

NILAI DERAJAT SUBSTITUSI PATI ESTER DARI BEBERAPA METODE PENGOLAHAN

Heny Herawati¹⁾, I. Nyoman Widiassa²⁾ dan Dian Permanasari²⁾

1) Balai Besar Penelitian Dan Pengembangan Pascapanen Pertanian

Jl. Tentara Pelajar No 12, Cimanggu-Bogor

2) Universitas Diponegoro

Jl. Prof. Sudarto, Kampus Undip Tembalang

Abstrak

Penggunaan pati secara alami masih memiliki beberapa keterbatasan untuk dapat diaplikasikan secara langsung untuk produk baik pangan maupun non pangan. Untuk meningkatkan nilai tambah pati, dapat dilakukan modifikasi sifat-sifatnya. Salah satu produk pati termodifikasi komersial yaitu pati ester. Berdasarkan hasil penelitian, terdapat faktor yang cukup mempengaruhi karakteristik pati ester diantaranya yaitu nilai DS (Derajat Substitusi). Penggunaan bahan baku, bahan kimia dan konsentrasinya, penggunaan enzim, metode pengolahan maupun kombinasi proses pengolahan sangat mempengaruhi nilai DS pati ester. Penggunaan bahan asil panjang, penambahan enzim serta kombinasi alat microwave, pada umumnya dapat lebih meningkatkan nilai DS dari pati ester yang dihasilkan dibandingkan dengan metode konvensional serta penggunaan asil pendek. Hasil tinjauan metode pengolahan terhadap nilai DS ini diharapkan dapat menjadikan masukan untuk penelitian lebih lanjut mengenai pati ester serta implementasi produk lanjut yang dihasilkan.

Kata kunci: gelombang pendek; karakteristik; pati ester

1. Pendahuluan

Pati adalah karbohidrat yang merupakan polimer glukosa yang terdiri dari amilosa dan amilopektin. Penggunaan pati secara alami masih memiliki beberapa keterbatasan untuk dapat diaplikasikan secara langsung untuk produk baik pangan maupun non pangan. Untuk meningkatkan nilai tambah pati, dapat dilakukan modifikasi sifat-sifatnya melalui perlakuan fisik atau kimia, atau kombinasi keduanya yang sesuai (Liu dkk, 2005).

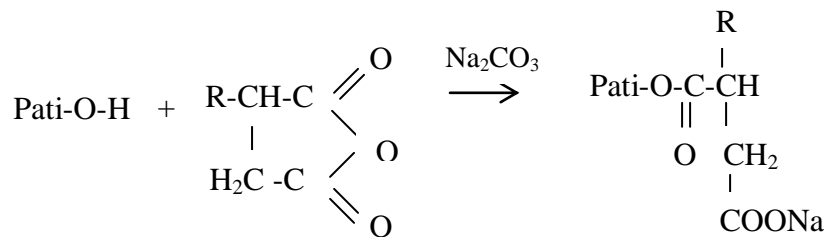
Salah satu produk pati termodifikasi komersial yaitu pati ester. Pati ester cukup banyak dimanfaatkan, disamping sebagai bahan makanan, *paper coating*, plastik *biodegradable* ataupun produk lainnya (Herawati, 2009). Berdasarkan hasil penelitian, terdapat faktor yang cukup mempengaruhi karakteristik pati ester diantaranya yaitu nilai DS (Derajat Substitusi).

Penggunaan beberapa jenis bahan baku pati, bahan kimia maupun metode proses yang dipergunakan sangat mempengaruhi karakteristik pati ester yang dihasilkan. Penggunaan gelombang pendek sebagai alternatif untuk modifikasi struktur pati maupun komponen bahan pangan telah lama dikembangkan sejak 1940 (Mermelstein, 1997). Modifikasi pati akan berhasil dilakukan jika energi gelombang pendek digabungkan dengan aktivitas proton yang berasal dari asam mineral atau anorganik (Muzimbaranda dan Tomasik, 1994).

