



Teknologi Modifikasi Pati



Editor:

Djagal Wiseso Marseno
Yustinus Marsono
Yudi Pranoto



GADJAH MADA UNIVERSITY PRESS

Teknologi Modifikasi Pati

Djagal Wiseso Marseno
Yustinus Marsono
Yudi Pranoto



GADJAH MADA UNIVERSITY PRESS

TEKNOLOGI MODIFIKASI PATI

Penulis:

Djagal Wiseso Marseno
Yustinus Marsono
Yudi Pranoto
Lisna Ahmad
Bovi Wira Harsanto

Bima Putra Pratama
Rafli Zulfa Kamil
Rani Satiti
Ika Octariyani Safitri
Ririn Krisnawati

Fela Laila Nur Hidayati
Yuli Perwita
Kinanthi Mondylaksita
Nuravita Maharani

Editor:

Djagal Wiseso Marseno
Yustinus Marsono
Yudi Pranoto

Penyunting Bahasa:

Dewi Surani

Tata letak isi:

Epic Akbar Kingpin

Desain Sampul:

Prams

Penerbit:

Gadjah Mada University Press
Anggota IKAPI dan APPTI

Ukuran: 15,5 × 23 cm; xviii + 182 hlm

ISBN: 978-623-359-136-2
2313-A5E

Redaksi:

Jl. Sendok, Karanggayam CT VIII Caturtunggal
Depok, Sleman, D.I. Yogyakarta, 55281
Telp./Fax.: (0274) 561037
ugmpress.ugm.ac.id | gmupress@ugm.ac.id

Cetakan pertama: Desember 2022

3887.2.1.23

Hak Penerbitan ©2022 Gadjah Mada University Press

Dilarang mengutip dan memperbanyak tanpa izin tertulis dari penerbit, sebagian atau seluruhnya dalam bentuk apa pun, baik cetak, photoprint, microfilm, dan sebagainya.

PRAKATA

Puji dan syukur kami panjatkan kepada Allah Swt. yang telah memberikan kelimpahan dan keberkahan sehingga buku *Teknologi Modifikasi Pati* ini dapat diselesaikan. Buku ini merupakan hasil pemikiran dan studi pustaka yang dilakukan mengenai struktur kimia dan sifat fungsional pati alami, metode modifikasi pati, sifat fungsional pati termodifikasi serta aplikasinya. Buku ini ditujukan sebagai salah satu sumber bahan ajar dan sumber informasi bagi mahasiswa, dosen, maupun orang yang berkecimpung dalam bidang ilmu dan teknologi pangan, khususnya pada bidang karbohidrat.

Tim penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Direktorat Penelitian Universitas Gadjah Mada yang telah memberikan fasilitas dan dana untuk menyelesaikan buku ini sebagai salah satu bahan ajar di Program Studi Doktor Ilmu Pangan, Departemen Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian UGM. Terima kasih pula kepada BBP UGM dan UGM Press yang telah memfasilitasi penerbitan buku ini.

Kami menyadari bahwa buku ini masih memiliki banyak kekurangan. Untuk itu, kritik dan saran terhadap penyempurnaan buku ini sangat diharapkan. Semoga buku ini dapat memberikan manfaat bagi para pembaca dan pihak yang membutuhkan.

Yogyakarta, November 2022
Tim Penulis

TEKNOLOGI MODIFIKASI PATI

Editor

Djagal Wiseso Marseno

Yustinus Marsono

Yudi Pranoto



GADJAH MADA UNIVERSITY PRESS

DAFTAR ISI

PRAKATA.....	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR	xiii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1. STRUKTUR KIMIA PATI.....	1
1.2. BIOSINTESIS PATI.....	3
1.3. SIFAT AMILOSA DAN AMILOPEKTIN	4
1.4. GRANULA PATI	8
1.5. KONSTITUEN MINOR GRANULA PATI.....	9
1.6. SIFAT FISIKOKIMIA PATI.....	9
1.6.1. <i>Swelling Factor/Swelling Power</i> dan <i>Solubility</i>	10
1.6.2. Gelatinisasi	12
1.6.3. Retrogradasi	13
1.7. SIFAT FUNGSIONAL PATI.....	15
1.8. LATAR BELAKANG MODIFIKASI PATI.....	17
BAB II MODIFIKASI PATI SECARA FISIKAWI	23
2.1. METODE ALKOHOL - <i>ALKALINE</i>	23
2.1.1. Pengertian	23
2.1.2. Mekanisme.....	25
2.1.3. Perubahan Sifat yang Dihasilkan.....	28
2.1.4. Aplikasi Pati GCWS Dalam Produk Pangan	32
2.2. METODE <i>OSMOTIC PRESSURE TREATMENT</i> (OPT).....	33
2.2.1. Pengertian dan Mekanisme.....	33
2.2.2. Perubahan Sifat yang Dihasilkan.....	33

2.2.3.	Aplikasi Pati Modifikasi OPT pada Produk Pangan.....	44
2.2.4.	Kesimpulan	46
2.3.	METODE ULTRASONIKASI.....	47
2.3.1.	Pengertian	47
2.3.2.	Mekanisme.....	47
2.3.3.	Perubahan Sifat yang Dihasilkan.....	49
2.3.4.	Aplikasi Pati <i>Ultrasound</i> dalam Produk Pangan.....	54
2.4.	METODE <i>COLD PLASMA</i> (PLASMA DINGIN)....	55
2.4.1.	Pengertian	55
2.4.2.	Mekanisme	56
2.4.3.	Perubahan Sifat yang Dihasilkan.....	60
2.4.4.	Aplikasi Pati Plasma Dingin di Bidang Pangan.....	66
2.5.	METODE RADIASI SINAR GAMMA	68
2.5.1.	Pengertian	68
2.5.2.	Mekanisme.....	69
2.5.3.	Perubahan Sifat yang Dihasilkan.....	70
2.5.4.	Aplikasi Pati Radiasi Gamma dalam Bidang Pangan	77
BAB III	MODIFIKASI PATI SECARA KIMIAWI.....	89
3.1.	METODE <i>CROSS-LINKING</i>	89
3.1.1.	Pengertian	89
3.1.2.	Mekanisme.....	91
3.1.3.	Perubahan Sifat yang Dihasilkan.....	94
3.1.4.	Aplikasi dalam Bidang Pangan	101
3.2.	METODE SUBSTITUSI	103
3.2.1.	Pengertian Umum	103
3.2.2.	Metode Asetilasi	103
3.2.3.	Metode Suksinilasi.....	105
3.2.4.	Metode Hidroksipropilasi dan Karboksimetilasi.....	109
3.3.	METODE HIDROLISIS ASAM.....	117
3.3.1.	Pengertian	117

3.3.2.	Mekanisme	118
3.3.3.	Perubahan Sifat yang Dihasilkan	121
3.3.4.	Aplikasi pati hidrolisis asam di bidang pangan.....	124
3.4.	METODE OKSIDASI	125
3.4.1.	Pengertian	125
3.4.2.	Mekanisme	126
3.4.3.	Perubahan Sifat yang Dihasilkan	133
3.4.4.	Aplikasi Pati Teroksidasi di Bidang Pangan	135
BAB IV	MODIFIKASI SECARA HIDROLISIS ENZIMATIS.....	147
4.1.	PENGERTIAN.....	148
4.2.	MEKANISME	149
4.1.1.	Mekanisme Endo- α -amilase	149
4.1.2.	Mekanisme ekso- β -amilase	151
4.1.3.	Mekanisme Isoamilase.....	153
4.1.4.	Mekanisme Siklomaltodekstrin Glukanosiltransferase	153
4.3.	PERUBAHAN SIFAT	155
4.4.	APLIKASI DALAM BIDANG PANGAN	156
BAB V	MODIFIKASI SECARA KOMBINASI	163
5.1.	PENGERTIAN UMUM.....	163
5.2.	KOMBINASI METODE FISIKAWI DAN METODE KIMIAWI.....	164
5.3.	KOMBINASI METODE FISIKAWI DAN METODE ENZIMATIS.....	168
5.4.	KOMBINASI METODE KIMIAWI DAN METODE ENZIMATIS.....	172
KONTRIBUTOR.....		181

BAB III

MODIFIKASI PATI SECARA KIMIAWI

Ika Octariyani Safitri, Kinanthi Mondylaksita, **Rafli Zulfa Kamil**, dan
Bima Putra Pratama

Berbagai metode telah dikembangkan untuk memodifikasi pati secara enzimatis, fisikawi, atau kimiawi. Pada subbab ini, pembahasan berfokus pada modifikasi kimia yang dilakukan dengan teknik *cross-linking*, substitusi, hidrolisis asam, dan oksidasi dengan sejumlah reagen kimia. Adapun sifat fisikokimia yang dihasilkan pada pati yang dimodifikasi dengan metode kimiawi dapat dianalisis menggunakan mikroskop untuk kenampakan struktur granula pati, karakteristik termal pati dengan *differential scanning calorimetry* (DSC), dan viskositas pati dengan *rapid viscosity analyzer* (RVA).

Modifikasi secara kimiawi pada pati menggunakan metode *cross-linking*, substitusi, hidrolisis asam, dan oksidasi akan dibahas dan dijelaskan secara lebih rinci untuk pengertiannya, mekanisme, perubahan struktur, sifat fungsional, dan aplikasinya pada bidang pangan yang dapat digunakan sebagai informasi ilmiah bagi para pembaca.

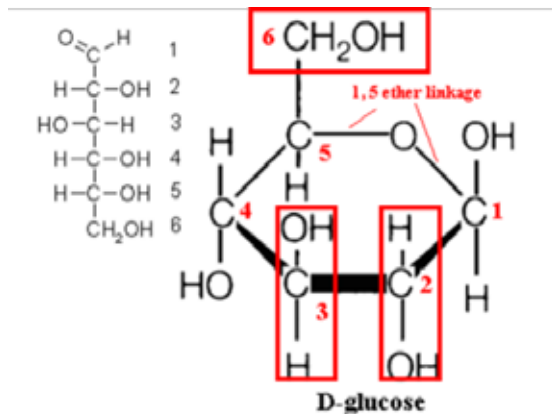
3.1. METODE *CROSS-LINKING*

3.1.1. Pengertian

Modifikasi pati merupakan salah satu cara yang dapat dilakukan untuk meningkatkan fungsionalitas pati. Salah satu metode modifikasi pati secara kimiawi adalah secara *cross-linking*. Prinsip modifikasi dengan metode ini ialah penggantian ikatan hidrogen antarintra dan intermolekul pati dengan

menggunakan ikatan kovalen yang lebih kuat, serta permanen (Shah dkk., 2016a).

Beberapa agen *cross-linking* yang sering digunakan antara lain *sodium trimetaphosphate* (STMP), *monosodium phosphate* (MSP), *sodium tripolyphosphate* (STPP), *phosphoryl chloride* (POCl_3), *asetic/adipic acid anhydrate*, *epichlorohydrin* (EPI). Namun, penggunaan *epichlorohydrin* (EPI) sudah mulai dilarang karena sifatnya yang karsinogenik. Agen *cross-linking* akan mengikat antarmolekul *anhydrous glucose unit* (AGU) pada bagian amorf granula pati. Terjadinya ikatan antarpati dengan agen *cross-linking* diperkirakan terjadi pada gugus hidroksil ($-\text{OH}$) atom C no. 2, 3 (sekunder), dan 6 (primer). Hal ini dikarenakan gugus hidroksil ($-\text{OH}$) yang terletak pada atom C no. 1 dan 4 akan membentuk ikatan glikosidik antara molekul glukosa (Gambar 3.1). Ikatan yang dihasilkan antara pati dan agen *cross-linking* ini berupa ikatan eter dan ester.



Gambar 3.1 Letak terjadinya ikatan antara agen *cross-linking* dan gugus hidroksil pada atom C no. 2, 3, dan 6

Sumber: wikiwand.com

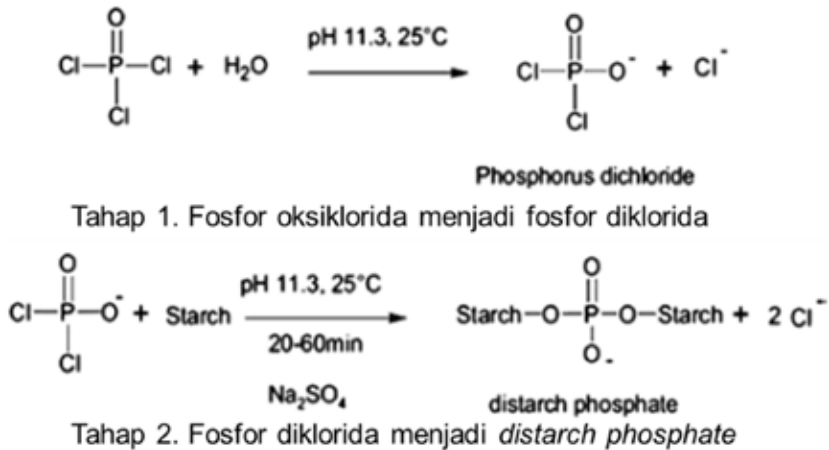
Keberhasilan dari proses *cross-linking* pati ini dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti komposisi reagen, konsentrasi reagen, pH, waktu, dan suhu reaksi. Secara umum, preparasi pati *cross-linking* dilakukan dengan pencampuran granula pati *native* yang belum mengalami *swelling* pada sistem *aqueous* yang berisi agen *cross-linking* sehingga akan terjadi

reaksi dengan dua gugus hidroksil pada molekul pati yang berdekatan (Wurzburg, 1986).

3.1.2. Mekanisme

a. Mekanisme *Cross-Linking* Menggunakan (POCl_3)

Ketika *phosphorus oxychloride* (POCl_3) ditambahkan pada suspensi pati dalam kondisi alkali (pH 8-12), gugus hidrofilik fosfor akan bereaksi dengan gugus hidroksil bebas pada pati dan membentuk *distarch phosphate* (Gambar 3.2).



