *birafringence* dari granula pati adalah sifat merefleksikan cahaya terpolarisasi sehingga di bawah mikroskop terlihat hitam-putih. Pada waktu granula mulai pecah sifat *birefringence* ini akan hilang.

Kisaran suhu yang menyebabkan 90% butir pati dalam air panas membengkak sedemikian rupa sehingga tidak kembali ke bentuk normalnya disebut “Birefringence End Point Temperature” atau disingkat BEPT (Winarno, 1984).

Dalam keadaan murni granula pati berwarna putih, mengkilat, tidak berbau dan tidak berasa. Secara mikroskopik terlihat bahwa granula pati dibentuk oleh molekul-molekul yang membentuk lapisan tipis yang tersusun terpusat. Granula pati

bervariasi dalam bentuk dan ukuran, ada yang berbentuk bulat, oval, atau bentuk tak beraturan demikian juga ukurannya, mulai kurang dari 1 mikron sampai 150 mikron ini tergantung sumber patinya (Tabel 1).

Tabel 1. Karakteristik granula pati\*

Sumber	Diameter	
	Kisaran (um)	Rata-rata (um)
Jagung	21 – 96	15
Kentang	15 – 100	33
Ubi jalar	15 – 55	25 – 50
Tapioka	6 – 36	20
Gandum	2 – 38	20 – 22
Beras	3 – 9	5

\*) Fennema (1985)

Sifat-sifat pati sangat tergantung dari sumber pati itu sendiri. Beberapa sifat dari pati singkong (tapioka) jagung, kentang, gandum seperti yang disajikan pada Tabel 2, 3, 4 dan 5 serta Gambar 1 dan 2.

Tabel 2. Sifat granula beberapa jenis pati\*)

Pati	Tipe	Diameter	Bentuk
Jagung	Biji-bijian	15 um	Melingkar, poligonal
Kentang	Umbi-umbian	33 um	Oval, bulat
Gandum	Biji-bijian	15 um	Melingkar, lentikuler
Tapioka	Umbi-umbian	33 um	Oval, kerucut potong

\*) Beynum dan Roels (1985).

Tabel 3. Karakteristik gelatinisasi beberapa jenis pati\*)

Pati	Suhu gelatinisasi Koffer ( <sup>0</sup> C)	Suhu pemastaan Brabender ( <sup>0</sup> C)	“Peak” viskositas Brabender (BU)	Daya pembengkakan pada 95 <sup>0</sup> C (BU)
Jagung	62-67-72	75-80	700	24
Kentang	58-63-68	60-65	3000	1153
Gandum	58-61-64	80-85	200	21
Tapioka	59-64-69	65-70	1200	71

\*) Beynum dan Roels (1985)

### Granula Pati

Pati dalam jaringan tanaman mempunyai bentuk granula (butiran) yang berbeda-beda. Penampakan mikroskopik dari granula pati seperti bentuk, ukuran, keseragaman, letak hilum bersifat khas untuk setiap jenis pati, oleh karena itu dapat digunakan untuk identifikasi dan demikian juga dengan sifat *birefringen* dari masing-masing pati berbeda.

Bentuk butiran pati secara fisik berupa semikristalin yang terdiri dari unit kristal dan unit amorf (Bank dan Greenwood, 1975). Unit kristal lebih tahan terhadap perlakuan asam kuat dan enzim. Bagian amorf dapat menyerap air dingin sampai 30% tanpa merusak struktur pati secara keseluruhan (Hodge dan Osman, 1976). Sampai saat ini diduga bahwa amilopektin merupakan komponen yang bertanggung jawab terhadap sifat-sifat kristal dari granula pati (Bank, 1973).

Pemeriksaan dengan *polirizing microscope* memperlihatkan bahwa pati dengan amilopektin tinggi tetap memperlihatkan pola *birefringen*-nya seperti pati normal, sementara pati dengan kandungan amilosa yang tidak tinggi dan tidak memperlihatkan pola seperti dari normal (Baker dan Whelan, 1950).

Menurut Kulp (1975) pati yang berasal dari biji-bijian tertentu hanya mengandung amilopektin saja yang dikenal dengan istilah “waxy” atau lilin. Spesies yang penting adalah sorgum lilin, jagung lilin dan berat lilin.

## Amilosa

Amilosa merupakan homopolimer D-glukosa dengan ikatan  $\alpha$ -(1,4) dari struktur cincin piranosa, yang membentuk rantai lurus umumnya dikatakan sebagai linier dari pati. Meskipun sebenarnya amilase dihidrolisis dengan  $\beta$ -amilase pada beberapa jenis pati tidak diperoleh hasil hidrolisis yang sempurna (Bank, 1973),  $\beta$ -amilase menghidrolisis amilosa menjadi unit-unit residu glukosa dengan memutus ikatan  $\alpha$ -(1,4) dari ujung non pereduksi rantai amilosa menghasilkan maltosa.

Banyak satuan glukosa dalam setiap rantai tergantung pada sumbernya. Biasanya setiap rantai mengandung 850 atau lebih unit glukosa dan dari setiap rantai lurus tersebut terdapat satu titik cabang ikatan  $\alpha$ -(1,6) glikosida. Berat molekul amilosa beragam tergantung pada sumber dan metoda ekstraksi yang digunakan.

Suatu karakteristik dari amilosa dalam suatu larutan adalah kecenderungan membentuk koil yang sangat panjang dan fleksibel yang selalu bergerak melingkar. Struktur ini mendasari terjadinya interaksi iodamilosa membentuk warna biru (Rundle dan Foster, 1944).

## Amilopektin

Amilopektin seperti amilosa juga mempunyai ikatan  $\alpha$ -(1,4) pada rantai lurusnya, serta ikatan  $\beta$ -(1,6) pada titik percabangannya. Ikatan percabangan tersebut berjumlah sekitar 4 – 5 % dari seluruh ikatan yang ada pada amilopektin (Hodge dan Osman, 1976 ; Fennema, 1976).

Biasanya amilopektin mengandung 1000 atau lebih unit molekul glukosa untuk setiap rantai. Berat molekul amilopektin glukosa untuk setiap rantai. Berat molekul amilopektin bervariasi tergantung pada sumbernya. Amilopektin pada pati umbi-umbian mengandung sejumlah kecil ester fosfat yang terikat pada atom karbon ke 6 dari cincin glukosa (Greenwood dan Munro, 1976).

Amilopektin dan amilosa mempunyai sifat fisik yang berbeda. Amilosa lebih mudah larut dalam air dibandingkan amilopektin. Bila amilosa direaksikan dengan

larutan iod akan membentuk warna biru tua, sedangkan amilopektin akan membentuk warna merah.