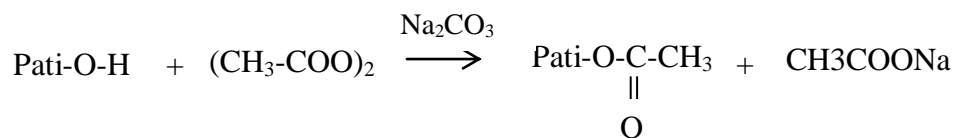
Berdasarkan penelitian Biswas dkk (2004), penggunaan malleate dengan kombinasi microwave menghasilkan nilai DS 0,25. Xiu xing dkk (2006), memodifikasi pati jagung ester dengan menggunakan malleate dengan microwave pada power 450 watt selama 5 menit menghasilkan nilai DS 0,098. Penggunaan tapioka dan asam suksinat sebesar 5% serta kombinasi microwave menghasilkan nilai DS sebesar 0,0929 serta dapat lebih mempersingkat waktu dibandingkan dengan menggunakan metode konvensional (Herawati, 2009). Berdasarkan hasil penelitian, dilakukan analisa pengaruh dari penggunaan gelombang pendek terhadap karakteristik pati ester yang dihasilkan sebagaimana tertera pada makalah ini.

Dalam kimia, ester adalah senyawa organik yang terbentuk melalui penggantian satu atau lebih atom hydrogen pada gugus hidroksil dengan suatu gugus organik (bisa dilambangkan dengan R'). Terdapat beberapa bahan kimia baik yang memiliki rantai panjang maupun pendek untuk menghasilkan pati ester. Beberapa bahan kimia yang memiliki rantai pendek diantaranya yaitu asam asetat, asam suksinat, malleat, oktenil suksinat anhidrat dan lain sebagainya. Sedangkan yang memiliki rantai lebih panjang seperti dari asam laurat maupun palmitat (Herawati, 2009).

Gugus OH yang terdapat pada pati dapat disubstitusi dengan gugus lain, dimana satu unit anhidroglukosa ada empat gugus OH, yaitu gugus OH yang terdapat pada C-2, C-3 dan C-4 (ketiganya



merupakan gugus OH sekunder) dan C-6 yang merupakan gugus OH primer. Gugus OH sekunder, terutama gugus OH C-2 lebih reaktif dibandingkan gugus OH primer (Tuschof, 1989). Kereaktifan gugus OH C-2 adalah 60-65%, gugus OH C-3 adalah 20% dan gugus OH C-6 adalah 15-20% (Van de Burg dkk, 2000). Mekanisme reaksi serta struktur pati ester untuk pati suksinat dan pati asetat menurut Beynum dan Roels (1985) sebagaimana tertera berikut



DS (Derajat Substitusi) adalah jumlah rata-rata gugus per anhidroglukosa unit yang disubstitusikan oleh gugus lain. Apabila gugus yang menggantikan berupa satu gugus anhidroksil pada tiap unit anhidroglukosa diesterifikasi dengan satu buah gugus asetil, nilai DS sebesar 1. Apabila terdapat tiga buah gugus hidroksil yang diesterifikasi, maka nilai DS sebesar 3. Secara komersial, pati termodifikasi memiliki nilai DS 0,1, dimana rata-rata terdapat 1 gugus yang disubstitusi setiap 10 unit anhidroglukosa (Wurzburg, 1989).

Gugus hidroksil (OH) yang terdapat pada pati, baik pada bagian amilosa maupun amilopektin, dapat disubstitusi dengan gugus lain untuk mengubah sifat pati. Satu anhydroglucose unit (AGU) terdapat empat gugus OH yang dapat disubstitusi dengan gugus lain, yaitu gugus OH yang terdapat pada C-2, C-3 dan C-4 (merupakan gugus OH sekunder) dan C-6 yang merupakan gugus OH primer. Gugus OH sekunder, terutama gugus OH C-2 lebih reaktif dibandingkan gugus OH primer (Tuschoff, 1989). Kereaktifan OH C-2 ini sekitar 60-65% (Van de Burg dkk., 2000).