Gambar 3.2 Mekanisme reaksi *cross linking* pati menggunakan POCl_3

Sumber: Shah dkk., 2016a

Reaksi POCl_3 bersifat *pH dependent*, pada pH di atas 11 reaksi akan berjalan lebih efisien. Selain itu, penambahan Na_2SO_4 (2% w/w, db) juga dapat meningkatkan efisiensi reaksi. POCl_3 memiliki tiga molekul Cl yang saat ditambahkan pada suspensi pati, salah satu molekul Cl akan mengion dan menghasilkan *phosphorus dichloride* (Gambar 3.2). *Phosphorus dichloride* inilah yang dapat berperan sebagai *cross-linker*. Hal ini karena POCl_3 kurang mudah berdifusi kedalam granula pati. Oleh karena itu, penambahan POCl_3 harus dilakukan sesegera mungkin agar terbentuk

phosphorus dichloride secara *in situ* dan berdifusi ke dalam granula pati (Singh dkk., 2012).

b. Mekanisme *Cross-linking* Menggunakan STMP

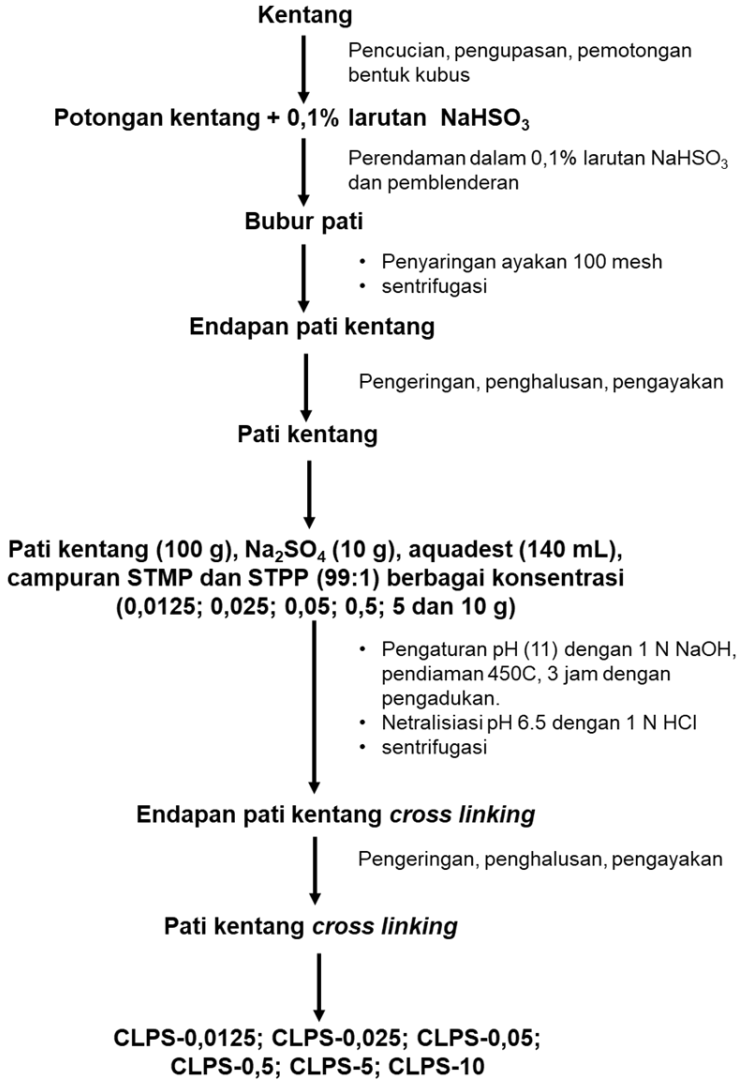
STMP merupakan salah satu agen *cross-linking* yang tidak berbahaya dan paling banyak digunakan. Reaksi ikatan silang yang terjadi berjalan lebih lambat. Pada penggunaan STMP yang memiliki struktur berbentuk cincin akan menghasilkan *starch tripolyphosphate* (Hirsch dan Kokini, 2002). Penggunaan Na_2SO_4 serta pH yang tinggi akan meningkatkan kecepatan reaksi (Singh dkk., 2012).

Dalam penggunaan STMP akan menghasilkan derajat substitusi hanya berkisar 0,04% saja. Oleh karena itu, penggunaan STMP biasanya disertai dengan STPP yang akan menghasilkan derajat substitusi sepuluh kali lebih besar. Berdasarkan Lim dan Seib (1993), penggunaan bersama STMP/STPP akan menghasilkan pati termodifikasi yang lebih baik jika dibandingkan hanya menggunakan STMP. Contoh proses modifikasi pati menggunakan STMP/STPP, serta mekanismenya dapat dilihat pada gambar Gambar 3.3.

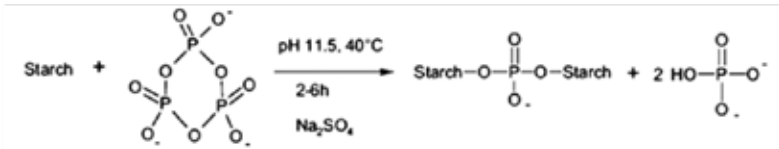
c. Mekanisme *Cross-linking* Menggunakan *Adipate*

Reaksi *cross-linking* menggunakan *adipate* akan berlangsung secara cepat pada kondisi pH 8. pH suspensi pati dikontrol dengan penambahan campuran acetic/adipic acid anhydrate. Selama proses *cross-linking* dengan *adipate*, juga disertai dengan reaksi asetilasi pada gugus hidroksi pati. Kedua reaksi ini akan menghasilkan dua jenis pati yang termodifikasi (Singh dkk., 2012). *Adipate* dibutuhkan dalam jumlah yang cukup sedikit. Oleh karena itu, sangat sulit untuk mengukur keberhasilan proses *cross-linking*. Mekanisme *cross-linking* menggunakan *adipate* dapat dilihat pada Gambar 3.4.

A



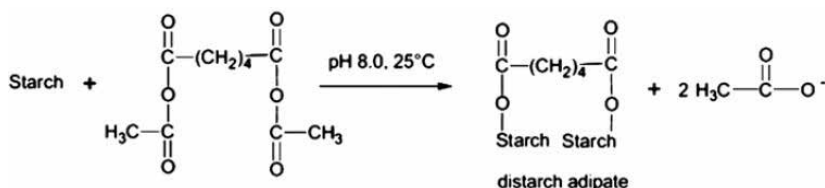
B



Gambar 3.3 (A) Prosedur *cross-linking* pati kentang dengan STMP/STPP diterjemahkan dari penelitian Heo, Lee, dan Chang (2017); (B)

mekanisme reaksi *cross-linking* pati dengan STMP

Sumber: Shah dkk., 2016a



Gambar 3.4 Mekanisme reaksi *cross-linking* menggunakan adipate

Sumber: Shah dkk., 2016a

3.1.3. Perubahan Sifat yang Dihasilkan

Pati hasil modifikasi dengan *cross-linking* banyak digunakan pada bidang industri pangan terutama sebagai bahan pengental, *stabilizer*, dan memperbaiki tekstur. Adanya *cross-linking* akan mengakibatkan perubahan sifat fungsional pati yang dapat memperluas aplikasinya.

a. Derajat Substitusi/*Degree of Substitution* (DS)

Degree of substitution (DS) merupakan parameter yang digunakan untuk mengetahui seberapa besar terjadinya *cross-linking* antarmolekul pati. Semakin besar nilai DS menunjukkan semakin besar terjadinya pengikatan molekul pati dengan gugus fungsional dari agent *cross-linker*. Hubungan ini berkorelasi positif dengan konsentrasi agen *cross-linker* yang digunakan. Pada salah satu studi, *cross-linking* pada pati kentang menggunakan STMP/STPP pada konsentrasi 0,0125–10% menunjukkan nilai DS yang semakin meningkat seiring kenaikan konsentrasi STMP/STPP (Heo dkk., 2017). Hal ini sejalan pada *cross-linking* pati jagung dengan agen *cross-linker* yang sama dengan konsentrasi 5–12%, nilai DS dengan konsentrasi STMP/STPP 12% mencapai 99,1% (Koo dkk., 2010).

b. *Swelling Power*, *Solubility*, dan Kejernihan Pati

Besarnya *swelling power* (kemampuan mengembang) menggambarkan kemudahan pati dalam menyerap air ke dalam granulanya sehingga terjadi pembengkakan atau pembesaran ukuran granula pati. Sifat *swelling power* ini dipengaruhi oleh kekakuan dari granula pati. Pada pati hasil modifikasi *cross-linking*, akan dihasilkan granula pati yang lebih kaku dibandingkan

dengan granula pati alami tanpa modifikasi. Sifat kaku ini dikarenakan pengikatan intra/inter granula pati oleh agen *cross-linker*. Granula yang kaku akan mempersulit penyerapan air ke dalam molekul granula. Oleh sebab itu, pati hasil modifikasi *cross-linking* memiliki *swelling power* yang rendah, jika dibandingkan dengan pati alami tanpa modifikasi.

Rendahnya *swelling power* teramati pada pati sagu hasil *cross-linking* menggunakan 5% STPP dan 4% POCl_3 (Polnaya dkk., 2013). Selain itu, *swelling power* pada pati jagung termodifikasi *cross-linking* juga menggunakan STMP/STPP (99:1) menunjukkan penurunan seiring dengan peningkatan konsentrasi STMP/STPP (Koo dkk., 2010). Begitu pula pada modifikasi pati kentang menggunakan STMP/STPP (Heo dkk., 2017).

Solubility (kelarutan) memiliki hubungan searah dengan *swelling power*. Semakin tinggi *swelling power*, nilai *solubility* akan semakin besar. *Solubility* adalah terdispersinya komponen amilosa dan amilopektin yang semula berada pada granula menuju fase kontinunya (fase pendispersi). Hal ini dipengaruhi dengan deformasi dari granula pati. Semakin kaku granula pati, deformasi atau pecahnya granula juga akan semakin sulit sehingga *solubility* juga semakin rendah. Kejernihan pasta pati merupakan efek dari pecahnya granula pati. Pati *cross-linking* memiliki kejernihan yang lebih rendah dari pada pati alami (Xiao dkk., 2012).

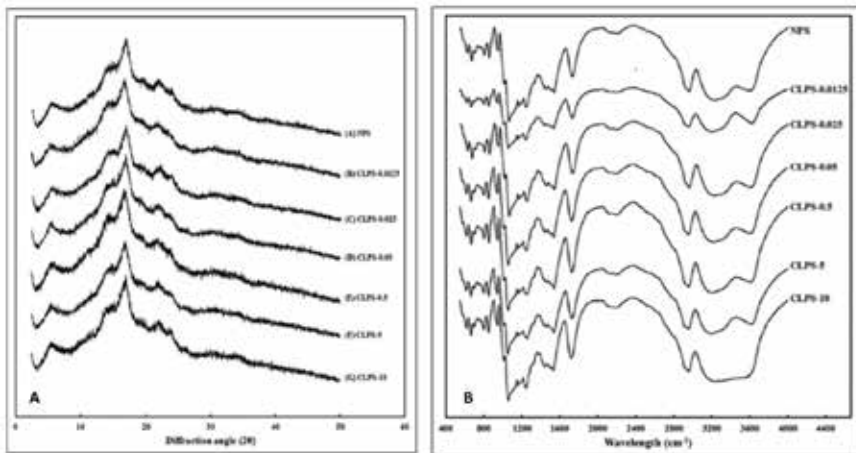
c. Kristalinitas

X-ray diffraction (XRD) digunakan untuk menentukan kristalinitas dari suatu bahan. Pada pati *cross-linking*, tidak terjadi perubahan sifat kristalinitasnya jika dibandingkan dengan pati alami. Pada *cross-linking* pati jagung maupun pati kentang menggunakan STMP/STPP diketahui bahwa bentuk puncak XRD dari pati alami dan hasil modifikasi tidak berbeda signifikan (Gambar 3.5 (A)) (Heo dkk., 2017; Koo dkk., 2010). Hal ini dikarenakan terjadinya reaksi *cross-linking* berada pada bagian amorf struktur granula pati. Garg dan Jana (2007) menyebutkan bahwa pola XRD antara pati alami dan pati hasil modifikasi *cross-linking* berbentuk tidak runcing dan cenderung datar. Hal tersebut mengindikasikan jika kedua pati tersebut memiliki struktur semikristalin. Semakin tingginya intensitas difraksi menunjukkan bahwa tingginya sifat kristalinitas. Namun, pada *cross-linking* pati umbi kudzu, intensitas difraksi semakin menurun seiring

dengan peningkatan konsentrasi STMP yang berarti kristalinitas pati umbi kudzu menghilang (Chen dkk., 2017a).

e. FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

FTIR digunakan untuk mengetahui keberhasilan proses *cross-linking* yang ditandai dengan munculnya puncak baru yang berbeda dari pati tanpa modifikasi. Spektrum yang dapat ditemukan pada pati kentang alami dan pati kentang termodifikasi *cross-linking* adalah pada gelombang 3.400 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan O–H. Kemudian pada $1.365\text{--}1.413\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan ikatan C–H dan ikatan hidrogen intramolekul diketahui dari puncak pada 1.642 cm^{-1} (Heo dkk., 2017). Jika dibandingkan dengan pati alami, pati *cross-linking* akan muncul puncak baru pada $1.150\text{--}1.400\text{ cm}^{-1}$ dan $995\text{--}1.050\text{ cm}^{-1}$ yang masing-masing mengindikasikan adanya ikatan P=O dan P–O–C. Namun pada *cross-linking* pati kentang, puncak-puncak tersebut tidak dapat terdeteksi karena konsentrasi agen *cross-linker* yang digunakan rendah (STMP/STPP (99:1): 0,0125–10%) (Gambar 3.5).

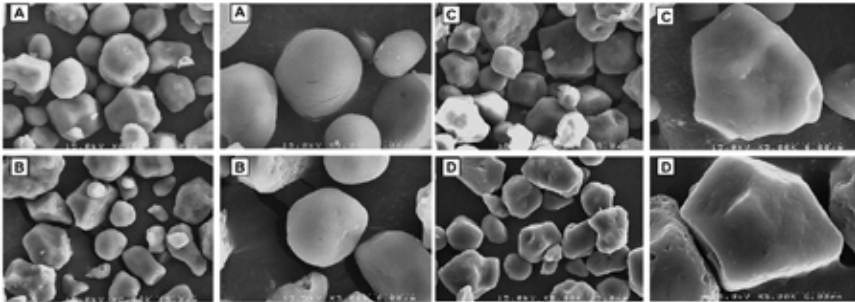


Gambar 3.5 (A). Pola XRD pati kentang alami dan hasil modifikasi *cross-linking* (CLPS) menggunakan perbedaan konsentrasi STMP/STPPP (99:1): 0,0125–10%, (B). Spektrum FTIR antara *native potato starch* dengan hasil *cross-linking* menggunakan STMP/STPP (99:1): 0,0125–10%

Sumber: Heo dkk., 2017

f. Karakteristik Morfologi

Scanning electron micrographs (SEM) digunakan untuk mengamati karakteristik dari suatu partikel. Pati jagung alami memiliki bentuk granula poligonal dan bentuk sisi yang jelas. Seiring dengan modifikasi *cross-link*, permukaan granula pati jagung terlihat lebih kasar dan terdapat lubang yang menunjukkan terjadinya fragmentasi (Gambar 3.6) (Koo dkk., 2010).