Dalam produk makanan amilopektin bersifat merangsang terjadinya proses mekar (puffing) dimana produk makan yang berasal dari pati yang kandungan amilopektinnya tinggi akan bersifat ringan, porus, garing dan renyah. Kebalikannya pati dengan kandungan amilosa tinggi, cenderung menghasilkan produk yang keras, pejal, karena proses mekarnya terjadi secara terbatas.

### III. MODIFIKASI PATI

Pati termodifikasi adalah pati yang gugus hidroksilnya telah diubah lewat suatu reaksi kimia (esterifikasi, sterifikasi atau oksidasi) atau dengan mengganggu struktur asalnya (Fleche, 1985). Sedangkan menurut Glicksman (1969), pati diberi perlakuan tertentu dengan tujuan untuk menghasilkan sifat yang lebih baik untuk memperbaiki sifat sebelumnya atau untuk merubah beberapa sifat sebelumnya atau untuk merubah beberapa sifat lainnya. Perlakuan ini dapat mencakup penggunaan panas, asam, alkali, zat pengoksidasi atau bahan kimia lainnya yang akan menghasilkan gugus kimia baru dan atau perubahan bentuk, ukuran serta struktur molekul pati.

Beberapa metode yang dapat memodifikasi pati antara lain modifikasi dengan pemuliaan tanaman, konversi dengan *hidrolisis*, *cross linking*, *derivatisasi* secara kimia, merubah menjadi *sirup* dan gula dan perubahan sifat-sifat fisik (Furia, 1968). Modifikasi dengan konversi dimaksudkan untuk mengurangi viskositas dari pati mentah hingga dapat dimasak dan digunakan pada konsentrasi yang lebih tinggi, pati akan lebih mudah larut dalam air dingin dan memperbaiki sifat kecenderungan pati untuk membentuk gel atau pasta (Furia, 1968).

#### Modifikasi Pati

Modifikasi adalah pati yang gugus hidroksilnya telah mengalami perubahan dengan reaksi kimia yang dapat berupa esterifikasi, eterifikasi, atau oksidasi (Fleche, 1985). Pati yang telah termodifikasi akan mengalami perubahan sifat yang dapat disesuaikan untuk keperluan-keperluan tertentu. Sifat-sifat yang diinginkan adalah pati yang memiliki viskositas yang stabil pada suhu tinggi dan rendah, daya tahan terhadap “shearing” mekanis yang baik serta daya pengental yang tahan terhadap kondisi asam dan suhu sterilisasi (Wirakartakusuma, et al., 1989).

Teknik modifikasi dapat dibagi dalam tiga tipe yaitu modifikasi sifat rheologi, modifikasi dengan stabilisasi, dan modifikasi spesifik. Termasuk dalam modifikasi sifat rheologi adalah depolimerisasi dan ikatan silang. Proses depolimerisasi akan

menurunkan viskositas dan karena itu dapat digunakan pada tingkat total padatan yang lebih tinggi. Cara yang dapat dilakukan meliputi dekstrinisasi, konversi asam, dan konversi basa dan oksidasi. Penelitian Murwani (1989) memperlihatkan bahwa modifikasi asam dan oksidan dapat menurunkan viskositas pati jagung. Sifat pati termodifikasi yang dihasilkan dipengaruhi oleh pH, suhu inkubasi dan konsentrasi pati yang digunakan selama proses modifikasi. Sedangkan teknik ikatan silang akan membentuk jembatan antara rantai molekul sehingga didapatkan jaringan makro molekul yang kaku. Cara ini akan merubah sifat rheologi dari pati dan sifat resistensinya terhadap asam.

Modifikasi dengan stabilisasi dilakukan melalui reaksi esterifikasi dan eterifikasi. Sebagai hasilnya akan didapatkan pati dengan tingkat retrogradasi yang lebih rendah dan stabilitas yang meningkat. Pati termodifikasi komersil dihasilkan dari kombinasi cara stabilisasi dan ikatan silang. Modifikasi spesifik didapat dari reaksi-reaksi yang khas seperti kationisasi, karboksimetilasi, grafting dan oksidasi asam secara periodik (Wirakartakusuma et al., 1989).

### Pemakaian Pati Temodifikasi Dalam Industri

Pemakaian produk-produk modifikasi pati dalam industri adalah sebagai berikut (Tjokroadikoesoemo, 1986);

1. "Thin boiling starch" terutama digunakan dalam pembuatan "gypsum wallboard" dan juga digunakan "gumdrop candies" serta "sizing" tekstil.
2. Pati teroksidasi, pemakaian terbesarnya adalah pada pabrik kertas kualitas tinggi.
3. Pati ikatan silang dimana pati ini memiliki banyak kegunaannya, dalam industri kertas pati ini dicampur dalam pulp sehingga kertas yang dihasilkan lebih kuat. Sebagian pati ini digunakan dalam pembuatan makanan "instant", misalnya puding dan sebagai kontrol terhadap viskositas lumpur pemboran.
4. Pati ikatan silang, digunakan dalam bahan pangan sebagai "pea filling" pengalengan sop, "gravy", saus kegunaannya dalam penyediaan pangan lain seperti untuk pembuatan makanan bayi dan "salad dressing". Penggunaan di luar pangan

sangat beraneka ragam termasuk di dalamnya memberi sifat kedap air pada kotak-kotak kardus, “sizing” tekstil dan kertas.

5. Turunan-turunan pati, seperti pati kationik dalam pabrik kertas dipergunakan untuk aditif dan sebagai emulsifier pati hidroksi alkil banyak digunakan untuk “surface sizing” pada kertas dan untuk “paper coating” dan beberapa penggunaan lainnya.

#### Prinsip Dasar Untuk Memperoleh Produk Pati Termodifikasi

1. “Thin Boiling Starch”, diperoleh dengan cara mengasamkan suspensi pati pada pH tertentu dan memanaskannya pada suhu tertentu sampai diperoleh derajat konversi atau modifikasi yang diinginkan. Kemudian dilakukan penetralan, penyaringan, pencucian dan pengeringan. Pengaruh dari pH dan suhu sehingga menyebabkan sebagian pati terhidrolisis menjadi dekstrin maka dihasilkan pati dengan viskositas yang rendah.
2. Pati teroksidasi, diperoleh dengan cara mengoksidasi pati dengan senyawa-senyawa pengoksidasi (oksidan) dengan bantuan katalis yang umumnya adalah logam berat atau garam dari logam berat yang dilakukan pada pH tertentu, suhu dan waktu reaksi yang sesuai.
3. “Pregelatinized Starch”, pati ini diperoleh dengan cara memasak pati pada suhu pemasakan, kemudian mengeringkannya dengan menggunakan rol-rol (drum drying) yang dipanaskan dengan cara melewatkannya pada proses ini terjadi kerusakan granula tetapi amilosa dan amilopektinnya tidak terdegradasi seperti yang diperlihatkan oleh tidak adanya materi dengan berat molekul yang rendah dari hasil analisa kromatografi gelfermiase. Pregelatinisa pati mempunyai sifat umum yaitu terdispersi dalam air dingin. Parameter pengeringan seperti rol dan gap antar rol dapat mempengaruhi sifat dan karakteristik dari pati yang diperoleh seperti, produk yang halus dan lembut memberikan viskositas yang tinggi dari dispersi tetapi cenderung menyerap air terlalu cepat menyebabkan produk menjadi lembek, hal ini dapat dicegah dengan pemberian hidrofobik agent pada partikel. Bentuk dan karakteristik densitas mempengaruhi karena terbentuknya

lapisan yang tebal dan padat serta mempunyai tingkat absorpsi air yang rendah, viskositas pasta panas yang tinggi dan viskositas pasta dingin yang rendah.