Pati bersifat sangat hidrofilik apabila dipanaskan dalam air dengan adanya gugus OH. Sifat hidrofilik pati dapat diubah menjadi sifat hidrofilik dan hidrofobik dengan melakukan substitusi gugus OH dengan gugus lain, seperti asam propionat, asam stearat dan asam suksinat (Hustiany, 2006). Modifikasi pati pada gugus OH dengan cara esterifikasi akan menghasilkan nilai DS maksimal sebesar 3 dengan katagori persentase 50-95% serta menghasilkan karakteristik termoplastis dibandingkan pati alami (Rajan dkk, 2006).

Beberapa teknologi kegiatan penelitian telah dilakukan untuk menghasilkan pati ester yang memiliki karakteristik tertentu. Metode pengolahan yang telah dilakukan diantaranya yaitu penggunaan beberapa jenis bahan baku, bahan kimia, penggunaan enzim, metode proses maupun dengan cara menggunakan kombinasi proses.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Bahan Baku

Berdasarkan hasil penelitian Rajan dkk (2006), modifikasi pati ester dengan mempergunakan kombinasi enzim dan gelombang pendek untuk bahan baku tapioka dan maizena sebagaimana tertera pada Tabel 1.

Tabel. 1 Pengaruh Penggunaan Bahan Baku Terhadap Nilai Derajat Substitusi (Rajan dkk, 2006)

Bahan Baku	Derajat Substitusi
Tapioka	1,1
Maizena	1,55
Tapioka semi basah	0,43

Penggunaan bahan baku jenis pati yang dipergunakan sangat mempengaruhi nilai DS pati yang dihasilkan. Tapioka ester yang dimodifikasi dengan menggunakan enzim dan kombinasi gelombang pendek, menghasilkan nilai DS sebesar 1,1 sedangkan dengan menggunakan bahan baku maizena menghasilkan nilai DS sebesar 1,55.

Bahan Kimia

Modifikasi pati dapat dilakukan dengan cara pemotongan struktur molekul, penyusunan kembali struktur molekul, oksidasi atau dengan substitusi gugus kimia pada molekul pati (Wurzburg, 1989). Terdapat beberapa cara untuk memodifikasi pati ester, diantaranya dengan substitusi kimiawi secara asilasi dan suksinilasi sebagaimana penelitian Herawati (2009).

Tabel 2. Nilai Derajat Substitusi Tapioka Ester dengan Bahan Kimia Asam Suksinat dan Asam Asetat (Herawati, 2009)

Jenis Asam	Sampel		Derajat Substitusi
	Konsentrasi Asam (%)	Konsentrasi Substrat (%)	
Asam Suksinat	1	30	0,07650 ^e
	3	30	0,07689 ^e
	5	30	0,08070 ^d
	1	40	0,08344 ^c
	3	40	0,090315 ^b
	5	40	0,09290 ^a
Asam Asetat	1	30	0,04113 ⁱ
	3	30	0,04475 ^h
	5	30	0,04973 ^g
	1	40	0,05043 ^g
	3	40	0,05180 ^g
	5	40	0,05761 ^f

Keterangan : Angka yang diikuti oleh huruf yang sama menunjukkan tidak berbeda nyata pada uji dengan taraf signifikansi 5%

Hasil analisa Duncan menunjukkan bahwasannya penggunaan bahan kimia asam suksinat menghasilkan karakteristik pati ester yang memiliki nilai DS lebih besar yaitu 0,0929 dibandingkan penggunaan asam asetat yang menghasilkan nilai DS lebih rendah yaitu 0,0576 pada perlakuan kombinasi yang sama. Semakin meningkat penggunaan konsentrasi asam dan konsentrasi substrat, meningkatkan nilai DS dari pati ester yang dihasilkan.