Gambar 3.6 Hasil pengamatan SEM pati alami jagung dan hasil modifikasi *cross-linking* dengan menggunakan STMP/STPP (CLCS) berbagai konsentrasi (A). Pati alami (B). CLCS-5, (C). CLCS-10, (D). CLCS-12 (kanan: 200 ×; kiri: 500 ×, bar-10µm)

Sumber: Koo dkk., 2010

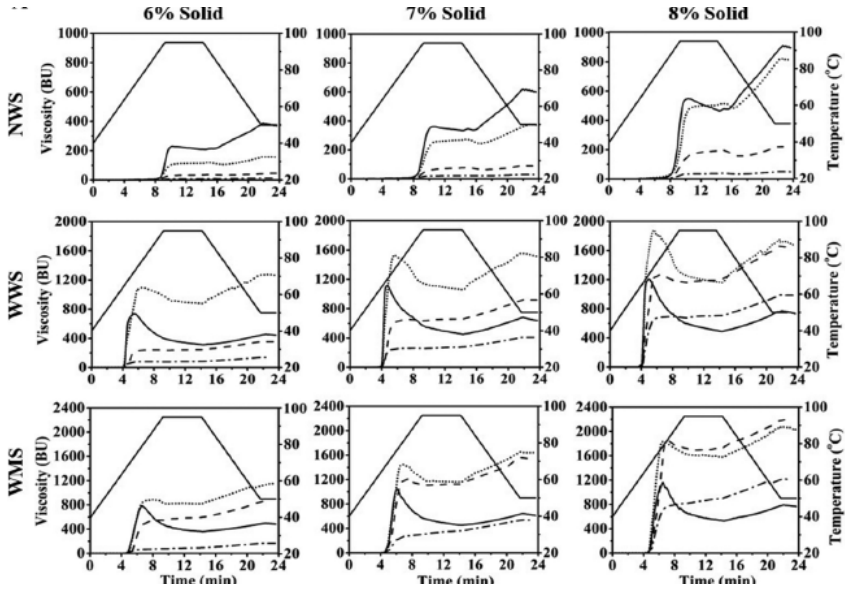
g. *Pasting Properties*

Perubahan *pasting properties* berkaitan dengan perubahan viskositas pasta pati. Konsistensi atau viskositas pasta pati dipengaruhi oleh granula pati yang mengalami *swelling* atau pembengkakan, pecahnya granula, serta interaksi antara granula pati dengan fase kontinunya. Pada konsentrasi pati yang rendah, granula pati dapat dengan mudah menyerap air dan mengalami *swelling* (pembengkakan) serta mudah terdeformasi. Ketika konsentrasi pati ditingkatkan hingga mencapai *critical concentration*, granula pati akan mengalami *partial swelling* karena fraksi granula pati yang lebih besar dibandingkan fraksi air. Oleh karena itu, viskositas pati pada konsentrasi yang rendah dipengaruhi oleh granula yang mengalami *swelling*. Sementara itu, konsentrasi pati yang tinggi dipengaruhi oleh kekokohan granula yang mengalami *partial swelling*.

Perubahan sifat *pasting properties* pada pati hasil modifikasi *cross-linking* jika dibandingkan dengan pati alami bersifat *concentration*

dependent. Konsentrasi agen *cross-linker* akan memengaruhi permeabilitas dari granula pati. Semakin sulit granula pati untuk menyerap air, maka *peak viscosity*-nya akan lebih rendah jika dibandingkan dengan pati alami tanpa modifikasi. Hal ini diamati pada penelitian oleh Wang dkk. (2018) yang melakukan *cross-linking* pada *normal wheat starch* (NWS), *waxy wheat starch* (WWS), dan *waxy maize starch* (WMS) dengan menggunakan POCl_3 . Parameter *pasting properties* diamati berdasarkan konsentrasi POCl_3 (0,01%; 0,03%; dan 0,06%) dan konsentrasi pati (6,7% dan 8% solid).

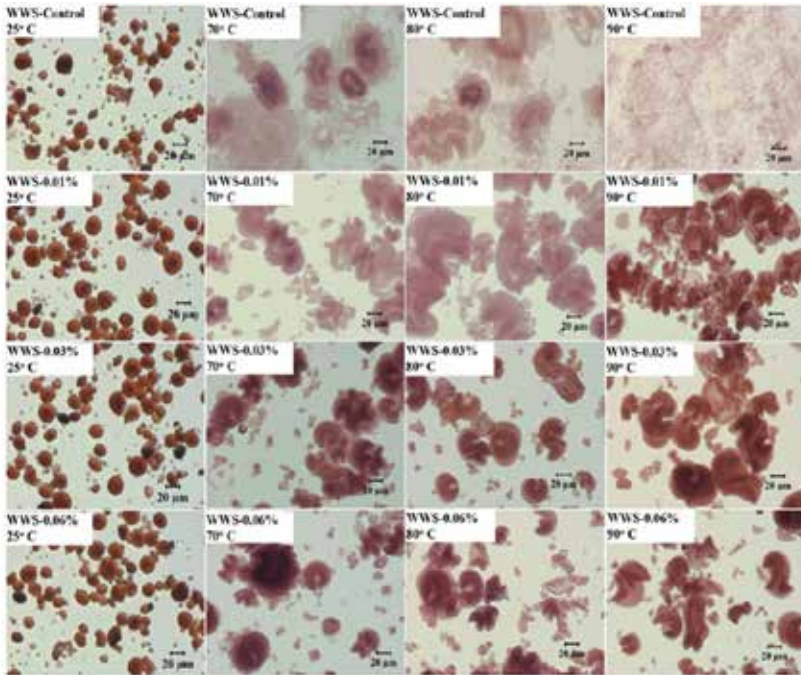
Dari penelitian tersebut, diketahui bahwa pada konsentrasi POCl_3 0,01% dan 6% solid, terjadi peningkatan *peak viscosity* pada WWS dan WMS. Hal ini terjadi karena pada konsentrasi 0,01% dapat mempertahankan granula pati dari deformasi granula yang menyebabkan turunnya viskositas. Namun, seiring dengan peningkatan konsentrasi POCl_3 dengan konsentrasi pati yang sama. Sementara *peak viscosity* justru lebih rendah dari pati alami tanpa modifikasi karena granula terlalu kokoh sehingga tidak dapat *swelling*. Sedangkan pada total solid lebih dari 7%, terjadi anomali berupa kenaikan *peak viscosity cross-linking* menggunakan POCl_3 0,03–0,06% pada seluruh jenis pati. Hal tersebut terjadi karena granula pati mengalami *partial swelling* dan interaksi antargranula menjadi meningkat, disertai dengan kekokohan granula yang mempertahankan dari deformasi. Perubahan *pasting properties* dapat dilihat dari kurva amilografi (Gambar 3.7).



Gambar 3.7 Kurva amilografi *normal wheat starch* (NWS), *waxy wheat starch* (WWS), dan *waxy maize starch* (WMS) pada konsentrasi solid 6,7 dan 8% menggunakan POCl_3 dengan konsentrasi 0 (—); 0,01 (....); 0,03 (---) dan 0,06% (-.-.)

Sumber: Wang dkk., 2018

Efek *cross-linking* terhadap kekokohan granula dapat diamati dengan mikroskop cahaya. Contoh pengamatan pada WWS yang pada suhu 70°C granula sudah mengalami *swelling* maksimal dan terjadi deformasi granula. Sedangkan pada perlakuan *cross-linking* dengan konsentrasi POCl_3 0,06% dapat mempertahankan granula pati dari deformasi hingga pada suhu 90°C (Gambar 3.8).



Gambar 3.8 Hasil pengamatan granula dari 1% WWS dan hasil *cross-linking*, diwarnai dengan I_2/KI dan dipanaskan pada suhu 25, 70, 80 dan 90°C selama 20 menit

Sumber: Wang dkk., 2018

Pati hasil modifikasi *cross-linking* menyebabkan enzim pencernaan sulit untuk mencerna pati. Hal ini disebabkan struktur granula yang kokoh sehingga enzim pencernaan tidak dapat menembus granula dan enzim tidak dapat mengenali substratnya karena adanya ikatan baru dengan agen *cross-linker*. Terdapat korelasi antara *swelling factor* dan pencernaan pati. Pati dengan *swelling factor* yang tinggi akan lebih mudah dicerna. *Cross-linking* pati kentang dan pati jagung menggunakan STMP/STPP (99 : 1) meningkatkan jumlah *resistance starch* dan menurunkan *rapidly digestible starch* (RDS) (Heo dkk., 2017; Koo dkk., 2010). Pencernaan granula pati dapat diamati dengan SEM untuk melihat permukaan granula. Pati yang mudah dicerna pada permukaan granula akan terjadi kerusakan dan terdapat lubang yang mengindikasikan peran dari enzim pencernaan.

3.1.4. Aplikasi dalam Bidang Pangan

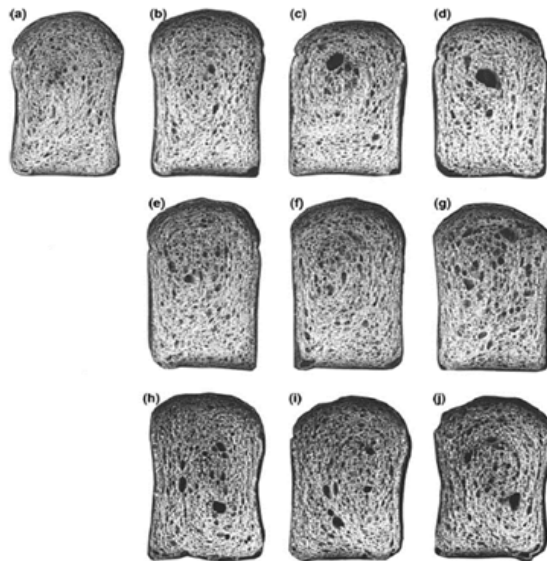
Dalam aplikasinya di bidang pangan, pati berperan dalam perbaikan sifat seperti tekstur, viskositas, pembentukan gel, pembentukan film, dan pengikatan air. Pati hasil modifikasi akan memiliki karakteristik tertentu yang dapat digunakan sebagai dasar pemilihan untuk diaplikasikan pada bahan pangan. Pati hasil modifikasi *cross-linking* pada umumnya memiliki karakteristik tahan terhadap panas, asam, dan *shear stress* (Singh dkk., 2010). Oleh sebab itu, pati *cross-linking* dapat diaplikasikan pada produk sup, saus, *bakery*, dan *dairy product* karena kemampuannya untuk *viscosifiers* dan *texturizer*.

Salah satu contoh aplikasi pati hasil *cross-linking* untuk *texturizer* ialah pada pembuatan roti. Pada penelitian oleh Hung dan Morita (2004), digunakan pati jagung termodifikasi *cross-linking* untuk substitusi tepung terigu dalam pembuatan roti. Pada penelitian tersebut, diketahui jika roti dengan tepung substitusi memiliki adonan yang lebih stabil dan volume roti yang lebih besar jika dibandingkan dengan kontrol. Pati jagung *cross-linking* dapat meningkatkan ketahanan dan pengembangan adonan selama pencampuran. Namun, hasil yang berbeda diperoleh pada penelitian Shukri dkk. (2017). Pada penelitian tersebut, digunakan pati beras *cross-linking* untuk substitusi dalam pembuatan *steamed bun* dan ternyata substitusi pati beras *cross-linking* justru menurunkan kekuatan dan pengembangan adonan. Hal tersebut dimungkinkan akibat derajat substitusi pati *cross-linking* yang tinggi.

Adonan yang disubstitusi juga memiliki waktu pengembangan yang lebih lama. Hal ini juga dipengaruhi oleh kadar gluten pada tepung yang digunakan. Pada penelitian oleh Hung dan Morita (2004), dilakukan substitusi menggunakan tiga jenis pati jagung hasil *cross-linking* dalam pembuatan *dough* (adonan) roti. Ketiga jenis pati tersebut antara lain: *low-swelling cross-linked non-waxy cornstarch* (L-CNCS), *high-swelling cross-linked non-waxy cornstarch* (H-CNCS), dan *low-swelling cross-linked waxy cornstarch* (L-CWCS). Hasil pemotongan melintang adonan substitusi yang telah dipanggang dapat dilihat pada Gambar 3.9. Adonan roti yang disubstitusi dengan pati jagung *cross-linking* memiliki struktur *crumb* lebih besar dan berbentuk irregular jika dibandingkan dengan kontrol. Substitusi dengan menggunakan H-CNCS memiliki kenampakan yang

paling baik dengan ukuran rongga yang seragam jika dibandingkan dengan perlakuan lain. Sedangkan, penggunaan 10% L-CNCS atau 15% L-CWCS menghasilkan ukuran rongga yang lebih besar dan tidak seragam. Dapat disimpulkan bahwa penggunaan *cross-linked waxy corn starch* menghasilkan kenampakan yang tidak terlalu bagus walaupun meningkatkan kelembutan roti.

Pati *cross-linking* juga dapat diaplikasikan pada makanan kaleng dan saus. Pada makanan kaleng, terdapat tahap sterilisasi pada suhu yang tinggi, sedangkan pati ditambahkan pada makanan kaleng untuk agen pengental. Pemanasan pada suhu yang terlalu tinggi dapat menyebabkan penurunan viskositas akibat pecahnya granula pati yang telah mengalami *swelling*. Dengan menggunakan pati *cross linking* yang lebih tahan panas, produk pati yang dihasilkan dapat menjaga viskositas makanan kaleng selama perlakuan suhu tinggi.



Gambar 3.9 Pemotongan melintang pada roti dengan substitusi 3 jenis pati jagung *cross linking* pada konsentrasi yang berbeda (a) Kontrol; (b) 5L-CNCS(G); (c) 10L-CNCS(G); (d) 15L-CNCS(G); (e) 5H-CNCS(G); (f) 10H-CNCS(G); (g) 15H-CNCS(G); (h) 5L-CWCS(G); (i) 10L-CWCS(G); (j) 15L-CWCS (G)

Sumber: Hung dan Morita, 2004

3.2. METODE SUBSTITUSI

3.2.1. Pengertian Umum

Metode substitusi adalah metode modifikasi yang digunakan untuk menggantikan gugus hidroksil pada pati dengan proses eterifikasi, esterifikasi, ataupun propilasi pada polimer amilosa dan amilopektin sehingga struktur pati mengalami perubahan. Secara umum, persen amilosa dan amilopektin dalam pati yang berkaitan dengan sumber pati, jenis reaktan kondisi reaksi (konsentrasi reaktan, waktu reaksi, pH, dan keberadaan katalis), derajat substitusi atau molar substitusi (DS/MS), dan distribusi gugus reaktan dalam molekul pati adalah faktor penentu keberhasilan reaksi substitusi.