4. Pati ikatan silang (*cross-linking*) dimana pati ini diperoleh dengan cara perlakuan kimia yaitu dengan penambahan “cross-linking agent” yang dapat menyebabkan terbentuknya ikatan-ikatan (jembatan) baru antar molekul di dalam pati itu sendiri atau diantara molekul pati yang satu dengan molekul pati yang lain.
5. Dekstrin, dibuat dari pati melalui proses enzimatis atau proses asam yang disertai perlakuan pemanasan. Sifat-sifat yang penting dari dekstrin ialah viskositas menurun, kelarutan dalam air dingin meningkat dan kadar gula menurun.
6. Turunan pati, pati termodifikasi ini dibuat dengan mereaksikan pati dengan pereaksi monofungsional untuk memasukkan gugus-gugus pengganti pada gugus hidroksil. Kegunaan proses ini adalah untuk menstabilkan amilosa dan amilopektin, untuk memperoleh sifat-sifat fungsional yang spesifik. Dengan memasukkan gugus (asetat, hidroksipropil, dan sebagainya) ke dalam molekul, maka sifat-sifat pati akan berubah.
7. Siklodekstrin (CD), merupakan produk pati modifikasi yang berbentuk siklis (ring) yang mengandung 6 – 12 unit glukosa. CD alpha, betha, dan gamma masing-masing mengandung 6, 7, dan 8 unit glukosa. CD dibuat dari pati dengan bantuan enzim cyclomaltodextrin glucanotransferase (CGTase) (gambar 4a). CD dapat pula dimodifikasi secara kimia sehingga kelarutannya meningkat dalam air atau depolimerasi menjadi copolimer yang tidak larut (gambar Bb). CD mempunyai sifat yang menarik yaitu dapat melindungi molekul-molekul lain dalam ringnya, oleh karena itu CD dapat melindungi emulsi dan bahan-bahan yang sensitif terhadap cahaya, oksigen dan panas. Aplikasi CD dalam pangan, melindungi bahan flavouring dan flavour. Rempah-rempah supaya tidak menguap, menutup rasa pahit pada jus buah-buahan, meningkatkan stabilitas emulsi minyak (melindungi minyak dari oksidasi), meningkatkan kemampuan berbusa dari putih telur, mengontrol dan menutupi warna produk, mencegah

pengendapan dalam minuman ringan dan buah-buahan dalam kaleng dan banyak lagi pemakaian lainnya.

## IV. METODE MODIFIKASI PATI

### Hidrolisis Asam

Dengan pemberian asam akan dihasilkan pati termodifikasi dengan beberapa sifat yang membuat produk ini dapat diterima oleh konsumen. Jika suatu produk kurang disukai maka seringkali dilakukan perlakuan pendahuluan memperoleh pati dengan sifat fisik yang diinginkan.

Perlakuan pati di bawah titik pembentukan gel pada larutan asam akan menghasilkan produk dengan viskositas pasta panas yang rendah dan mempunyai rasio viskositas pasta dingin dan panas yang tinggi dan angka alkali (alkali number) yang tinggi dari pati-pati alami. Demikian halnya dalam pemecahan granula pati oleh air panas tidak sama dengan pati alami walaupun mempunyai bentuk granula yang hampir sama dan memperlihatkan “birefringece” yang sama dengan pati alami.

Dibandingkan dengan pati aslinya, pati termodifikasi asam menunjukkan sifat-sifat yang berbeda, seperti (1) penurunan viskositas, sehingga memungkinkan penggunaan pati dalam jumlah yang lebih besar (2) penurunan kemampuan pengikatan iodine (3) pengurangan pembengkakan granula selama gelatinisasi (4) penurunan viskositas intrinsik (5) peningkatan kelarutan dalam air panas di bawah suhu gelatinisasi (6) suhu gelatinisasi lebih rendah (7) penurunan tekanan osmotik (penurunan berat molekul) (8) peningkatan rasio viskositas panas terhadap viskositas dingin dan (9) peningkatan penyerapan NaOH (bilangan alkali lebih tinggi). Akan tetapi sama seperti pati alami, pati termodifikasi bersifat tidak larut dalam air dingin dan persamaan sifat *birefringence*-nya.

Konsentrasi asam, temperatur, konsentrasi pati dan waktu reaksi dapat bervariasi tergantung dari sifat pati yang diinginkan.

Dengan pemberian asam pada tapioka, kentang, pati gandum maka produk akan menjadi lebih bersifat cair, membentuk gel yang kuat pada pendingin dimana kekuatannya sama dengan pati jagung. Adanya aktivitas asam akan meningkat dengan peningkatan suhu atau dengan penambahan asam lemah akan memperpendek waktu reaksi seperti terlihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Hubungan aktivitas asam dengan suhu dan waktu reaksi\*

Peneliti	Kons. HCl (%)	Suhu ( <sup>0</sup> C)	Waktu
Lintner	7,5	Ruang	7 hari
Lintner	7,5	40	3 hari
Ballmas	1 – 3	50 – 55.5	12 – 14 jam
Duryea	0.5 – 2.0	55 – 60	0.5 – 4.5 jam

\* Radley (1976)

Pati jagung lilin termodifikasi asam pada pH 1.8 mempunyai fluiditas 62 yang dilakukan pada suhu 48 – 55<sup>0</sup>C selama 5 jam. Teknik untuk memproduksi pati termodifikasi dengan mengatur sifat seperti fluiditas, ratio viskositas dengan fluiditas saat ini telah diketahui dengan baik dan beberapa peneliti yang mulai meningkatkan teknik ini dengan penambahan sejumlah kecil garam kromium hexavalent dan mengakalisasi pada ph 8 – 9 yang diikuti dengan asidifikasi pada pH 6, pencucian, pemisahan, dan pengeringan menurut metode konvensional.