Suksinilasi nampaknya menghasilkan derajat substitusi relatif lebih tinggi dibandingkan dengan asilasi oleh asam stearat dan asam propionat. Derajat substitusi oleh asam stearat dan asam propionat umumnya antara 0,03-0,04. Adapun DS dengan asam suksinat umumnya antara 0,045-0,08 atau pada setiap 11-22 unit AGU asam suksinat dapat mensubstitusi 1 gugus OH. DS yang dihasilkan oleh pati tapioka termodifikasi. RE (Reaction Efficiency) adalah derajat substitusi gugus fungsional per 100 teoritis suatu gugus fungsional yang telah disubstitusikan (Xiu Xing dkk., 2006).

Penggunaan Enzim

Esterifikasi pati dengan menggunakan asam lemak rantai panjang akan menghasilkan pati yang bersifat termoplastis, sehingga dapat dimanfaatkan lebih lanjut untuk kebutuhan industri farmasi maupun plastik. Namun demikian, terdapat permasalahan utama yaitu masih dibutuhkannya proses pencampuran yang homogen antara pati dan asam lemak yang ditambahkan untuk menghasilkan pati ester sebagaimana yang dikehendaki. Biokatalis sangat diperlukan untuk membantu proses esterifikasi yang bersifat regiospesifik dan stereospesifik yaitu dengan mempergunakan enzim (Rajan dkk, 2006).

Rajan dkk (2006), melakukan penelitian dengan mempergunakan tapioka dan maizena yang dikombinasi dengan minyak kelapa kaya (komposisi kaparat 6%, asam laurat 47%, asam miristat 18%, asam palmitat 9%, asam oleat 1,6% dan asam stearat 3%) serta dihidrolisa dengan bantuan enzim lipase menghasilkan karakteristik nilai DS sebagaimana tertera pada Tabel 3

Tabel 3. Pengaruh Metode Esterifikasi Secara Enzimatis Terhadap Nilai DS (Rajan dkk, 2006)

Metode Esterifikasi	Nilai DS
Metode Pengadukan	
Tapioka, 36 jam suhu 60°C	0,07
Tapioka 6 hari, suhu 40°C	0,08
Radiasi Gelombang Pendek	
Tapioka	1,1
Maizena	1,55
Esterifikasi Tapioka Semi-Basah	0,43

Penggunaan enzim yang dikombinasikan dengan radiasi gelombang pendek meningkatkan nilai DS tapioka dan maizena yang telah mengalami proses enzimatis dengan mempergunakan enzim lipase dibandingkan hanya menggunakan proses konvensional dengan cara pengadukan saja baik pada suhu 60°C selama 36 jam maupun suhu 40°C selama 6 hari.

Metode Proses

Beberapa parameter proses dapat mempengaruhi nilai DS (Derajat Substitusi) dari produk pati yang dihasilkan. Berdasarkan hasil penelitian dari Xiu-xing dkk. (2006), modifikasi pati jagung dengan menggunakan malleate serta modifikasi kondisi proses dengan menggunakan microwave dan metode konvensional, power, serta waktu proses dapat menghasilkan nilai DS sebagaimana tertera pada Tabel 4.

Tabel 4. Pengaruh Waktu Proses, Power serta Metode Pengeringan Terhadap Nilai DS (Xiu-xing dkk., 2006)

Kondisi	Power (W)	Waktu (Menit)	DS
Kombinasi Microwave	450	1	0±0,002
	450	2	0,019±0,001
	450	3	0,083±0,001
	450	4	0,097±0,001
	450	5	0,098±0,001
Metode Konvensional	1000	60	0,010±0,001
	1000	120	0,046±0,002
	1000	180	0,060±0,001
	1000	240	0,069±0,001
	1000	300	0,070±0,001
	1000	360	0,070±0,001

Berdasarkan hasil penelitian Herawati (2009), yang membandingkan antara penggunaan asam asetat dan asam suksinat beserta perbandingan penggunaan metode yang berbeda antara metode konvensional dengan kombinasi gelombang pendek (Tabel 5).