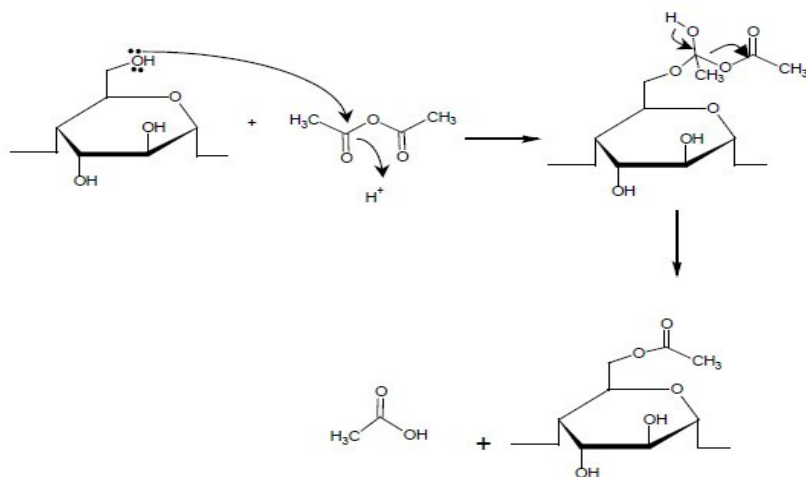
Pati termodifikasi dengan DS tertentu (seperti pada batas DS untuk *food-grade* adalah 0,2, yaitu 2 substituen per 10 unit anhidroglukosa) melalui proses asetilasi dan propilasi menunjukkan interaksi polimer pati dalam granula pati cenderung melemah dan menyebabkan proses hidrasi dan gelatinisasi pada suhu yang lebih rendah (Lopez-Rubio dkk., 2009). Pada subbab ini akan dibahas mengenai modifikasi secara kimiawi pada pati menggunakan metode substitusi untuk pengertiannya, metode, perubahan struktur, sifat fungsional, dan penggunaannya. Lebih lanjut, pada bidang pangan yang dapat digunakan sebagai informasi bagi para pembaca di bidang penelitian dan industri.

3.2.2. Metode Asetilasi

Pengertian dan Mekanisme

Pati asetat komersial yang telah disetujui untuk bahan aditif pangan memiliki nomor registrasi E1420 (European Commission). Pati asetat (pati asetilasi) diproduksi melalui reaksi esterifikasi dengan asam asetat atau dapat pula dengan asetat anhidrida. Selain itu, vinil asetat merupakan reagen lain yang juga dapat digunakan untuk esterifikasi meskipun lebih lambat reaksinya dibandingkan dengan asetat anhidrida. Mekanismenya adalah reagen yang telah disebutkan sebelumnya direaksikan dengan pati yang menyebabkan gugus hidroksil pada unit glukosa digantikan dengan gugus asetil, yang berdampak pada terbentuknya gugus ester (pati asetat). Jumlah gugus asetil yang mampu terbentuk tergantung pada konsentrasi reaktan,

pH, waktu reaksi, dan kehadiran katalis dalam reaksi yang dilakukan. Reaksi pada modifikasi asetilasi dapat dilihat pada Gambar 3.10.



Gambar 3.10 Skema modifikasi reaksi pati dengan asam asetat (asetilasi)

Sumber: Bello-Perez dkk., 2010

Metode yang dijelaskan pada penelitian Bello-Perez dkk. (2010), yang telah menghasilkan pati barley dengan derajat substitusi yang tinggi (DS = 0,9), yaitu dengan reaksi 8 mL asetat anhidrida per 1 g pati dalam suspensi dan dengan NaOH sebagai katalis dengan waktu reaksi selama 30 menit. Lalu, Babić dkk. (2009) juga mampu menghasilkan pati jagung asetilasi dengan DS = 0,05 menggunakan 4% asetat anhidrida, dengan DS = 0,07 menggunakan asetat anhidrida 6% dan DS sebesar 0,08 dengan asetat anhidrida 8%. Reaksi berlangsung dalam larutan bersama NaOH sebagai katalis. Berkenaan dengan konsentrasi reagen dan kondisi reaksi yang digunakan, penelitian oleh Polnaya dkk. (2008) menjelaskan proses asetilasi dengan konsentrasi sejumlah 6,5 ml dan 9 ml mampu menghasilkan pati sagu asetilasi dengan DS 0,051 dan 0,057 secara berturut-turut. Penelitian tersebut juga menjelaskan bahwa pati sagu yang diasetilasi menjadi jernih secara signifikan jika dibandingkan dengan pati alaminya.

Perubahan Sifat yang Dihasilkan

Penelitian Lin dkk. (2018) melaporkan bahwa ukuran granula pati memengaruhi derajat substitusi yang dapat dihasilkan dari suatu reaksi yang dilakukan. Hal tersebut terjadi karena lebih sulit bagi gugus asetil untuk menggantikan gugus OH pada ukuran granula lebih besar. Kerapatan daerah kristalin yang lebih tinggi berpengaruh pada kesukaran dari suatu proses asetilasi. Shogren dan Biswas (2010) melaporkan bahwa pati pregelatinisasi dengan proses asetilasi menghasilkan pati dengan kelarutan yang lebih baik pada suhu medium (40–50°C) dibandingkan tanpa asetilasi. Hal tersebut akibat kohesifitas pati asetilasi yang menurun dapat meningkatkan kelarutan dan kemampuan pembengkakan yang lebih cepat tercapai sehingga mudah terjadi gelatinisasi.

Aplikasi di Bidang Pangan

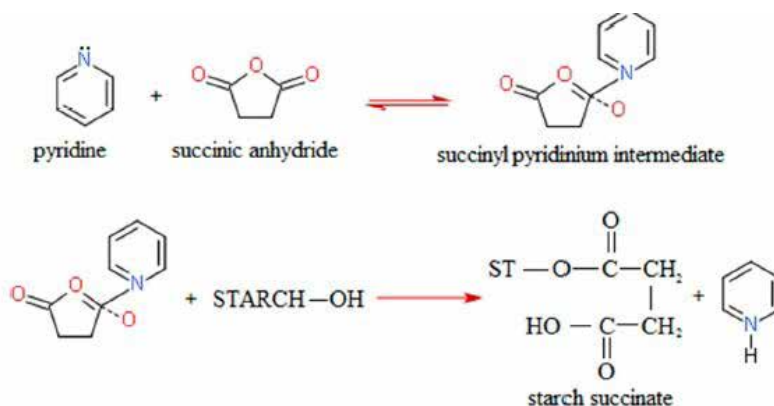
Ketika pati mudah membentuk ikatan hidrogen, maka asosiasi polimernya akan mudah terjadi pula pada suhu rendah (retrogradasi). Sedangkan pada pati asetilasi, gugus hidrogen sudah sangat minim menyebabkan laju retrogradasi menurun (Babic dkk., 2009). Sodhi dan Singh (2010) melaporkan bahwa pati asetilasi memiliki suhu puncak pemastan yang rendah dan viskositas yang rendah pada pati beras asetilasi. Untuk pemanfaatannya sebagai film, proses asetilasi juga meningkatkan kejernihan pati. Pati asetilasi juga dapat dimanfaatkan pada pembuatan makanan dingin karena stabilitas pati yang baik pada suhu rendah. Substitusi gugus asetil dikonfirmasi pula memberikan efek minor dalam granula pati yang menyebabkan penurunan pada suhu pengolahan dan peningkatan kerusakan (Lee dkk., 2015). Pati asetilasi juga tinggi gugus hidrofobik dan termoplastisitas. Pati asetat dengan DS rendah umumnya digunakan dalam industri makanan untuk memperbaiki tekstur produk. Syarat maksimum DS pati asetat untuk aplikasi makanan menurut FDA ialah 0,2 (Han dkk., 2012).

3.2.3. Metode Suksinilasi

Pengertian dan Mekanisme

Suksinilasi pati merupakan metode substitusi gugus hidrogen pada pati dengan gugus suksinil pereaksi yang memiliki sifat hidrofobik sehingga suksinilasi pati memberikan perubahan sifat fungsional tersendiri pada

pati substitusi (Mehboob dkk., 2015). Gugus suksinat menyebabkan ikatan internal pada granula pati menjadi tidak mudah bergabung karena ruah dan memfasilitasi solubilisasi pati, bahkan dalam air dingin (Sui dkk., 2013). Olayinka dkk. (2011) menambahkan fakta terhadap peningkatan pembengkakan pada granula pati sorgum akibat suksinilasi. Untuk gambaran metode suksinilasi, proses substitusi menggunakan suksinat anhidrida, pati harus dilarutkan menggunakan pelarut basa untuk membongkar struktur kristalin dari pati sehingga reaksi antara pati dengan suksinat anhidrida dilakukan dengan adanya refluks dengan piridin pada suhu 115°C. Piridin memiliki fungsi ganda dalam reaksi, yaitu membuat regangan pada granula pati (mengaktifkan pati) dan membuatnya bersifat nukleofilik, serta bereaksi dengan suksinat anhidrida untuk membentuk intermediet suksinil piridin. Reaksi substitusi suksinilasi pati dengan katalis piridin seperti pada Gambar 3.11.



Gambar 3.11 Suksinilasi pati dengan katalis piridin

Sumber: Mehboob dkk., 2015

Untuk mencapai reaksi yang maksimal dengan piridin sebagai katalis, jumlah piridin yang tersedia harus lebih dari cukup. Rasio pati/piridin 1 : 2 diperlukan untuk memastikan kondisi reaksi berjalan optimal. Namun, perlu dicatat bahwa faktor pembatasnya ialah piridin yang bersifat racun dan mahal harganya. Salah satu solusi dapat diupayakan dengan distilasi setelah mencuci pati suksinat dengan air meskipun tetap kurang ekonomis (Bhandari

dan Singhal, 2002). Proses suksinilasi lain yang bisa dilakukan adalah melibatkan 4-dimethylaminopyridine sebagai katalis dan DMSO sebagai pelarut yang direaksikan pada suhu kamar selama 24 jam (Chang dkk., 2012). Sui dkk. (2013) mampu melakukan proses suksinilasi dari suspensi pati dengan asam suksinat pada pH mendekati 8,5 dengan menambahkan NaOH secara tetes demi tetes. Kemudian, pada penelitian Rahim dkk. (2019) pada pereaksi pati aren dengan butirat, mampu dihasilkan produk butirilasi pati aren dengan DS 0,226 dan 0,15 pada pH 10 dengan konsentrasi asam butirat yang direaksikan sejumlah 15%.

Perubahan Sifat yang Dihasilkan

Perubahan sifat yang dihasilkan adalah suhu gelatinisasi dan entalpi menurun pada pati jagung suksinilasi (Sui dkk., 2013). Hal tersebut disebabkan oleh struktur pati yang renggang sehingga kelarutan dan pembengkakan cepat terjadi tanpa suhu gelatinisasi yang terlalu tinggi. Nilai kejernihan pasta pati meningkat dan tidak mudah terjadi retrogradasi (Lawal, 2004). Mehboob dkk. (2015) juga menunjukkan bahwa suksinilasi dari pati sorgum menurunkan puncak pemastaaan pada pati, penurunan viskositas, dan retrogradasi setelah proses modifikasi tersebut dilakukan. Suksinilasi juga memberikan pengaruh utama menambahkan adanya gugus hidrofobik sehingga pati bersifat amfifilik. Oleh karena itu, pati suksinat bukan hanya dicirikan oleh penurunan suhu gelatinisasi saja, melainkan turunnya viskositas pasta dengan kemampuan dalam menstabilkan emulsi air dalam minyak (*emulsifier*) (Segura-Campos dkk., 2008).

Aplikasi di Bidang Pangan

Pati suksinat pada bidang pangan digunakan sebagai emulsifier, surfaktan, zat peningkat tekstur, untuk enkapsulasi senyawa *flavor*, dan juga dalam industri plastik, seperti biodegradasi plastik. Pati suksinat juga digunakan sebagai agen pengental dalam makanan atau agen stabilisasi dalam sup, makanan ringan, dan produk makanan beku/didinginkan (Kweon dkk., 2005). Modifikasi pati asetilasi dan suksinilasi dengan aplikasinya dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Modifikasi pati dengan asetilasi dan suksinilasi dan aplikasinya

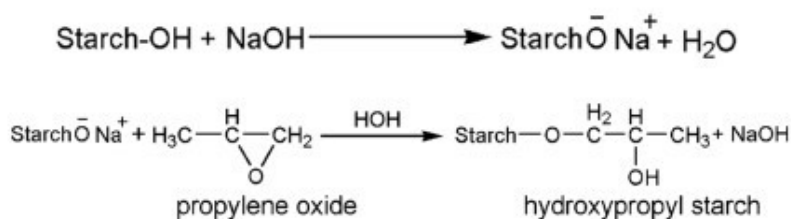
Tipe Modifikasi Pati	Kelebihan	Kekurangan	Aplikasi
Modifikasi dengan asetilasi	1. Meningkatkan kejernihan pasta 2. Meningkatkan kemampuan retrogradasi 3. Menurunkan suhu gelatinisasi 4. Meningkatkan stabilitas sediaan krim pada suhu ekstrem	Ketidakstabilan pada suhu tinggi	1. Industri pangan 2. Meningkatkan konsistensi, tekstur produk pangan 3. Industri nonpangan, seperti pembuatan obat dalam bentuk tablet, filter pada rokok, kemasan <i>biogradable</i>, pelapis, perekat, dsb.
Modifikasi dengan suksinilasi	1. Meningkatkan kelarutan pati di air dingin 2. Meningkatkan viskositas 3. Meningkatkan kekuatan kekentalan bahan 4. Meningkatkan kemampuan retrogradasi 5. Meningkatkan stabilitas sediaan krim pada suhu ekstrem	Ketidakstabilan pada suhu tinggi	Sebagai agen pengental pada sup, makanan ringan, hingga produk pangan beku
Modifikasi dengan oktenil suksinat anhidrat	1. Menurunkan suhu gelatinisasi 2. Meningkatkan viskositas bahan 3. Meningkatkan kemampuan untuk membentuk emulsi 4. Mengurangi indeks glikemik ketika dikonsumsi		1. Pembuatan emulsi pada produk pangan 2. Untuk industri enkapsulasi senyawa aroma

Sumber: Mehboob dkk., 2015

3.2.4. Metode Hidroksipropilasi dan Karboksimetilasi

Pengertian dan Mekanisme

Metode hidroksipropilasi merupakan metode yang dikembangkan dengan proses substitusi gugus hidroksipropil pada polimer pati dan menggantikan gugus hidroksil yang mampu mengganggu terbentuknya interaksi inter dan intramolekuler ikatan hidrogen pada granula pati, khususnya pada amilosa dan amilopektin. Proses tersebut menyebabkan pelemahan struktur granula pati yang mengarah ke peningkatan peregangan pada rantai polimer pati terlebih di daerah amorf. Peningkatan kelarutan pati dan sifat fungsional pati dalam bentuk pasta, seperti stabilitas pada proses penyimpanan beku dan saat pencairan setelah keluar dari pembekuan juga baik pada pati hidroksipropilasi. Kemampuan pembengkakan pati modifikasi yang meningkat dan penurunan suhu gelatinisasi, serta terhambatnya retrogradasi. Sifat tersebut pada pangan dimanfaatkan pada produk yang disimpan beku dan bidang obat-obatan. Pati hidroksipropilasi dibuat dengan mereaksikan suspensi pati dengan propilena oksida di bawah kondisi yang basa pada suhu sekitar 30–50°C (86–122°F) (Choi dan Kerr, 2003) seperti pada Gambar 3.12.