Cara-cara ini dipakai untuk menurunkan kadar pati terlarut dan merendahkan tingkat fluiditas. Leach (1959) mengemukakan bahwa pada fluiditas 60 pati termodifikasi mempunyai kelarutan 4 kali dari pati alami dalam air (40% : 10%).

Meisel (1941) menyiapkan pati termodifikasi asam dengan tingkat pembentukan gel yang berbeda-beda pada fluiditas yang sama, karena kekuatan pembentukan gel meningkat karena peningkatan asam dan menurunkan waktu reaksi dan sebaliknya penurunan konsentrasi asam akan meningkatkan waktu reaksi. Viskositas pati termodifikasi asam akan menurunkan apabila kadar asam ditingkatkan.

Shopmeyer dan Falton (1943) melakukan pembuatan pati jagung lilin termodifikasi yang dipotong dengan asam dihasilkan pati dengan 20<sup>0</sup>Baume dan fluiditas 62 dengan memakai 62.5% asam sulfat, pH 1.8, suhu 48 – 55<sup>0</sup>C selama 5 jam.

Ferrara dalam Radley (1976) mencoba menghindari pembuatan pati termodifikasi dalam keadaan basah dengan mempergunakan campuran udara dengan pati kering dengan sejumlah asam mineral. Dengan cara ini tidak diperlukan

netralisasi dan pengeringan. Produk yang dihasilkan sama dengan produk yang dibuat dengan cara basah.

Beberapa peneliti lain juga memakai kombinasi dari asam hidroflorat dengan asam hidroklorat hasilnya menunjukkan viskositas pasta lebih rendah dengan kadar tepung 400 Brabender unit dan waktu proses setengah dari waktu menggunakan HCl saja.

Karena pati merupakan produk alam yang dapat diperlakukan dengan beberapa variasi maka dalam pengolahannya dapat diupayakan untuk menghasilkan produk yang diinginkan jika suhu dan pH dapat diatur secara otomatis dan sampel dapat diambil pada tahap awal pengolahan untuk mengukur fluiditas pati. Fluiditas kemudian diplot terhadap waktu reaksi dan grafiknya diproyeksikan untuk mendapatkan fluiditas yang diinginkan dan reaksi akan berhenti pada waktu dimana terjadi netralisasi. Perlu untuk memeriksa fluiditas sebelum netralisasi untuk menjamin ketepatan pemotongan.

Dari penelitian yang dilakukan oleh Bechtel (1950) memperlihatkan bahwa :

1. Peningkatan modifikasi asam menurunkan viskositas pasta panas dan menurunkan kekerasan dan kekuatan gel.
2. Perlakuan asam akan menyebabkan penurunan viskositas pasta panas yang lebih cepat dari pada penurunan kekuatan gel.
3. Ratio viskositas pasta panas dengan kekerasan dan kekuatan penghancuran gel lebih tinggi pada pati modifikasi asam dari pati tidak termodifikasi dimana perbandingan keduanya akan meningkat dengan meningkatnya perlakuan asam.
4. Bila kekuatan pembentukan gel didefinisikan sebagai perbandingan antara viskositas pasta panas dan viskositas pasta dingin pada kondisi standar pati termodifikasi asam mempunyai fluiditas yang sama. Kekuatan pembentuk gel meningkat karena peningkatan konsentrasi asam dan menurunnya waktu perlakuan dan sebaliknya dengan konsentrasi asam menurun, waktu reaksi meningkat, kekuatan pembentukan gel meningkat.

Dalam pemeriksaan produk dapat digunakan beberapa parameter seperti bilangan alkali, bilangan reduksi, dan viskositas instrinsik dalam kondisi perlakuan asam.

### Hidrolisis Enzim

Pati dapat dipecah menjadi unit-unit yang lebih kecil yaitu dengan memotong ikatan-ikatan glikosidiknya. Salah satu enzim yang dapat memotong ikatan tersebut adalah enzim  $\alpha$  - amilase. Enzim  $\alpha$  - amilase ( $\alpha$  - 1,4 glukanhidrolase atau EC 3.2.1.1) terdapat pada tanaman, jaringan mamalia, jaringan mikroba. Alfa amilase murni dapat diperoleh dari berbagai sumber, misalnya dari malt (barley), air berbagai sumber, misalnya dari malt (barley), air liur manusia dan pankreas. Dapat juga diisolasi dari *Aspergillus oryzae* dan *Bacillus subtilis* (Reilly, 1985).

$\alpha$  - amilase adalah endo enzim yang kerjanya memutus ikatan  $\alpha$  - 1,4 secara acak di bagian dalam molekul baik pada amilosa maupun pada amilopektin. Sifat dan mekanisme kerja enzim  $\alpha$  - amilase tergantung pada sumbernya. Umumnya  $\alpha$  - amilase memotong ikatan di bagian tengah rantai sehingga menurunkan kemampuan pati mengikat zat warna iodium. Hidrolisis dengan  $\alpha$  - amilase menyebabkan amilosa terurai menjadi maltosa dan maltotriosa. Pada tahap selanjutnya maltotriosa terurai kembali menjadi maltosa dan glukosa (Walker dan Whelan dalam Fogarty, 1983).

Cara kerja enzim  $\alpha$  - amilase terjadi melalui dua tahap, yaitu : pertama, degradasi amilosa menjadi maltosa dan maltotriosa yang terjadi secara acak. Degradasi ini terjadi sangat cepat dan diikuti dengan menurunnya viskositas yang cepat pula. Kedua, relatif sangat lambat yaitu pembentukan glukosa dan maltosa sebagai hasil akhir dan caranya tidak acak. Keduanya merupakan kerja enzim  $\alpha$  - amilase pada molekul amilosa (Winarno, 1983).

Kerja  $\alpha$  - amilase pada amilopektin akan menghasilkan glukosa, maltosa dan berbagai jenis  $\alpha$  - limit dekstrin, yaitu oligosakarida yang terdiri dari empat atau lebih residu gula yang semuanya mengandung ikatan  $\alpha$  - 1,6 (Winarno, 1983). Aktivitas optimal dari enzim dipengaruhi oleh berbagai faktor. Faktor-faktor penting yang

berpengaruh di antaranya adalah pH dan suhu. Kisaran pH optimum untuk enzim  $\alpha$  -amilase berkisar antara 4,5 – 6,5 dan dengan kisaran suhu optimum 40 – 60<sup>0</sup>C (Fogarty, 1983). Enzim yang dihasilkan oleh kapang *Aspergillus oryzae* mempunyai aktivitas optimum pada pH 5,5 dan suhu 37 – 40<sup>0</sup>C (Hartanto, 1987).