Tabel 5. Derajat Substitusi Tapioka Ester dengan Metode Oven dan Microwave (Herawati, 2009)

Metode	Sampel Konsentrasi Substrat (%)	Konsentrasi Suksinat (%)	Derajat Substitusi
Oven	30	1	0,06055 ^h
	30	3	0,061 ^h
	30	5	0,0613 ^h
	40	1	0,06145 ^h
	40	3	0,06385 ^g
	40	5	0,0657 ^f
Micro Wave	30	1	0,0765 ^e
	30	3	0,0769 ^e
	30	5	0,08075 ^d
	40	1	0,0834 ^c
	40	3	0,09035 ^b
	40	5	0,0929 ^a

Keterangan : Angka yang diikuti oleh huruf yang sama menunjukkan tidak berbeda nyata pada uji dengan taraf signifikansi 5%

Nilai DS tertinggi diperoleh melalui perlakuan penggunaan substrat 40%, konsentrasi asam suksinat 5% serta penggunaan microwave yaitu sebesar 0,929. Sedangkan dengan menggunakan perlakuan metode konvensional dengan oven diperoleh nilai DS 0,0657.

Nilai DS meningkat dengan semakin meningkatnya konsentrasi asam. Kerusakan granula pati terasilasi dan tersuksinilasi semakin meningkat dengan semakin banyaknya konsentrasi asam yang ditambahkan pada proses asilasi dan suksinilasi. Hal ini menandakan bahwa susunan molekul pati telah ada yang rusak dengan adanya penambahan asam yang menggantikan gugus OH pada pati. Substitusi gugus OH dengan gugus asil atau suksinil dapat terjadi pada bagian amorf maupun kristal molekul pati. Substitusi gugus OH dengan gugus lain lebih mudah terjadi pada bagian amorf dibandingkan kristal, terutama pada bagian amorf (Hustiany, 2006).

Kombinasi Proses

Dalam rangka untuk meningkatkan nilai DS pati ester, optimasi proses dapat dilakukan dengan cara menggabungkan beberapa metode pengolahan sehingga dapat meningkatkan nilai DS pati ester yang dihasilkan. Hasil penelitian pati ester terkait dengan nilai DS (Derajat Substitusi) yang dihasilkan secara terangkum sebagaimana tertera pada Tabel 6 dibawah ini.

Tabel 6. Hasil Penelitian Modifikasi Pati Ester Terhadap Nilai Derajat Substitusi

Referensi	Hasil Penelitian
Jyothi dkk. (2005)	Modifikasi tapioka ester dengan suksinat anhidrat serta microwave 2450 MHz dan power 500 watt yang menghasilkan nilai DS cukup rendah yaitu 0,037
Hustiany (2006)	Modifikasi tapioka metode konvensional dengan konsentrasi asam 9,09%, menghasilkan tapioka stearat DS 0,04; tapioka propinat DS 0,0431 dan tapioka suksinat DS 0,0841
Rivero dkk. (2009)	Tapioka oktenil suksinat dengan menggunakan oven microwave power 360 watt selama 7 menit, menghasilkan nilai DS 0,045
Rajan dkk. (2006)	Modifikasi ester maizena dan tapioka dengan kombinasi minyak kelapa serta menggunakan enzim lipase dari mikroba dan menggunakan microwave 2450 MHz dengan power 80 watt diperoleh DS 1,1
Horchani dkk. (2010)	Modifikasi ester dengan mempergunakan maizena oleat serta penambahan enzim lipase dan alat microwave, modifikasi <i>shaking</i> menghasilkan DS 1,8 dan tanpa modifikasi <i>shaking</i> DS 1,6

Penggunaan bahan asil panjang, penambahan enzim serta kombinasi alat microwave, pada umumnya dapat meningkatkan nilai DS dari pati ester yang dihasilkan. Modifikasi *shaking* atau putaran, akan semakin meningkatkan nilai DS sebagaimana hasil penelitian Horchani yaitu sebesar 1,8 dibandingkan tanpa adanya putaran yang menghasilkan nilai DS sebesar 1,6.