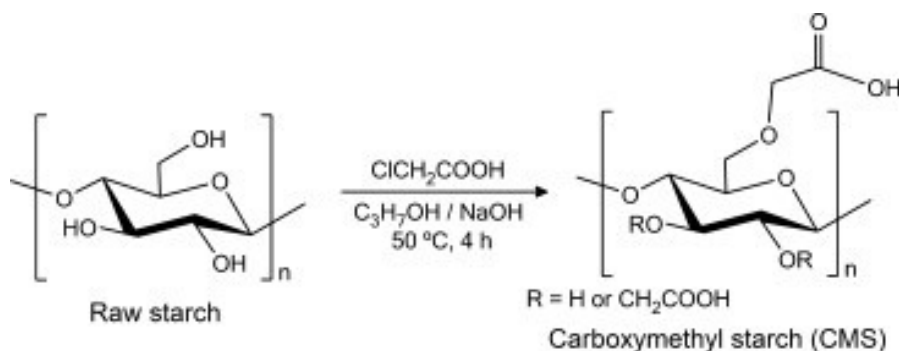
Gambar 3.12 Reaksi propilena oksida dengan pati dalam kondisi basa

Sumber: Choi dan Kerr, 2003

Perubahan Sifat yang Dihasilkan

Propilasi molekul pati tidak hanya menggunakan metode hidroksipropilasi, tetapi bisa juga menggunakan metode karboksimetilasi. Produk yang dihasilkan adalah pati karboksimetil. Substitusi gugus karboksimetil pada gugus hidroksil pati mengurangi kecenderungan pati untuk rekristalisasi dan membuat pati mudah rusak (gelatinisasi) dalam air

panas. Karboksimetil pati disintesis dengan mereaksikan pati dengan asam kloroasetat atau garam natriumnya setelah aktivasi polimer dengan larutan NaOH dalam sistem suspensi. Derajat substitusi yang merupakan jumlah gugus fungsional yang mampu disubstitusi ke dalam polimer pati, terutama yang menentukan sifat-sifat produk karboksimetilasi berkisar 13–15. Adapun reaksi pada produksi pati karboksimetilasi dengan asam kloroasetat dapat dilihat pada Gambar 3.13.



Gambar 3.13 Reaksi kloroasetat dengan pati dalam kondisi basa

Sumber: Onofre dan Wang, 2010

Sifat fungsional yang dihasilkan dari pati yang dikarboksimetilasi adalah mampu menyerap sejumlah air 23 kali berat awalnya (Onofre dan Wang, 2010). Kemampuan menyerap air yang meningkat akibat substitusi menyebabkan peningkatan pada kapasitas pembengkakan pati merupakan hasil dari disintegrasi struktur kristalin dan amorf pada pati akibat proses karboksimetilasi yang dapat dimanfaatkan hampir sama aplikasinya pada produk yang menggunakan pati hidroksipropilasi.

Perkembangan Penelitian

Salah satu penelitian terbaru terkait dengan metode substitusi ialah penelitian yang dilakukan oleh Abiddin dkk. (2018). Penggunaan pati telah banyak secara umum dilakukan di dalam kehidupan sehari-hari. Namun, kekurangan sifat pati alami ialah ketidakmampuan untuk menghasilkan gel yang stabil, kehilangan viskositas, dan tidak larut dalam air dingin. Hal tersebut membatasi penggunaan pati dalam aplikasinya di bidang industri. Kekurangan pada sifat pati alami, seperti yang telah dijelaskan

mampu diperbaiki dengan modifikasi pati. Secara umum, selain dengan penggunaan panas yang konvensional, modifikasi pati dapat dicapai dengan cara yang berbeda, termasuk derivatisasi (substitusi, ikatan silang, atau modifikasi) dan dekomposisi (oksidasi pati menggunakan asam atau hidrolisis enzimatis) (Singh dkk., 2007).

Sebagai salah satu sumber pati, tanaman sagu (*Metroxylon* spp.) merupakan tanaman yang berada pada keluarga palem-paleman (*Palmae*) yang menyimpan cadangan makanannya berupa pati pada batangnya. Tanaman sagu tumbuh secara luas di hutan hujan tropis di kawasan Asia Tenggara dan menjadi salah satu sumber makanan penting bagi masyarakat di daerah dengan kepadatan penduduk jarang dan cenderung di dalam hutan (Maaruf dkk., 2001). Produksi sagu dalam jumlah besar tiap tahunnya hingga 51.000 ton tepung kering, menjadikan Malaysia sebagai salah satu negara yang terdepan dalam produksi dan pengekspor tepung sagu terbesar di dunia (tempat penelitian berlangsung). Selain itu, pati sagu juga dikenal dengan harganya yang murah dan melimpah. Beberapa sifat penting dari pati sagu, seperti mudah tergelatinisasi, viskositas yang tinggi, mudah dibentuk, dan tidak mudah terjadi sineresis telah dilaporkan sebelumnya pada penelitian terdahulu. Akibat tuntutan industri atas komposit pati yang bersifat amfifilik, diperlukan suatu modifikasi melalui fisik atau kimia pada pati sagu (Pokhrel, 2015).

Pada pembahasan pati termodifikasi, pati diubah secara kimia atau fisik sesuai dengan tujuan untuk meningkatkan sifat pati alami dan menyesuaikan dengan aplikasinya dalam industri, khususnya dalam bidang pangan. Modifikasi secara substitusi dan pembentukan ikatan silang akan mampu memperkenalkan gugus fungsional baru dalam pati alami dengan tujuan untuk meningkatkan sifat fisikokimia pati. Pati sagu alami memiliki afinitas yang kurang baik untuk senyawa hidrofobik karena sifat-sifat alaminya yang cenderung hidrofilik. Modifikasi pati sagu melalui metode suksinilasi dengan *octenyl succinic anhydride* (OSA) bertujuan untuk dapat menempelkan gugus hidrofobik pada struktur dasar pati sagu alami.

Metode suksinilasi pati dengan asam karboksilat pertama kali dipatenkan oleh Caldwell dan Wurzburg pada tahun 1953 dan produk ini dikenal sebagai *starch sodium octenyl succinate* (SSOS) (pati-OSA) (Magnusson dan Nilsson, 2011). Proses suksinilasi dengan OSA dalam

sampel pati akan menghasilkan pati dengan sifat amfifilik dan mampu menurunkan tegangan permukaan sistem emulsi telah dibuktikan pada penelitian sebelumnya (Song dkk., 2006). Pati yang dimodifikasi dengan OSA menjadi perhatian dalam bidang pangan karena telah disetujui untuk penggunaan makanan oleh Food and Drug Administration (FDA) dengan batas jumlah hingga 3%.

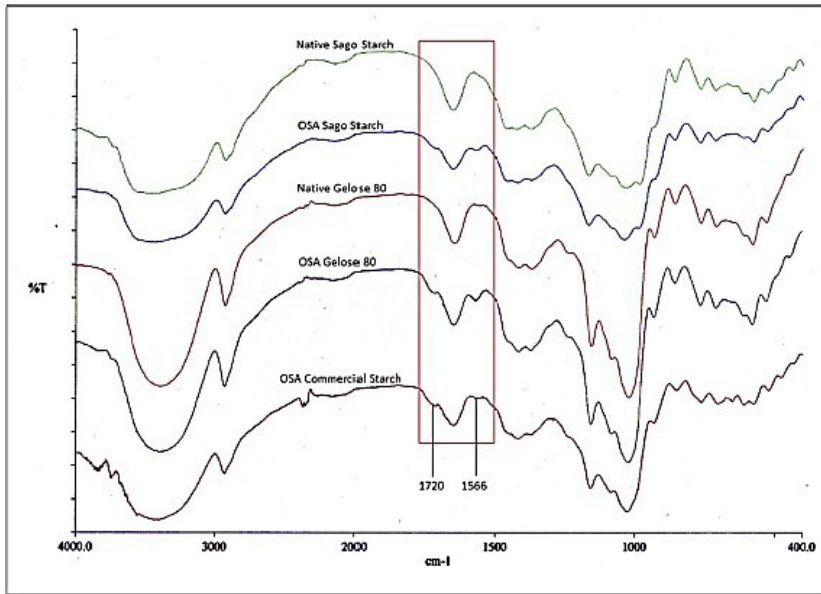
Mayoritas studi sebelumnya pada suksinilasi pati oleh OSA difokuskan pada jenis pati yang umum digunakan seperti pati jagung, ketela, dan umbi-umbian lainnya. Namun, penelitian tentang metode persiapan, perlakuan dan sifat fisikokimia pati sagu yang disuksinilasi masih langka dilakukan karena habitat sagu yang berbeda. Ketika pati sagu dimodifikasi dengan OSA, ikatan hidrogen dalam struktur utama pati sagu akan melemah dan pati akan mudah tergelatinisasi pada suhu yang lebih rendah. Retrogradasi akan mampu dihambat karena pembentukan struktur pasta pati juga dicegah oleh kehadiran gugus suksinil yang ruah dengan berat molekul yang besar. Karakter amfifilik dari pati sagu suksinilasi membuatnya mampu membentuk film yang kuat pada emulsi minyak dan air. Kondisi tersebut diperlukan untuk tetap mampu menghasilkan viskositas yang tidak terlalu tinggi dibandingkan pati alaminya (Abiddin dkk., 2015).

Penelitian Abiddin dkk. (2018) ini dilakukan dengan tujuan untuk menambahkan informasi pada perubahan sifat pati termodifikasi yang lebih luas pada metode modifikasi suksinilasi OSA. Setelah pati sagu suksinilasi yang optimum diperoleh dengan ukuran derajat substitusinya, pati suksinilasi dikarakterisasi dalam kandungan amilosa, sifat termal, tegangan permukaan, morfologi, dan ukuran partikel butiran pati yang dihasilkan. Sebagai tambahan lagi, penambahan kelompok hidrofobik ke dalam pati sagu hidrofilik alami memperluas penggunaan pati ini dalam aplikasi industri. Pati sagu OSA dapat digunakan sebagai pengemulsi dan penstabil yang efektif dalam produksi emulsi minyak dalam air dan sebaliknya (Abdollahzadeh dkk., 2008).

Pada hasil penelitian Abiddin dkk. (2018) berfokus pada perbandingan sifat fisikokimia pati alami dan pati yang disuksinilasi serta perbandingan untuk jenis patinya, yang berasal dari tiga jenis pati (pati gelose 80, pati-OA gelose 80, pati-OA komersial). Adapun penjelasan hasilnya sebagai berikut. Tingkat atau derajat substitusi (DS) 0,0120 diperoleh untuk pati

sagu OSA dan 0,0145 untuk OSA gelose 80 pati dan hasil tersebut sesuai dengan tingginya ketersediaan amilosa pati-OSA (OSA pati sagu: 25,27%; OSA gelose 80: 70,70%) yang memang lebih tinggi secara signifikan dibandingkan dengan pati asli (pati sagu: 30,18%; dan pati gelose 80: 78,47%). Lalu pada hasil spektroskopi FTIR menunjukkan dua puncak baru pada spektrum pati OSA pada 1720 cm^{-1} dan 1566 cm^{-1} yang menggambarkan munculnya gugus baru, yaitu C=O dan RCOO-, pada masing-masing sampel (Gambar 3.14). Kemudian, jika dibandingkan dengan pati alami, ukuran partikel dari kedua pati-OSA mengalami peningkatan secara signifikan, yaitu pati sagu-OSA=29,89 μm , dan pada pati gelose 80-OSA=20,37 μm karena perubahan struktural dengan penambahan asam suksinat yang ruah dan berat molekul besar.

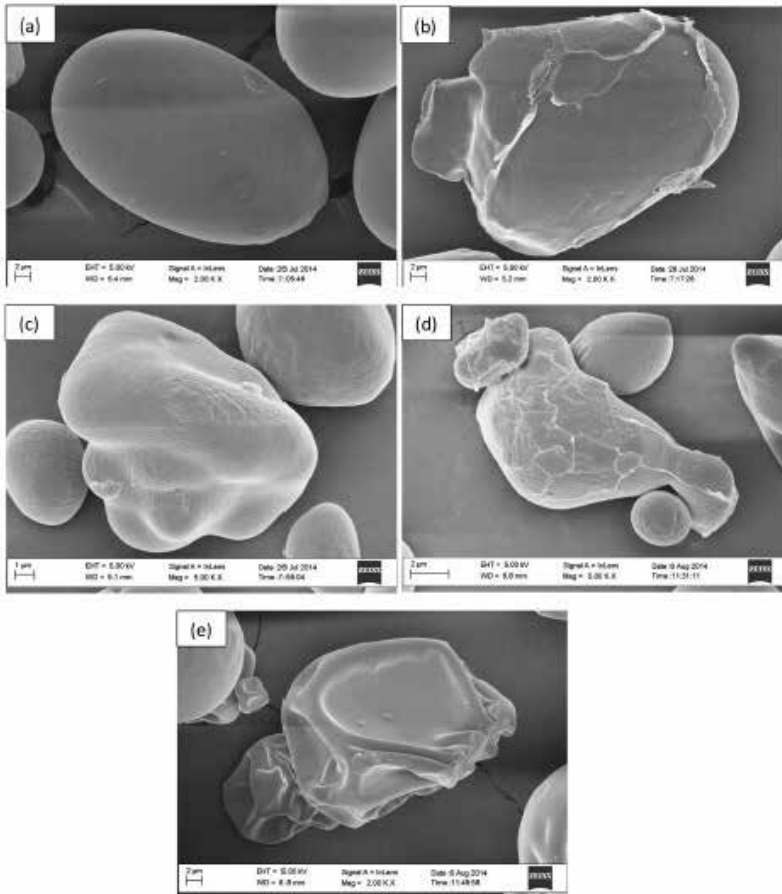
Tegangan permukaan untuk pati sagu-OSA ditemukan menjadi 58,40 mN/m, sedangkan pati gelose 80-OSA adalah 54,87 mN/m yang memang mengalami penurunan yang signifikan dibandingkan dengan pati alaminya. Suhu gelatinisasi dan entalpi untuk pati sagu-OSA dan pati gelose 80-OSA berkisar antara 67,56°C hingga 79,83°C dengan entalpi 10,25 J/g dan 65,69°C hingga 95,26°C dengan entalpi 7,45 J/g secara berturut-turut. Lalu untuk kenampakan morfologi granula pati menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM) dapat menunjukkan beberapa permukaan kasar dan beberapa perubahan bentuk pada pati-OSA (Gambar 3.15).



Gambar 3.14 Spektra inframerah pati alami dan pati-OSA

Sumber: Abiddin dkk., 2018

Untuk mengonfirmasi keberhasilan modifikasi (suksinilasi) pati sagu, sifat fisikokimia pati-OSA komersial digunakan sebagai pembanding, sehingga dari hasil tersebut dapat dikatakan pati sagu-OSA dikonfirmasi memiliki sifat yang lebih baik daripada pati alaminya. Peningkatan ukuran partikel pati sagu-OSA menunjukkan bahwa suksinilasi membuat pati membengkak yang kemungkinan mengalami peningkatan pula pada sifat kelarutannya. Perubahan morfologi pati sagu setelah dimodifikasi menunjukkan bahwa sebagian besar OSA berpengaruh pada permukaan pati sagu. Kadar amilosa berpengaruh pada derajat substitusi pati sagu. Pati-OSA memiliki aktifitas pada penurunan tegangan permukaan sistem emulsi.