Enzim  $\alpha$  - amilase merupakan enzim yang digolongkan sebagai enzim hidrolase. Jenis ikatan polimer pada amilosa lebih mudah dipotong oleh enzim  $\alpha$  -amilase daripada jenis ikatan polimer yang amilopektin. Kerja enzim  $\alpha$  - amilase dalam menghidrolisis pati adalah dengan memotong ikatan  $\alpha$  - amilase – 1,4, tapi tidak memotong  $\alpha$  - 1,6 (Fogarty, 1983). Laju hidrolisis akan meningkat bila tingkat polimerisasi menurun, dan laju hidrolisis akan lebih cepat pada rantai lurus. Hidrolisis amilosa lebih cepat dibanding hidrolisis terhadap amilopektin (Girindra, 1983).

Enzim  $\alpha$  - amilase tidak mengandung koenzim, tapi merupakan kalsium metalo enzim dengan sekurang-kurangnya mengandung satu atau Ca per molekul enzim (Fischer dan Stein, 1980 di dalam Fogarty, 1983). Kulp (1975) menyatakan adanya ion<sup>++</sup> sangat mempengaruhi aktivitas  $\alpha$  - amilase. Ion Ca yang terikat dengan menggunakan zat pengkelat. Ion logam kalsium berfungsi mengkatalis aktifitas  $\alpha$  -amilase, sehingga tahap terhadap perubahan suhu, pH, perlakuan urea atau adanya protease seperti pepsin, tripsin, substilin dan papain. Menurut Whitaker (1972), ion Ca tidak bekerja langsung dalam pembentukan kompleks enzim-substrat, tetapi mempertahankan molekul enzim tetap aktifitas dan stabilitas maksimum.

Modifikasi pati dengan menggunakan enzim  $\alpha$ -amilase ukuran granula merupakan faktor penting dalam hidrolisis karenan perbedaan luas permukaan, Valkel dan Hope (1963) memperlihatkan absorpsi amilase oleh granula pati sebanding dengan luas permukaan dan  $\alpha$ -amilase yang dapat mendegradasi granula sehingga dapat dihidrolisis. Mc. Laren (1963) memperlihatkan bahwa kecepatan hidrolisis sebanding dengan luas permukaan granula yang kontak dengan pelarut, jadi pada beberapa konsentrasi pati dan pada tingkat konsentrasi enzim, kecepatan hidrolisis sebanding dengan luas permukaan.

Hubungan antara komposisi dan sifat dari pati telah diteliti dengan menggunakan sampel yang dipisah-pisahkan menurut ukuran butiran pati. Kandungan amilosa dari tiap fraksi berbanding terbalik dengan diameter granula (Gluskey, et al., 1980). Hubungan antara prosentase hidrolisis dan luas permukaan seperti yang diperlihatkan oleh Knutson, et al. (1982) pada Gambar 3. Dalam hal ini terlihat bahwa makin luas permukaan granula makin tinggi prosentase hidrolisis yang dihasilkan. Berarti kecepatan hidrolisis oleh  $\alpha$ -amilase berhubungan dengan ukuran dari butiran, karena adanya interaksi antara luas permukaan dengan absorpsi enzim. Kecepatan hidrolisis menurun dengan meningkatnya kadar amilosa. Kandungan amilosa tertinggi ditemukan pada butiran yang paling kecil permukaannya daripada yang mempunyai permukaan yang luas. Hubungan antara temperatur, entalpi gel dengan penurunan ukuran granula terhadap gelatinisasi belum dapat dipastikan.

Pada pati yang mempunyai kadar amilosa tinggi, granulanya tahan terhadap  $\alpha$ -amilase (Gallant, et al., 1972 dan Sandstedt, et al., 1962), suhu gelatinisasi yang tinggi. Penelitian dari Wolf, et al. (1977) memperlihatkan beberapa struktur pati beramilosa tinggi tidak berubah setelah dimasak atau setelah dicerna oleh tikus atau manusia, hal ini menunjukkan bahwa pati dengan amilosa tinggi mempunyai ketahanan terhadap panas dan enzim yang tinggi.

#### Modifikasi Ikatan Silang (Cross-linking)

Seperti pada umumnya pati yang dipakai dalam industri ditentukan oleh sifat rheologi dari pasta pati yang dihasilkan dari pati tersebut seperti viskositas, kekuatan gel, kejernihan, dan kestabilan rheologi.

Pada pemanasan suspensi pati maka ikatan primer yang menyusun molekul dalam suatu struktur yang kompak akan pecah karena terjadinya hidrasi granula mengisap air dan mengembang, sebagian granula akan mengembang pada suhu yang sangat terbatas, pengembangan terjadi pada dua tingkat yaitu setelah gelatinisasi dan pendinginan.

Maxwell dalam Radley (1976) mencoba mengembangkan reaksi cross-linking untuk menghambat pengembangan pati dengan tujuan untuk stabilitas viskositas

pengembangan pati dengan tujuan untuk stabilitas viskositas pasta pati. “Cross-linking” dipakai apa bila dibutuhkan pati dengan viskositas tinggi atau pati dengan ketahanan geser yang baik seperti dalam pembuatan pasta dengan pemasakan kontinu dan pemasakan cepat pada injeksi uap.

Pati ikatan silang dibuat dengan menambahkan “cross-linking agent” dalam suspensi pati pada suhu tertentu dan pH yang sesuai. Dengan sejumlah “cross-linking agent”, viskositas tertinggi dicapai pada temperatur pembentukan yang normal dan viskositas ini relatif stabil selama konversi pati. Peningkatan “cross-linking” viskositas mungkin tidak mencapai maksimum tapi secara perlahan-lahan meningkat sampai pemasakan yang normal, tapi ini tidak untuk semua pati karena ada bahan lain yang terdapat dalam pati yang dapat mempengaruhi kecepatan dan perluasan pengembangan misalnya gula.

Untuk menguji sifat-sifat viskositas dari pati yang disebabkan oleh “cross-linking agent” dapat dilakukan dengan mengamati pola viskometrik dan suhu. Jadi untuk produk yang disiapkan untuk membuat makanan asam, “salad drying” diperlukan sejumlah asam organik, agar campuran akhir dapat dipergunakan untuk membentuk bubur pati sebelum dimasak. Cara ini dapat menghasilkan pati dengan ikatan silang yang stabil sehingga pada pemanasan pengembangan granula akan lebih lambat sehingga viskositas akan lebih stabil.

Pada setiap tingkatan konsentrasi ikatan silang dapat diamati pengembangan granula pati hal ini dapat diamati selama pengolahan. Reaksi yang berlanjut dapat merusak struktur granula ini sehingga pengolahan produk jadi sukar untuk ditangani. Jadi apa bila dilakukan suatu reaksi kimia maka harus dipergunakan “cross-linking” agar produk derivat pati yang dihasilkan akan dapat diatur sesuai dengan karakteristik viskositasnya.