3. Kesimpulan dan Saran

DS (Derajat Substitusi) adalah jumlah rata-rata gugus per anhidroglukosa unit yang disubstitusikan oleh gugus lain. Beberapa teknologi kegiatan penelitian telah dilakukan untuk menghasilkan pati ester yang memiliki karakteristik tertentu. Penggunaan bahan baku, bahan kimia dan konsentrasinya, penggunaan enzim, metode pengolahan maupun kombinasi proses pengolahan sangat mempengaruhi nilai DS pati ester. Penggunaan bahan asil panjang, penambahan enzim serta kombinasi alat microwave, pada umumnya dapat lebih meningkatkan nilai DS dari pati ester yang dihasilkan dibandingkan dengan metode konvensional serta penggunaan asil pendek. Hasil tinjauan metode pengolahan terhadap nilai DS ini diharapkan dapat menjadikan masukan untuk penelitian lebih lanjut mengenai pati ester serta implementasi produk lanjut terkait sifat fisiko kimia lain yang dihasilkan.

4. Daftar Pustaka

- Beynum, G. M. A. V. dan J. A. Roels. 1985. Starch conversion technology. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.
- Herawati, H. 2009. Modifikasi ester –gelombang pendek untuk produksi pati termodifikasi dari tapioka. Thesis Magister Teknik Kimia, Universitas Diponegoro.

- Horchani, H., M. Chaabouni, Y. Gargourni dan A. Sayari. 2010. Solvent-free lipase-catalyzed synthesis of long-chain starch esters using microwave heating: optimization by response surface methodology. *Carbohydrate Polymers* 79:466-474.
- Hustiany, R. 2006. Modifikasi asilasi dan suksinilasi pati tapioka sebagai bahan enkapsulasi komponen flavor. Disertasi Pasca Sarjana. Institut Pertanian Bogor.
- Jarowenko, W. 1989. Acetylated starch and miscellaneous organics esters. Di dalam Wurzburg, O. (Ed). *Modified Starches: Properties and Uses*. CRC Press, Inc., Florida.
- Jyothi, A. N., K. N. Rajasekharan, S. N. Moorthy dan J. Sreekumar. 2005. Microwave-assisted synthesis and characterization of succinate derivatives of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch. *Starch/Starke* 57: 556-563, www.starch-journal.de.
- Liu, Z., L. Peng and J. F. Kennedy. 2005. The Technology of Molecular Manipulation and Modification Assisted by Microwaves as Applied to Starch Granules. *Carbohydrate Polymers*, 61, 374-378.
- Mermelstein, N. H. 1997. How food technology covered microwaves over the years. *Food Technology*, 51(5), 82-84.
- Muzimbaranda, C and P, Tomasik. 1994. Microwave in Physical and Chemical Modification of Starch. *Starch*, 46(12), 469-474.
- Rajan, A., V. S. Prasad dan E. Abraham. 2006. Enzymatic esterification of starch using recovered coconut oil. *International Journal of Biological Macromolecules* 39:265-272.
- Rickard JE, J. M. V. Blanshard dan M. Asaoka. 1992. Effects of cultivar and growth season on the gelatinization properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch *Journal of Science. Food Agriculture*. 59: 53 – 58.
- Rivero, I. E., V. Balsamo dan A. J. Muller. 2009. Microwave-assited modification of starch for compabilizing LLDPE/Starch blends. *Carbohydrate polymers* 75:343-350.
- Van de Burg, Y. E. M., J. Bergsma, I. P. Bleeker, P. J. H. C. Mijland, J. P. Kamerling, dan J. F. G. Vliegthart. 2000. Structural studies on methylated starch granules. *Reviews. Starch/Starke*.52:40-43.
- Wurzburg, O. B. 1989. *Modified starches: properties and uses*. CRC Press Inc, Florida.
- Xiu Xing, G., S. Fen Zhang, B. Zhi Jud dan J. Zong Yang. 2006. Microwave-assited Synthesis of starch maleate by dry method. *Starch/Starke* 58: 464-4667.