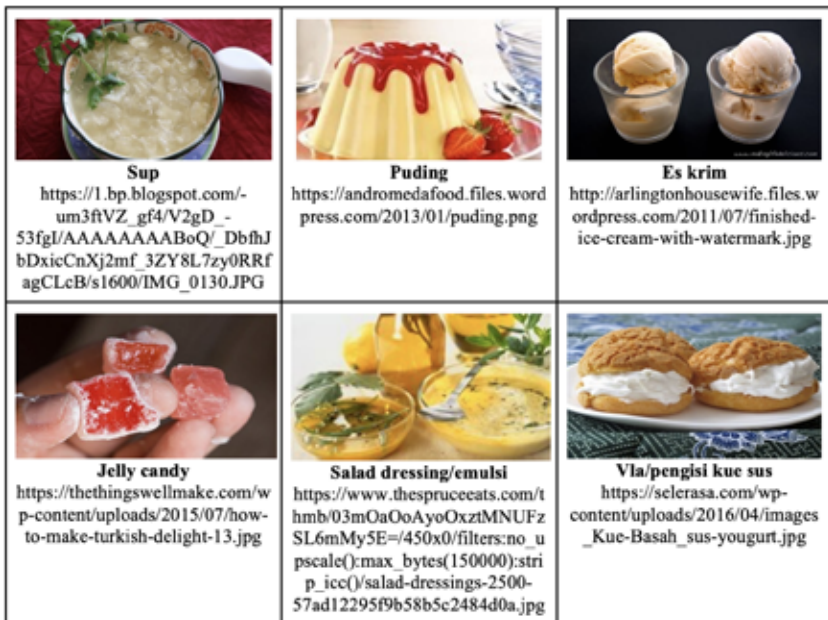
Gambar 3.15 Morfologi pati alami dan pati-OSA dengan SEM: (a) pati sagu alami dan (b) pati sagu-OSA pada perbesaran 2.000×, (c) pati gelose 80 alami dan (d) pati gelose 80-OSA pada perbesaran 5.000×, dan (e) pati-OSA komersial pada perbesaran 2000x.

Sumber: Abiddin dkk., 2018

Pati-OSA mengalami penurunan suhu gelatinisasi dan mencegah retrogradasi pati setelah modifikasi dengan adanya gugus karboksilat yang dikonfirmasi pada analisis FTIR pada panjang gelombang 1.566 cm^{-1} dan 1.720 cm^{-1} . Suksinilasi mampu menambahkan gugus hidrofobik dengan mempertahankan hidrofilisitas pati sagu yang menghasilkan biopolimer amfifilik. Hasil penelitian ini menunjukkan pati sagu-OSA yang dihasilkan

memiliki potensi untuk digunakan sebagai pengemulsi serta penstabil untuk emulsi minyak dalam air dan juga sebagai pengental yang memperluas penggunaan pati pada bidang pangan. Meskipun penelitian perlu dilanjutkan untuk mengevaluasi aktivitas emulsifikasi pati sagu OSA sebagai pembuktian lebih lanjut dari tujuan utama suksinilasi. Sebagai informasi, pada penelitian sebelumnya (Abiddin dkk., 2015) telah dilakukan penelitian tentang pati sagu dengan OSA dalam menentukan kondisi optimal untuk persiapan bahan melalui *response surface methodology* (RSM). Penelitian tersebut dapat dijadikan sebagai bahan rujukan untuk penelitian sejenis.

Adapun perlakuan substitusi yang dapat memodifikasi sifat pati agar tidak mudah tergelatinisasi, meningkatkan kejernihan produk pangan yang memerlukan sistem koloid, menurunkan potensi terbentuknya gel, meningkatkan pengikatan terhadap air, memperbaiki kekentalan, stabilitas pembekuan atau *thawing*, dan retrogradasi, menjadikan substitusi merupakan perlakuan untuk memproduksi produk-produk seperti pada Gambar 3.16.



Gambar 3.16 Beberapa contoh produk yang menggunakan modifikasi pati

3.3. METODE HIDROLISIS ASAM

3.3.1. Pengertian

Modifikasi pati secara kimiawi salah satunya ialah menggunakan asam untuk menghidrolisis pati. Asam yang digunakan untuk hidrolisis pati di antaranya adalah H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , dan H_3PO_4 . Proses hidrolisis ini biasanya menggunakan suhu di bawah suhu gelatinisasi pati ($40^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$), dengan jumlah padatan pati sekitar 36–40% (Gambar 3.17). Perubahan derajat hidrolisis merupakan fungsi dari waktu proses hidrolisis.

Metode modifikasi granula dan struktur pati dengan menggunakan asam telah lama dan banyak dilakukan (Ma dan Poby, 1987). Modifikasi ini secara umum bertujuan untuk memproduksi pati yang dapat larut dalam air atau biasa disebut dengan istilah *soluble starch*. Hidrolisis pati beras dengan menggunakan asam klorida (HCl) 4% dalam alkohol 70% pada suhu 80°C menghasilkan pati yang dapat larut di air hangat 50°C (Whistler dkk., 1997).

Penggunaan pati yang dihidrolisis dengan asam dalam bidang industri antara lain (1) sebagai premodifikasi pada produksi pati kationik dan amfoterik; (2) sebagai bahan pelapis pada benang *yarn* untuk melindungi dari proses *weaving*; (3) preparasi pada produksi permen karet; dan (4) untuk pembuatan kertas (Finch, 1989).

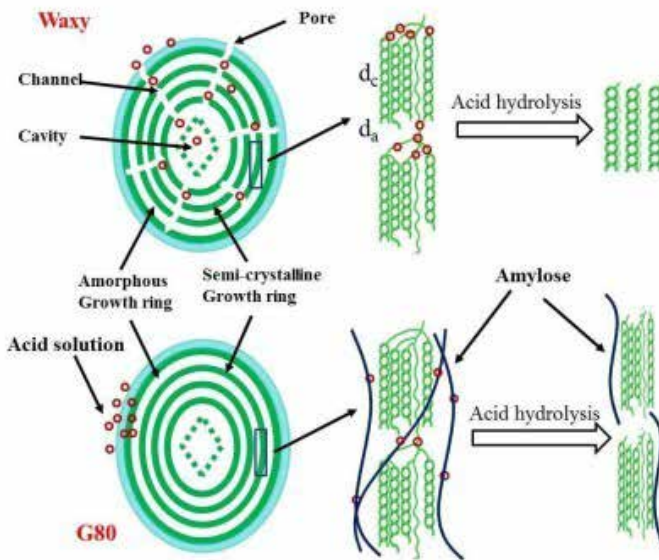


Gambar 3.17 Modifikasi pati dengan menggunakan asam

3.3.2. Mekanisme

Hidrolisis asam merupakan metode modifikasi yang digunakan dalam industri pati karena efektif untuk mengubah struktur bagian dalam dan sifat-sifat fungsional pati tanpa mengganggu morfologi granulanya (Wang dan Copeland, 2013). Hidrolisis asam pada pati terjadi dalam beberapa langkah (Gambar 3.18). *Pertama*, asam akan terpenetrasi ke dalam granula pati, tetapi asam ini memiliki preferensi untuk menyerang pada permukaan granula. Kemudian, asam mendegradasi daerah amorf yang lebih longgar di granula pati dan mendegradasi molekul pati (Qiao dkk., 2016). Hidrolisis pada bagian amorf dalam pati menghasilkan peningkatan kristalinitas pada pati karena proporsi bagian kristalin akan meningkat saat bagian amorf berkurang.

Porositas granula pati dapat memengaruhi pola penyerangan asam dan efektifitasnya. Jika porositas granula pati tinggi, asam akan masuk ke dalam granula dengan lebih cepat dan menyerang bagian amorf dengan arah dalam ke luar. Jika porositas pati rendah, penyerangan asam akan dimulai dari permukaan granula ke bagian dalam granula dengan laju yang lambat. Hal ini dibuktikan oleh penelitian dari Chen, dkk.(2017b) yang menunjukkan bahwa pati *waxy* yang memiliki porositas lebih tinggi dan saluran akses ke bagian dalam granula lebih banyak mengalami endokorosi, sedangkan pati G80 yang porositasnya lebih rendah mengalami eksokorosi. Selain itu, perbedaan dalam tingkat hidrolisis antarpati dipengaruhi oleh perbedaan ukuran granula, komposisi daerah amorf dan kristalin, serta komposisi pati (tingkat fosforilasi, kandungan amilosa, dan rantai amilosa kompleks lipid).



Gambar 3.18 Mekanisme penyerangan asam ke granula pati

Sumber: Chen dkk., 2017b

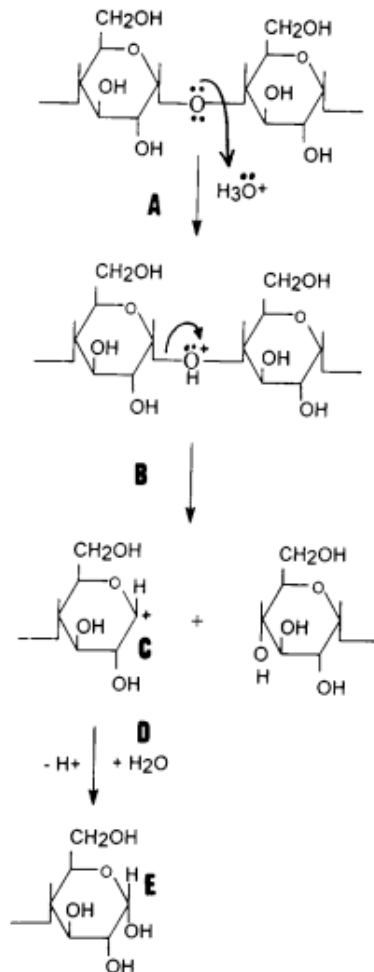
Hidrolisis asam dapat menyebabkan degradasi pada amilosa dan amilopektin yang dikonfirmasi dengan *size exclusion chromatography* (SEC) (Chen dkk., 2017b). Dibandingkan dengan hidrolisis menggunakan enzim α -amilase yang menunjukkan spesifitas untuk ikatan α -(1 $\rightarrow$ 4), hipotesis tentang pemotongan ikatan α -(1 $\rightarrow$ 6) pada titik percabangan oleh hidrolisis asam telah dilaporkan (Wang dkk., 2012; Wang dan Copeland, 2013).

Mekanisme Pemotongan Ikatan Glikosidik saat Hidrolisis Asam

Pada saat hidrolisis dengan asam, ion hidroksonium (H_3O^+) menyebabkan serangan elektrofilik pada atom O di ikatan α -(1 $\rightarrow$ 4) glikosidik. Selanjutnya, elektron dari salah satu ikatan antara karbon dan oksigen (C-O) berpindah ke atom oksigen. Senyawa intermediat karbokation merupakan asam Lewis, sehingga selanjutnya akan bereaksi dengan air. Air merupakan basa Lewis yang kemudian saat bereaksi dengan asam lewis akan menghasilkan regenerasi dari gugus hidroksil (Gambar 3.19).

Laju hidrolisis bagian kristalin pada granula pati lebih lambat karena dua hal (Whistler dkk., 1984). Hal yang pertama ialah rapat dan kompaknya

struktur dari rantai di bagian kristalin yang menyebabkan sulitnya penetrasi ion hidroksonium (H_3O^+). **Kedua**, hidrolisis asam pada ikatan glikosidik membutuhkan perubahan konformasi unit D-glukopiranosil dari *chair* menjadi *half chair*. Bagian kristalin menyebabkan imobilisasi dari konformasi tersebut sehingga transisi dari *chair* ke *half chair* tidak dimungkinkan.



Gambar 3.19 Mekanisme hidrolisis pati dengan asam

Sumber: Hoover, 2007

3.3.3. Perubahan Sifat yang Dihasilkan

Dibandingkan bentuk alaminya, pati yang dimodifikasi dengan asam memiliki sifat

- memiliki berat molekul yang lebih kecil;
- lebih mudah larut pada air panas selama pemasakan;
- memiliki kristalinitas yang lebih tinggi;
- memiliki nilai viskositas intrinsik yang lebih rendah;
- menurunkan viskositas *hot-paste*;
- meningkatkan kekuatan gel.

a. Berat Molekul

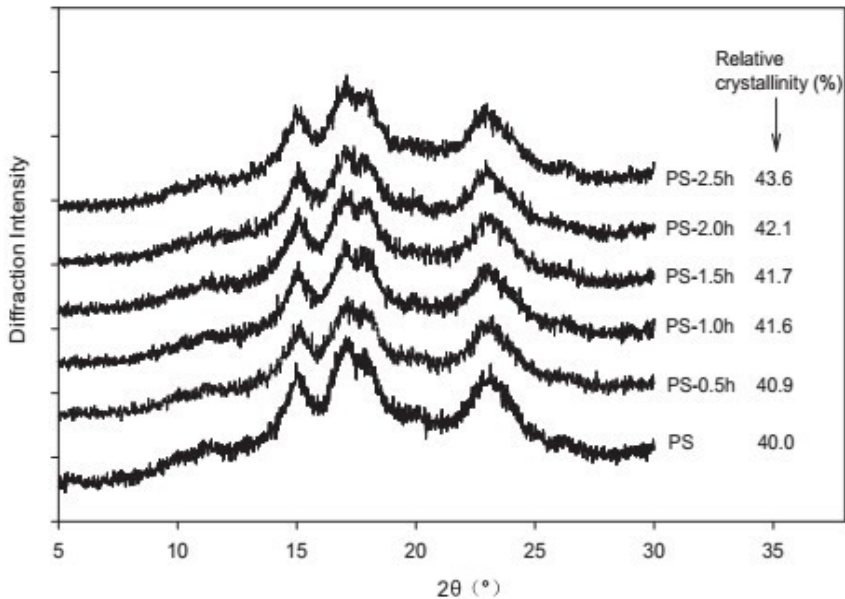
Mekanisme hidrolisis pati adalah dengan pemutusan ikatan glikosidik pada polimer amilosa dan amilopektin. Pemutusan ini akan berakibat terpecahnya polimer menjadi komponen-komponen oligomer yang memiliki berat molekul lebih kecil. Selain itu, pemutusan cabang pada amilopektin juga akan menghasilkan rantai lurus yang mengalami penurunan berat molekul karena hilangnya cabang. Penelitian oleh Ma dan Poby (1987) menunjukkan bahwa berat molekul dari pati maizena *waxy* mengalami penurunan dari 126.670 menjadi 4.750 setelah dihidrolisis dengan asam klorida. Sementara itu, berat molekul pati kacang polong yang dihidrolisis dengan asam klorida lebih rendah dari pada berat molekul pati aslinya.

b. Kristalinitas

Saat pati diberi perlakuan dengan hidrolisis asam, kristalinitas relatifnya meningkat seiring dengan lamanya waktu proses. Hal ini ditunjukkan dengan peningkatan *peak* XRD pada daerah 15–30° 2 θ . Beberapa hipotesis telah diajukan untuk menjelaskan fenomena ini. Hipotesis tersebut pada umumnya menjelaskan tentang rekristalisasi struktur amilosa menjadi bagian kristalin yang tahan terhadap asam setelah terjadi hidrolisis dan berkurangnya proporsi amorf dari pati tersebut (Robin dkk., 1974; Hsein-Chih dan Sarko 1978; Jane dan Robyt, 1984; Atichokudomchai dkk., 2004).