Berjenis “cross-linking agent” telah banyak digunakan seperti heptiklorohidrin, tri-meta phosphat dimana keduanya sering dipakai untuk pembuatan makanan dan juga industri pati. “Cross-linking agent” lain dipakai dalam industri adalah aldehid, di-aldehid, vynil sulfon, di-epoksida, 1, 3, 5, tri-khloro, 1, 3,

5, tri-akril-5-triazin, n,n-metil etilen bis-akrilamid, bis-hidroksi metil etilen urea, dan lain-lain.

Beberapa resin formaldehida urea juga dipakai untuk “cross-linking agent” untuk beberapa aplikasi. Bila pati ikatan silang dibuat pada air dingin misalnya dengan “drum-drying” maka kurang terjadi kerusakan granula dan dapat dipergunakan cross-linking yang tidak aktif seperti senyawa alifatik dengan dua atau tiga gugus fungsional misalnya di-halida. Secara umum beberapa molekul dapat bereaksi dengan dua atau lebih gugus hidroksil disebut “cross-linking agent” molekul ini dapat dipilih sesuai dengan bentuk produk akhir yang diinginkan.

Felton dan Shopmeyer dalam Radley (1976) peneliti pertama yang dilakukan penelitian menggunakan cross-linking fosforus oksikhlorida pada konsentrasi sangat rendah, pada granula pati memberikan hasil pati dengan pengembangan yang terkontrol dan viskositas yang stabil.

Kunlak dan Marshessault dalam Radley (1976) mempelajari “cross-linking” pada keadaan homogen dan heterogen dengan perhatian khusus pada reaksi dengan epikhlorhidrin dalam bentuk mono eter pada pati, juga dibandingkan dengan reaksi “cross-linking” dieter dan ternyata hasilnya sangat ditentukan oleh kondisi dari reaksi.

Derajat pengembangan pati “cross-linking” menunjukkan ciri yang linier tergantung pada perbandingan molar. Proses “cross-linking” akan efisien bila epikhlorhidrin diberikan pada fase uap untuk membentuk film tipis pada pasta atau pati kering. Proses ini dilakukan oleh Hofseiter untuk tekstil.

Caldwell dalam Radley (1976) menemukan granula yang tidak mengembang dengan mempergunakan epikhlorhidrin 8 – 15% dalam bentuk gliserol mono eter. Bila gliserol terjadi akan terbentuk gliserol mono eter dalam jumlah kira-kira sama dengan “cross-linking” yang homogen.

Hammerstand et al., mempergunakan teknik dimana semua ikatan epikhlorhidrin yang tidak diperlukan dalam membuat “cross-linking” dikeluarkan menjadi rasio antara “cross-linking” dikeluarkan menjadi rasio antara “cross-linking” dan unit glukosa yang hanya ditentukan oleh satu ikatan saja. Apabila produk akhir tidak hanya mengalami “cross-linking” tapi juga mengalami reaksi lanjutan sampai

menjadi derivat pati maka metode ini tidak dapat diterapkan karena produk yang dihasilkan sangat bervariasi.

### Oksidasi Pati

Pati dapat dioksidasi dengan aktivitas dari beberapa zat pengoksidasi dalam suasana asam, netral atau larutan alkali. Menurut FDA (Food and Drugs Administration) zat pengoksidasi diklasifikasikan sebagai pemutih dan oksidant untuk pemutih yang diizinkan adalah oksigen aktif dari peroksida atau khlorin dari natrium hipokhlorida, kalium permanganat, ammonium persulfat. Jumlah maksimum yang dipakai tergantung pada bahan yang dipergunakan (Radley, 1976).

Schoch et al. (1959) mengemukakan bahwa mekanisme pembentukan gel dan retrogradasi diakibatkan oleh pembentuk ikatan hidrogen antar gugus hidroksi rantai amilosa dengan molekul amilosa lain. Oksidasi dari gugus OH ini mencegah ikatan hidrogen mengisi rantai polimer dan gel yang diproduksi teksturnya lembek dan pendek dari pati alami.

Farley dan Hixon (1942) mengemukakan bahwa terjadinya retrogradasi terbatas dan pengaruh gugus karbonil terhadap kelarutan pati teroksidasi akan menyebabkan gel mempunyai tingkat kejernihan yang tinggi dan hanya dengan derajat oksidasi yang kecil akan dihasilkan produk yang bermutu.

Secara umum dimana tipe modifikasi seperti esterifikasi sama baiknya dengan oksidasi dalam perubahan sifat fisik yang besar yang diakibatkan oleh penggantian 1 dalam 100, 200 atau 300 dari gugus OH sepanjang rantai.

Bila pati telah teroksidasi menjadi produk maka pati ini akan larut dalam air panas membentuk bagian yang lebih kecil tanpa melalui yang mengandung pati teroksidasi dalam jumlah besar dan produk ini memperlihatkan kekuatan pereduksi. Lapisan tipis (film) yang diproduksi oleh larutan ini mempunyai tingkat kekuatan regangan yang rendah dibandingkan dengan pati tak termodifikasi, hal ini memberikan beberapa keuntungan seperti bentuk yang transparan dan kekuatan penetrasi dan sifat ini sangat baik untuk industri kertas, lem dan tekstil.

Pati teroksidasi yang diproduksi secara komersial mempunyai bentuk granula yang tetap menunjukkan polarisasi silang, berwarna biru atau kemerahan pada reaksi iodine dan pola difraksi sinar-x yang sama dengan pati alami. Granula ini lebih mudah pecah dari pada pati alami dan pemecahan yang melingkar pada butiran ini menghasilkan celah bila ditekan. Hal ini terjadi karena oksidasi pada granula sampai kebagian dalam tetapi hanya pada suatu tempat dan bagian yang bersifat asam dari produk akan larut dalam oksidan dan akan hilang dalam pencucian. Jadi dapat diduga bahwa selama pengolahan komersil akan terjadi kehilangan sejumlah produk sesuai dengan tingkat oksidasi yang berakibat berkurangnya berat dari pati.

Penurunan viskositas pati karena proses oksidasi akan menyebabkan produk lebih mudah dioksidasi lagi menjadi turunannya (derivatnya) dan pengaruh yang sama dapat dihasilkan dari oksidasi derivat pati atau menderivatkan pati teroksidasi, misalnya; pati terfosforilasi yang dibuat dengan mempergunakan NaOH dengan produk reaksi dari epiklorohidrin dan amina tertier. Produk derivat ini dioksidasi dengan NaOCl, menghasilkan produk yang sangat baik untuk pelapis kertas (Radley, 1976).

Secara umum sasaran dari oksidasi pati adalah mempelajari struktur pati dan modifikasi pati untuk keperluan industri.