Hidrolisis asam tidak mengubah struktur kristalin pada granula pati kacang polong, tetapi meningkatkan kristalinitas dari pati tersebut (Zhang dkk., 2019). Dengan peningkatan waktu hidrolisis, kristalinitas relatif juga ikut naik. Kristalinitas pati polong adalah 40,0%, sedangkan pati polong

yang dihidrolisis dengan asam selama 2,5 jam kristalinitasnya 43,6% (Gambar 3.20)



Gambar 3.20 Kurva XRD pati kacang polong alami dan yang telah dimodifikasi dengan asam klorida 2%

Sumber: Zhang dkk., 2019

c. Kelarutan

Pati yang telah dimodifikasi dengan asam memiliki kelarutan yang lebih tinggi dalam air hangat. Hidrolisis dengan asam menyerang bagian amorf pada molekul pati, terutama pada bagian amilosa (Atichokudom-chai dkk., 2001). Degradasi amilosa menyebabkan rantainya menjadi pendek dan larut dalam air. Hidrolisis rantai glikosidik menyebabkan terbentuknya oligomer yang memiliki gugus hidroksil lebih banyak daripada pati. Gugus hidroksil ini menyebabkan pati lebih mudah larut.

Hidrolisis pati beras dengan menggunakan asam klorida (HCl) 4% dalam alkohol 70% pada suhu 80°C menghasilkan pati yang dapat larut di air hangat 50°C (Whistler dkk., 1997). Contoh lainnya adalah penelitian oleh Thys dkk. (2013) yang membuktikan bahwa pati *pinhao* dan jagung

yang dihidrolisis dengan asam memiliki kelarutan lebih tinggi dibanding pati aslinya.

d. Sifat Gelatinisasi

Swelling power dari granula pati yang dimodifikasi dengan asam pada umumnya lebih rendah daripada pati asli. Hal ini disebabkan oleh struktur amilopektin yang sudah mengalami disintegrasi sehingga tidak dapat lagi memerangkap air yang menyebabkan granula tidak dapat membengkak dengan baik (Wang dan Copeland, 2012).

Hidrolisis dengan asam juga dapat memengaruhi karakteristik gelatinisasi pada pati. Pada hasil analisis dengan DSC, *peak* transisi endotermik utama dari pati yang dihidrolisis dengan asam mengalami perubahan ke suhu yang lebih tinggi apabila dibandingkan dengan pati aslinya (Amaya-Llano dkk., 2011; Campanha dan Franco, 2011; Espinosa-Solis dkk., 2011; Miao dkk., 2011; Abdorreza dkk., 2012).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai T_p pada pati yang dihidrolisis dengan asam menurun (Cordoba dkk., 2013). Perubahan tersebut disebabkan oleh kenaikan jumlah bagian kristalin yang tidak dapat memerangkap air dan sulit mengembang. Penyebab lainnya adalah akibat hidrolisis bagian amorf yang menyebabkan penurunan stabilitas granula pati yang menyebabkan pati tidak mengalami pembengkakan atau *swelling* dengan baik (Donovan dan Mapes, 1980).

e. Sifat Pemastaan

Hidrolisis pati dengan asam menyebabkan perubahan pada sifat pemastaan granula pati, menghasilkan penurunan *peak* viskositas akhir, *breakdown*, dan *setback* (Singh dkk., 2009; Amaya-Llano dkk., 2011; Ozturk dkk., 2011; Polesi dan Sarmento, 2011; Wang dkk., 2012). Suhu pemastaan dari pati yang dihidrolisis dengan asam mengalami penurunan pada pati sorgum (Singh dkk., 2009), pati jagung, dan pati jicama (Amaya-Llano dkk., 2011).

Hasil dari profil pemastaan dengan *rapid visco analyzer* (RVA), pati kacang polong yang dihidrolisis dengan asam mengalami penurunan nilai PV, TV, FV, BV, SV dan PT apabila dibandingkan dengan pati aslinya. Penurunan suhu pemastaan dan *peak* viskositas disebabkan oleh hidrolisis bagian amorf dan produksi dekstrin yang memiliki berat molekul lebih

kecil (Singh dkk., 2009; Polesi dan Sarmento, 2011). Dekstrin dengan berat molekul yang lebih kecil lebih larut dalam air dibandingkan mengalami pembengkakan selama pemanasan sehingga gaya gesek antargranula rendah yang menyebabkan rendahnya viskositas (Wang dkk., 2012).

f. Kekuatan Gel

Meningkatnya kekuatan gel dari pati yang dihidrolisis dengan asam diakibatkan oleh hilangnya efek negatif dari struktur bercabang amilopektin terhadap pembentukan gel. Sebab, asam lebih menyerang ke bagian amorf. Molekul hasil hidrolisis yang berupa amilosa dan oligomer akan berada di antara amilopektin, yang akan membentuk ikatan hidrogen saat pati dikeringkan sehingga meningkatkan kekuatan matriks polimer (Zhang dkk., 2019).

3.3.4. Aplikasi pati hidrolisis asam di bidang pangan

Pati yang dimodifikasi dengan asam memiliki sifat yang berbeda dari pati aslinya, yaitu lebih mudah larut dalam air hangat, viskositasnya lebih rendah, viskositas pasta lebih rendah, kekuatan gel yang lebih tinggi, dan kemampuan membentuk film yang lebih tinggi. Pati hidrolisis asam banyak digunakan di industri pangan. Aplikasi pati hidrolisis dalam bidang pangan antara lain adalah: (i) sebagai agen *gelling* pada produksi permen karet (Gambar 3.21) dan roti *loaf* keju (Finch, 1989); (ii) sebagai pengganti lemak (*fat replacer*) pada produk mentega rendah lemak, margarin, mayones rendah lemak dan es krim rendah lemak (Sajilata dan Singhal, 2005); dan (iii) sebagai bahan baku pembuatan *edible film* (Shah dkk., 2016b).



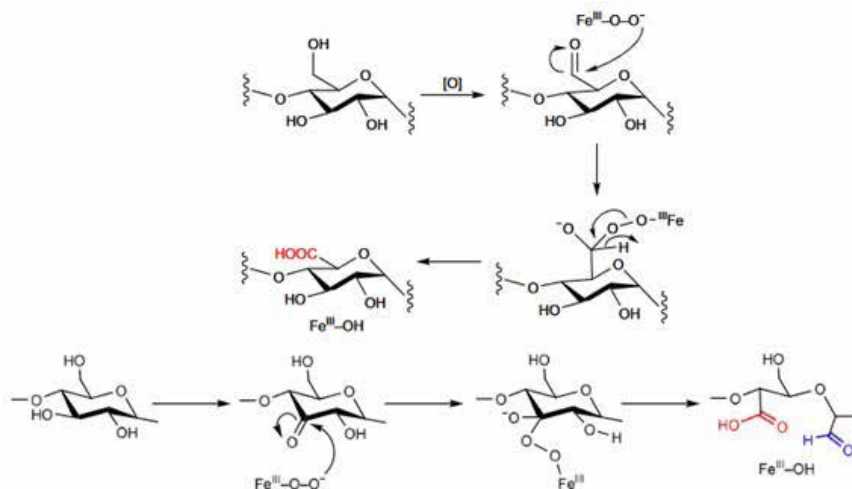
Gambar 3.21 Foto produk permen karet

Sumber: Yudi, 2017

3.4. METODE OKSIDASI

3.4.1. Pengertian

Oksidasi pati merupakan metode modifikasi pati menggunakan oksidator. Oksidator dapat menyerang bagian atom C6, C2 dan C3 dari unit D-glukopiranosil sehingga terjadi proses substitusi (Gambar 3.22). Substitusi oleh oksidator akan menyebabkan struktur awal menjadi tereliminasi dan berubah. Perubahan yang terbentuk pada proses ini bergantung pada reaksi yang terjadi antara oksidator dan rantai karbon pada pati (Salmi dkk., 2016).



Gambar 3.22 Posisi rantai karbon C6 (a) C2 dan C3 (b) dioksidasi dengan radikal Fe

Sumber: Salmi dkk., 2016

Oksidator yang biasa digunakan dalam modifikasi pati ialah natrium hipoklorit, hidrogen peroksida, dan ozon. Perubahan yang terjadi selama reaksi dengan oksidator memberikan perubahan yang berbeda. Selain itu, rantai karbon yang diserang juga menentukan posisi substitusi yang terjadi. Gugus samping yang disubstitusikan selama proses modifikasi memengaruhi sifat pati yang dihasilkan (Amrinola, 2015).

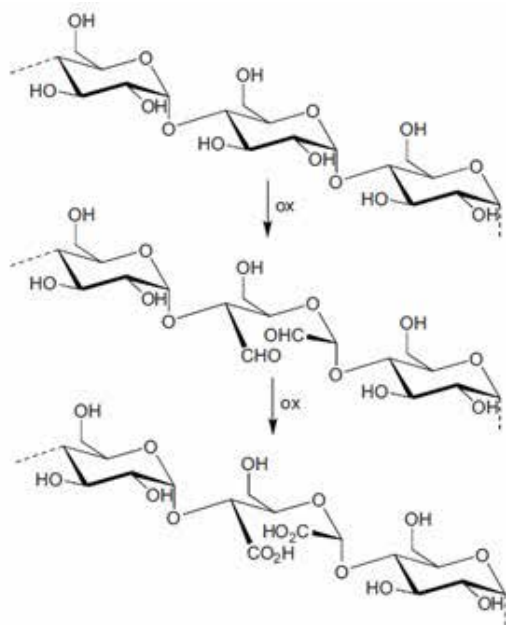
Proses oksidasi yang berlangsung mengakibatkan perubahan karakteristik sifat fisik, kimia, maupun fungsional pada pati. Perubahan karakteristik pati dapat menjadi parameter dihentikannya reaksi oksidasi. Salah satu perubahan sifat yang dapat digunakan sebagai parameter ialah viskositas. Perubahan viskositas pati terjadi akibat substitusi gugus karbonil maupun karboksil pada pati. Penghentian reaksi juga mempertimbangkan tujuan dilakukannya modifikasi sehingga batas maksimum reaksi dapat ditentukan, tetapi tidak dapat dipastikan secara umum.

3.4.2. Mekanisme

a. Mekanisme Umum

Proses oksidasi diawali dengan penyerangan rantai karbon C6, C2 dan C3 oleh oksidator. Penyerangan ini menyebabkan ikatan antarkarbon melemah sehingga terjadi penyisipan gugus karbonil dan karboksil. Penyisipan kedua gugus mengakibatkan rantai karbon penyusunnya terputus. Sisi yang terputus kemudian akan berikatan dengan oksidator sebagai gugus samping yang baru. Kondisi ini mengubah struktur dan memengaruhi sifat fisikokimia, termal maupun sifat pasta dari pati yang asli (El-Sheikh dkk., 2010).

Rantai karbon yang diserang oleh oksidator dapat diawali pada ketiga posisi tersebut dan belum ada penjelasan tentang karbon nomor berapa yang akan diserang terlebih dahulu. Salah satu contoh mekanisme reaksi oksidasi pati dapat dilihat pada Gambar 3.23.



Gambar 3.23 Mekanisme reaksi oksidasi pati

Sumber: Moad, 2011

Pada reaksi tersebut, oksidator menyerang atom C nomor 2 dan 3 terlebih dahulu. Selanjutnya, ikatan antara atom karbon C2 dan C3 menjadi lemah dan putus. Kemudian atom C bereaksi dengan oksigen yang ada di

lingkungan membentuk karbonil dan karboksil. Proses oksidasi yang terjadi dapat mengurangi berat molekul pati disebabkan oleh pemutusan rantai karbon pada struktur awal pati (Moad, 2011).

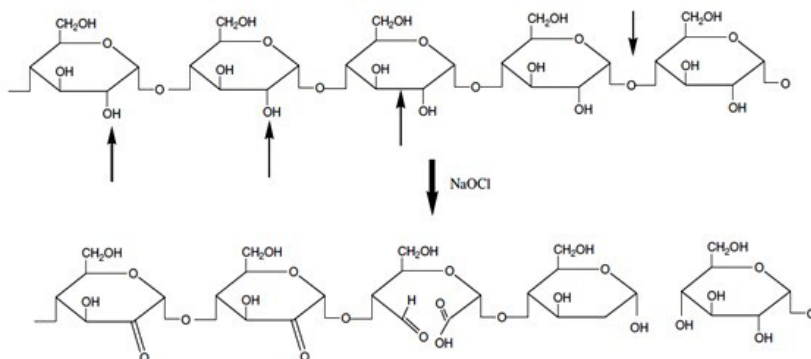
b. Mekanisme Berdasarkan Jenis Oksidator

Reaksi oksidasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu kondisi oksidasi, jenis oksidator, konsentrasi oksidator, pH, suhu, dan waktu reaksi. Faktor yang memengaruhi akan membedakan mekanisme reaksi yang terjadi. Jenis oksidator yang digunakan memiliki peran utama dalam mekanisme oksidasi yang terjadi. Perbedaan jenis oksidator akan menghasilkan mekanisme reaksi yang berbeda. Buku ini membahas tentang mekanisme oksidasi pada beberapa jenis oksidator. Berikut ini mekanisme oksidasi berdasarkan tiga jenis oksidator, yaitu natrium hipoklorit, hidrogen peroksida, dan ozon.

1. Natrium Hipoklorit

Natrium hipoklorit banyak digunakan sebagai oksidator dalam modifikasi pati secara komersial. Penggunaan natrium hipoklorit berhubungan dengan ketersediaannya yang mudah didapat dan kemampuannya yang baik dalam memengaruhi sifat pati (Vanier dkk., 2017). Mekanisme yang terjadi pada oksidasi menggunakan oksidator ini diawali dengan pelemahan ikatan pada atom C2 dan C3 oleh natrium hipoklorit. Ikatan C2 dan C3 terputus disubstitusi oleh oksigen yang berasal dari natrium hipoklorit sehingga membentuk gugus karbonil dan karboksil. Proses ini berdampak pada lemahnya ikatan pada atom C1 sehingga menginisiasi depolimerisasi pati melalui eliminasi beta (Vanier dkk., 2017). Mekanisme oksidasi pati oleh natrium hipoklorit dapat dilihat pada Gambar 3.24.