#### Oksidasi Dengan Hidrogen Peroksida

Pemakaian  $H_2O_2$  sebagai pengoksidasi telah banyak diteliti seperti Whistler dan Schweiger (1959) meneliti pengaruh pH terhadap  $H_2O_2$  dengan amilopektin, ditemukan bahwa pengaruh awal adalah terjadinya depolimerasi dan diikuti dengan oksidasi secara cepat sampai unit akhir dari rantai sampai menghasilkan  $CO_2$  dan asam format. Pengaruh  $H_2O_2$  terhadap pati sangat tergantung pada proporsi pengoksidasi yang dipakai dan suhu reaksi dimana aktivitas utamanya melalui degradasi hidroksil.

Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi kecepatan oksidasi dengan hidrogen peroksida;

1. Adanya cahaya ultra violet, dapat mengakibatkan peningkatan pembentukan gugus karbonil dan karboksil dan juga dapat menurunkan viskositas pati (Harmon et al., 1971).

Tabel 5. Kandugnan karboksil dan karbonil dari oksidasi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dengan tanpa UV.

Oksidasi Pati	Gugus Karboksil meq asam/g	Persen (%)	Gugus karbonil mmol/g
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (tanpa UV)	0.0	0.0	0.02
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (dengan UV)	0.11	0.50	0.22

2. Pengaruh adanya katalis, oksidasi yang dilakukan dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan UV dengan menambahkan katalis yang berbeda akan memberikan pembentukan karboksil dan karbonil yang berada seperti yang terlihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Kadar karboksil dan karbonil dari oksidasi dengan hipoklorit dan FeSO<sub>4</sub> dengan udanya UV\*

Pati Oksidasi	Gugus Karboksil meq asam/g	Gugus Karbonil mmol/g
FeSO <sub>4</sub>	0.11	0.13
Hipoklorit	0.06	0.24

\*) Harmon et al. (1971)

Dari Tabel 6, terlihat bahwa denan katalis FeSO<sub>4</sub> menghasilkan gugus karboksil lebih tinggi dari hipoklorit dan katalis hipoklorit menghasilkan karbonil lebih tinggi daripada dengan FeSO<sub>4</sub>.

3. Pengaruh pH terhadap oksidasi dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan adanya UV seperti terlihat pada Tabel 7, disini terlihat bahwa ph rendah memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan bila oksidasi dilakukan pada pH tinggi.

Tabel 7. Pengaruh pH pada oksidasi pati dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dengan adanya UV\*

PH	Karboksil (M/100 AGU)	Karbonil (MFG/100 AGU)	Viskositas (Centipoises)
3	1.35	2.81	13.81
5	1.13	1.58	10.00
7	0.85	1.30	9.90
9	0.66	1.13	5.57

\*) Harmon et al. (1972)

Keterangan :

MFG : Mole of Functional group

AGU : Anhydro Glucose Unit of Starch

4. Pengaruh waktu oksidasi dapat dilihat pada Gambar 5. Dapat terlihat bahwa peninggalkan pembentukan gugus karbonil dan karboksil terjadi setelah 6 jam dan setelah itu kenaikanya berlansung lambat.
5. Pengaruh konsentrasi dan pemakaian oksidan, disini terlihat bahwa peningkatan konsentrasi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berhubungan dengan peningkatan karbonil dan karboksil yang terbentuk dan menghasilkan degradasi pati yang banyak yang terbukti dengan menurunnya viskositas pati (Tabel 8).

Tabel 8. Pengaruh konsentrasi dan pemakaian oksigen\*

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/0.42AGU)	Karboksil (MFG/100 AGU)	Karbonil (MFG/100 AGU)	Viskositas (Centipoises)
1.0	0.85	5.17	6.30
2.0	2.68	5.92	5.43
3.0	3.57	6.99	5.43
4.0	4.52	10.100	3.60

\*) Harmon et al. (1972)

### Oksidasi Alkali Hipoklorit

Melarutkan pati dengan serbuk pemutih (alkali hipoklorit) akan terjadi peningkatan suhu selama reaksi maka peningkatan suhu ini dikontrol selama pembuatan pati teroksidasi secara basa. Pati yang lebih kering akan meningkatkan kecepatan reaksi ini disebabkan mungkin karena adanya hidrasi atau pemanasan.

Prosedur untuk membuat pati teroksidasi dapat dilakukan dengan memberikan 10% larutan natrium hipoklorit kemudian dilakukan pemanasan pada kondisi air yang sesuai akan dihasilkan produk kering. Kecepatan oksidasi pati oleh hipoklorit akan meningkat apabila terdapat kobal, brom, nikel, sulfat.

Untuk pati jagung pemanasan dapat dilakukan pada suhu 95<sup>0</sup>C, gambaran mikroskopik menunjukkan bahwa beberapa dari granula pati menjadi pecah dan berukuran bermacam-macam dengan rotasi spesifik 198<sup>0</sup>C. pewarnaan dengan iodin akan biru-violet dengan berat molekul yang lebih rendah dari pati alami dan viskositas pada 25<sup>0</sup>C sangat tinggi walau terjadi penurunan konduktivitas larutan. Gel yang dihasilkan setelah dilakukan pemurnian ternyata meningkat 8 kali lipat produktivitasnya. Kekuatan pereduksi meningkat dan rotasinya lebih rendah dari pada pati alami. Peningkatan viskositas karena penurunan ukuran partikel yang disebabkan oleh terbentuk gugus hidrofil yang menyebabkan peningkatan hidrasi.

Jambuserwala dan Kanitkar (1940) menggunakan amonium hipoklorit untuk mengoksidasi pati jagung, ditemukan sejumlah karboksilat, nilai RCU dan bilangan alkali sangat ditentukan oleh jumlah klorin yang dipakai. Nilai RCU akan rendah pada larutan pH 5.2 sampai 6.8. Hullinger Wistler (1951) memakai larutan hipoklorit untuk mengoksidasi amilosa kentang dan gandum pada pH 7 dan hasil menunjukkan penurunan viskositas dan penurunan kecepatan retrogradasi dan juga peningkatan gugus aldehid dan karbohidrat, bila pH ditingkatkan terjadi penurunan karbonil sedangkan karboksilat meningkat.

Pete et al. (1955) dan Suzuki et al. (1955) menggunakan natrium hipoklorit sedangkan Whittler dan Hullinger menguji pengaruh pH terhadap pati amilopektin memakai hipoklorit mereka menemukan kadar asam glioksilat dan asam eritronat tertinggi dihasilkan pada pH sedikitnya di atas 7 pada pH ini oksidasi terjadi pada

atom C<sub>2</sub> dan C<sub>3</sub>. Mereka menduga gugus karbonil ditandai terbentuk pada C<sub>2</sub> dan C<sub>3</sub>, selanjutnya mengalami enolisasi dan pada tahap oksidasi berikutnya akan pecah menghasilkan cincin piranosa antara C<sub>2</sub> dan C<sub>3</sub> dari pati.

Mellies et al. (1957) memakai larutan hipoklorit untuk mengoksidasi pati dengan amilosa tinggi dari beberapa pati dan membandingkan viskositas yang dihasilkan dengan viskositas jagung industri. Mereka menemukan bahwa pati amilosa dengan konsentrasi 8 – 14% akan menghasilkan viskositas yang sama pati yang dihasilkan pada konsentrasi 5%.

## V. KESIMPULAN

Pati termodifikasi adalah pati yang gugus hidroksinya telah mengalami perubahan dengan reaksi kimia yang dapat berupa esterifikasi, eterifikasi atau oksidasi.

Modifikasi dapat dilakukan dengan berbagai metode yaitu :

1. Modifikasi asam akan dihasilkan pati dengan sifat-sifat sebagai berikut, afinitas iodin yang rendah, viskositas yang rendah, kurang terjadinya pengembangan granula pada gelatinisasi sehingga meningkatkan kelarutan dalam air panas di bawah suhu gelatinisasi, berat molekul yang rendah. Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan oleh beberapa peneliti diperoleh bahwa dengan peningkatan modifikasi asam akan menurunkan viskositas pasta panas dan menurunkan kekerasan dan kekuatan penghancuran gel dimana kecepatan penurunan viskositas lebih cepat dari penurunan kekerasan dan penghancuran gel. Kekuatan pembentuk gel meningkat dengan peningkatan konsentrasi.
2. Modifikasi dengan enzim  $\alpha$ -amilase diperoleh pati dengan sifat sebagai berikut, viskositas yang stabil pada suhu tinggi dan rendah, berat molekul yang rendah, pembentukan gel yang baik. Hidrolisis ini dapat terjadi karena  $\alpha$ -amilase dapat mendegradasi granula pati. Ukuran granula dapat mempengaruhi kecepatan hidrolisis, karena makin kuat permukaan makin besar jumlah  $\alpha$ -amilase yang terabsorpsi maka hidrolisis akan makin cepat dan prosentase hidrolisis akan makin tinggi.
3. Pati modifikasi “cross-linking” mempunyai sifat sebagai berikut, viskositas tinggi dan ketahanan geser yang baik. Penambahan “cross-linking agent” dapat menghambat pengembangan granula untuk stabilitas viskositas ini disebabkan terbentuknya ikatan-ikatan (jembatan) baru antar molekul di dalam pati itu sendiri atau antar molekul pati yang satu dengan molekul pati yang lain.
4. Modifikasi pati dengan oksidasi diperoleh sifat pati sebagai berikut, Gel yang mempunyai tingkat kejernihan yang tinggi, mempunyai tingkat regangan yang rendah, berat molekul yang rendah, viskositas yang rendah. Modifikasi oksidasi

dengan menggunakan hidrogen peroksida. Reaksi ini dipengaruhi oleh adanya ultra violet, katalis, disamping itu juga dipengaruhi oleh pH, waktu reaksi dan konsentrasi oksidan yang dipergunakan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Banks, W dan C.T. Greenwood. 1975. Starch Its Components. Halsted Press, John Wiley and Sons, N.Y.
- Bechtel. W.G. 1950. J. Colloid Sci. 5, 260.
- Beynum, G.M.A. dan J.A. Roels. 1985. Starch Conversion Technology. Applied Science Publ., London.
- Cluskey, J.E., C.A. Knutson dan G.E. Inglett. 1980. Fractionation and characterization of dent corn and amylomaize starch granules. *Staerke*. 32 : 105.
- Elder, A.L. dan T.J. Schoch. 1959. *J. Cereal Sciences Today*, 4 : 202.
- Enie, A.B. 1989. Teknologi Pengolahan Singkong. Balai Besar Litbang Industri Hasil Pertanian Bogor. Departemen Perindustrian.
- Farley, F.F. dan R.M. Hixon. 1094 *Ind. Ing. Chem.* 34 : 677.
- Fleche, G. 1985. Chemical modifikasi and degradation of starch. Di dalam G.M.A. Van Beynum dan J.A. Roels, ed. *Starch conversion technology*. Applied Science Publ., London.
- Gallant, D., C. Mercier dan A. Guilbot. 1972. Electron microscopy of starch granules modified by bacterial  $\alpha$ -amilase. *Cereal Chem.* 49 : 354.
- Greenwood, C.T. dan D.N. Munro. 1979. Carbohydrates. Di dalam R.J. Priestley, ed. *Effects of Heat on Foodstufs*. Applied Science Publ. Ltd., London.
- Harmon, R.E., S.K. Gupta dan J. Johnson. 1971. Oxidation of starch by hydrogen peroxide in the presence of UV light, Part I. *Die Starke* 24 : 8.
- Hill dan Kelley. 1942. *Organic Chemistry*. The Blakistan Co., Philadelphia, Toronto.
- Hodge, J.E. dan E.M. Osman. 1976. Carbohydrates. Di dalam *Food Chemistry*. D.R. Fennema, ed. Macel Dekker, Inc. New York dan Basel.
- Leach, H.W., L.D. McCowan dan T.J. Schoch. 1959. *Cereal Chem.* 36 : 534.
- Lintner, C.J. 1976. *J. Prakt. Chem.* Di dalam *Starch production technology*. J.A. Radley ed., Applied Science Publ., London.

- McLaren, A.D. 1963. Enzyme reaction on structurally restricted systems IV The digestion of insoluble substrate by hidrolytic enzymes. *Enzymologies* 26 : 237.
- Muwarni, I.A. 1989. Sifat Fisiko Kimia Pati Jagung Termodifikasi. Skripsi. Fateta IPB. Bogor.
- Radley, J.A. 1976. Starch Production Technology. Applied Science Publ., London.
- Sandstedt, R.M., D. Strahan, S. Ueda dan R.C. Abbott. 1962. The digestion of high amylosa corn starch compered to that of other starch. The apparent effect of the ae genne on susceptibility ot amylase action. *Cereal Chem.* 39 : 123.
- Shopmeyer, H.H. dan G.E. Felton. 1943. Di dalam J. A. Radley, ed. Starch Production Technology. Applied Science Publ., London.
- Wirakartakusumah, M.A., Rizal Syarief, Dahrul Syah. 1989. Pemanfaatan Teknologi Pangan Dalam Pengolahan Singkong. *Buletin Pusbangtepa*, 7 : 18. IPB. Bogor.
- Wolf, M.J., U. Khoo dan G.E. Inglett. 1977. Partial digestibility of cooked amylomaized starch in humans and mice. *Die Starke* 29 : 401.