Oksidasi menggunakan natrium hipoklorit dipengaruhi oleh pH, suhu reaksi, waktu reaksi, konsentrasi, serta struktur asli pati dan sumbernya. Kondisi oksidasi dengan natrium hipoklorit pada beberapa sumber pati dapat dilihat pada Tabel 3.6. Kondisi oksidasi yang diaplikasikan selama proses akan memengaruhi hasil modifikasi pati. Setiap sumber pati memiliki kondisi optimum sendiri untuk menghasilkan pati yang sesuai sehingga dibutuhkan banyak penelitian untuk dapat menggali potensi pati dari berbagai sumber.



Gambar 3.24 Mekanisme oksidasi pati oleh natrium hipoklorit

Sumber: Vanier dkk., 2017

Tabel 3.6 Kondisi oksidasi dengan natrium hipoklorit pada beberapa sumber pati

Sumber Pati	Konsentrasi Oksidator (%)	Waktu Reaksi (menit)	pH	Suhu Reaksi (oC)
Pisang	1,0	30-240	7,5-11,5	35
Barley	1,5-3,0	50	9,5	35
Sukun	6,0	300	9,0-9,5	Td
Singkong	3,0	30-300	10	30
Jagung	0,06-2,0	30	9,0-10,0	35
Mocaf	0,16-1,84	50	2,5-7,9	20-45
Kentang	0-0,5	480	8,5	30
Gandum	0,170	1440	10	37

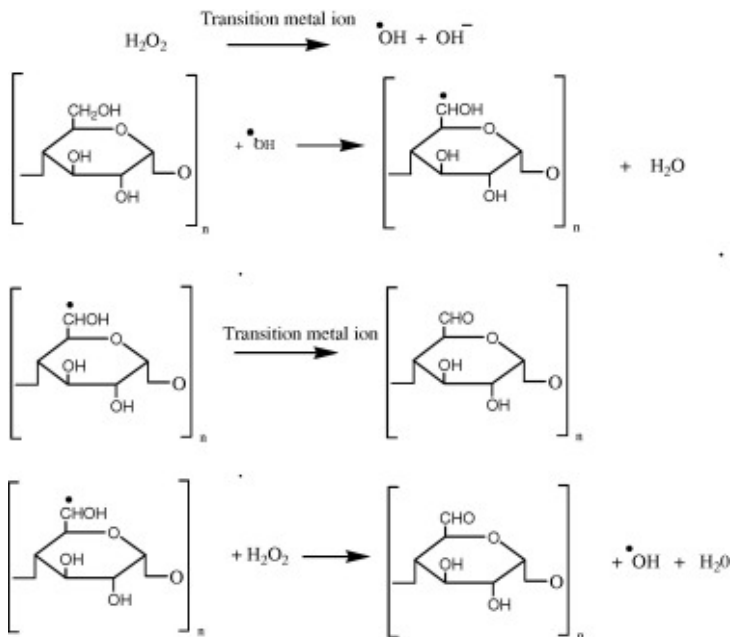
Td: tidak terdeteksi

Sumber: Vanier dkk., 2017

2. Hidrogen Peroksida

Hidrogen peroksida belum banyak digunakan dalam modifikasi pati secara komersial. Namun, pada beberapa penelitian hidrogen peroksida digunakan sebagai oksidator yang dapat digunakan sebab hasil reaksi dengan oksidator ini tidak menghasilkan produk samping yang berbahaya dan juga mudah mengalami dekomposisi dalam oksigen dan air. Selain itu, hidrogen peroksida juga memberikan pengaruh yang sedikit terhadap lingkungan (Sangseethong dkk., 2010).

Mekanisme oksidasi dengan hidrogen peroksida diduga terjadi melalui reaksi rantai radikal. Reaksi ini terjadi dengan bantuan katalis metal yang mempercepat perubahan hidrogen peroksida menjadi senyawa radikal ($\cdot\text{OH}$). Jumlah radikal yang semakin banyak akan berikatan dengan pati melalui gugus hidrogen yang terdapat pada C6. Ikatan yang terjadi antara radikal hidrogen dan C6 pada struktur pati membentuk gugus karbonil, menghasilkan senyawa radikal dan air. Gugus karboksil yang terbentuk karena reaksi ini hanya sedikit dibanding dengan gugus karbonilnya (Sangseethong dkk., 2010). Adapun mekanisme reaksi oksidasi dengan hidrogen peroksida dapat dilihat pada Gambar 3.25.



Gambar 3.25 Mekanisme reaksi oksidasi dengan hidrogen peroksida

Sumber: Vanier dkk., 2017

Perbedaan pada proses oksidasi dengan hidrogen peroksida ialah penggunaan katalis metal yang dibutuhkan selama proses reaksi. Kondisi optimum agar menghasilkan pati yang termodifikasi dengan baik membutuhkan kondisi tertentu. Kondisi ini dipengaruhi oleh sumber pati, katalis yang digunakan, konsentrasi oksidator, waktu reaksi, pH, dan suhu.

Kondisi oksidasi dengan hidrogen peroksida pada beberapa sumber pati dapat dilihat pada Tabel 3.7.

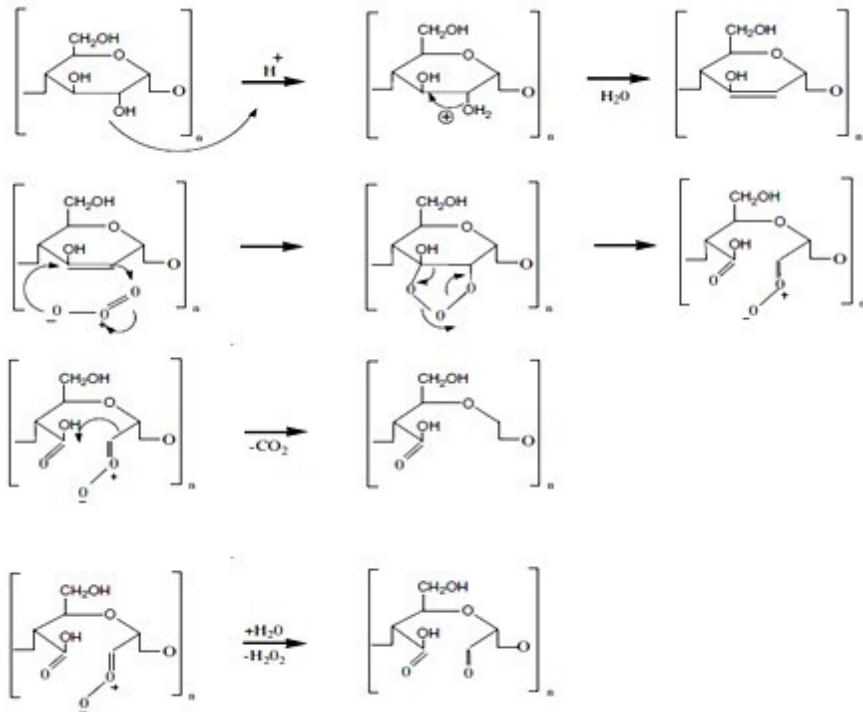
Tabel 3.7. Kondisi oksidasi dengan hidrogen peroksida pada beberapa sumber pati

Sumber Pati	Katalis	Konsentrasi Oksidator (%)	Waktu Reaksi (menit)	pH	Suhu Reaksi (°C)	Referensi
Singkong	CuSO ₄	3,0	30–300	10,0	30	Sangseethong dkk., 2010
Kentang	Cu	2,0	1.440	Asam (nd)	40	Pietrzyk dkk., 2012
Beras	UV	0,4	240	Td	60	El-sheikh dkk., 2010

Td: tidak terdeteksi

3. Ozon

Mekanisme oksidasi dengan menggunakan ozon dapat melalui tiga cara, yaitu 1) hidrogen abstraksi, 2) transfer elektron, dan 3) penambahan radikal O³. Ketiga mekanisme ini dapat dilihat pada Gambar 3.26.



Gambar 3.26 Mekanisme oksidasi dengan ozon melalui 3 metode 1) hidrogen abstraksi, 2) penambahan radikal O₃, dan 3) transfer elektron

Sumber: Vanier dkk., 2017

Selama proses ozonasi, oksidasi dapat terjadi secara langsung (kondisi asam) maupun tidak langsung (kondisi alkali) antara substrat dan molekul ozon. Pada media asam, proses ini berlangsung lambat, sedangkan pada kondisi alkali ozon akan mengalami dekomposisi yang selanjutnya menghasilkan radikal bebas. Ozon yang digunakan dapat berupa fase gas dan fase cair. Oksidasi ozon berbeda jika dibandingkan dengan proses oksidasi pada umumnya karena dalam proses oksidasi ozon dihasilkan lebih banyak gugus karbonil daripada gugus karboksil (Satmalawati dkk., 2020). Adapun kondisi oksidasi yang sesuai dengan metode oksidasi menggunakan ozon dapat dilihat pada Tabel 3.8.

Tabel 3.8. Kondisi oksidasi untuk ozon pada beberapa sumber pati

Sumber Pati	Fase	Metode	Referensi
Jagung	Gas	Waktu reaksi 1–10 menit, rotasi 150 rpm, kondisi pH dan suhu reaksi tidak dijelaskan	Chan dkk., 2011
Singkong	Cair	pH 3,5–9,5, waktu reaksi 60 menit, suhu 25°C, distirer secara konstan, konsentrasi 13 mg/l	Klein dkk., 2014
Keladi	Gas	Waktu reaksi 5-15 menit, rotasi 150 rpm, pH dan suhu reaksi tidak dijelaskan	Oladebeye dkk., 2013
Gandum	Cair	Waktu reaksi, 15-60 menit, konsentrasi ozon 0,00042%, suhu reaksi 5°C, pH tidak dijelaskan	Catal dan Ibanoglu, 2014
Gandum	Gas	Waktu reaksi 30 menit, laju kecepatan 2,5 l/menit, konsentrasi ozon 1.500 mg/kg, suhu reaksi dan pH tidak dijelaskan	Sandhu dkk. 2012

3.4.3. Perubahan Sifat yang Dihasilkan

a. *Swelling Power* dan Kelarutan

Secara umum, oksidasi dapat menurunkan *swelling power* pada pati. Oksidasi dapat menyebabkan ikatan α -glikosidik terputus sehingga memperpendek struktur pati yang terdiri atas amilopektin dan amilosa. Amilopektin bertanggung jawab dalam penyerapan air, apabila struktur amilopektin berubah menjadi lebih pendek maka akan menyebabkan penurunan kemampuan menyerap air. Fenomena ini yang menyebabkan terbentuknya pori-pori sehingga air yang masuk kedalam sela-sela pati tidak dapat ditahan secara kuat. Tidak tertahannya air di dalam pati membuat pati tidak dapat mengembang dengan sempurna maka kemampuan *swelling power* menurun (Wang dan Wang, 2003). Kelarutan pati yang dimodifikasi secara oksidasi meningkat disebabkan struktur pati yang semakin pendek. Hal ini menyebabkan ikatan antara penyusun pati tidak kuat sehingga ketika fase pelarut masuk ke bagian dalam pati, komponen di dalamnya akan ikut luruh dan larut. Menurut Halal dkk. (2015), gugus karboksil pada pati teroksidasi dapat meningkatkan sifat hidrofilik disebabkan oleh tiga hal, yaitu akses air pada daerah amorf, terganggunya struktur bagian dalam pati, dan pecahnya ikatan intramolekuler hidrogen.

b. Gelatinisasi

Oksidasi dapat menurunkan suhu gelatinisasi pada pati. perubahan suhu dan entalpi gelatinisasi bergantung pada derajat kristalinitas dari fraksi amilopektin, panjang rantai amilopektin, dan kandungan amilosa. Umumnya

degradasi pada bagian struktur kristalin mengindikasikan pelemahan granula pati dan itu yang terjadi pada proses oksidasi. Selama proses gelatinisasi struktur kristalin akan terganggu dan membuat ikatan hidrogen menjadi relaksasi sehingga terjadi interaksi antara molekul air dan gugus hidroksil pada pati. Interaksi ini akan meningkat sejalan dengan peningkatan ukuran granula yang menyebabkan pecahnya granula dan kelarutan sebagian pada pati (Hoover, 2001).

Proses gelatinisasi yang terjadi dapat dipercepat dengan pemecahan granula. Semakin mudah granula pati pecah, semakin cepat terjadinya gelatinisasi. Semakin cepat gelatinisasi terjadi, suhu yang dibutuhkan untuk mencapai titik gelatinisasi semakin rendah. Oleh sebab itu, oksidasi pati dapat menyebabkan kebutuhan energi dan suhu gelatinisasi menurun (Halal dkk., 2015).

c. Sifat Pasta

Oksidasi pati juga mengubah sifat pasta dari pati tersebut. Pati teroksidasi cenderung memiliki sifat pasta yang menurun dibandingkan dengan pati aslinya. Penurunan sifat pasta ini ditandai dengan penurunan puncak dan final viskositas dari pati. Kondisi ini terjadi apabila struktur granula dan molekul pati melemah. Selain itu, kondisi tersebut juga disebabkan oleh meningkatnya gugus karbonil dan karboksil akibat dari depolimerisasi polimer karbohidrat. Struktur granula dan molekul yang lemah menginisiasi terjadi *breakdown* viskositas lebih awal. Gugus karboksil bermuatan negatif pada pati teroksidasi menyebabkan struktur menjadi lemah dan mudah pecah (Uzun dkk., 2014). Namun, hasil penelitian ini belum dapat disimpulkan secara umum sebab setiap pati memiliki karakteristik tersendiri. Dengan demikian, apabila diberikan perlakuan yang sama, belum tentu dihasilkan produk yang sama dilihat dari sifat pasta pati.

d. Retrogradasi

Sifat retrogradasi pada pati teroksidasi masih dalam evaluasi. Hasil penelitian yang dilakukan terkait sifat ini masih sangat beragam dan perlu pendalaman lebih lanjut. Namun, penelitian dengan menggunakan pemanasan dan pendinginan yang berulang menunjukkan adanya disorder pada struktur kristalin. Akan tetapi, belum dapat disimpulkan secara pasti sifat retrogradasinya (Adebawale dan Lawal, 2003).

Kemampuan sineresis pada pati teroksidasi cenderung lemah. Hal ini disebabkan interaksi antara struktur amilosa dan amilopektin yang terdispersi dengan molekul air. Lapisan amilosa dan amilopektin yang terdapat di permukaan mampu menghambat keluarnya air dari dalam pati sehingga fenomena sineresis menjadi rendah. Sineresis yang rendah menunjukkan terjadinya retrogradasi yang lambat karena interaksi yang kuat antara struktur amilosa dan amilopektin dengan air.

3.4.4. Aplikasi Pati Teroksidasi di Bidang Pangan

Aplikasi pati termodifikasi sangat luas di berbagai bidang. Pati teroksidasi merupakan salah satu produk modifikasi yang banyak digunakan dalam bidang pangan untuk menghasilkan produk seperti puding, krim puding, *whipped cream*, dan campuran bubuk adonan. Adapun produk-produk yang dihasilkan dari aplikasi pati teroksidasi dapat dilihat pada Gambar 3.27 (Pietrzyk dkk., 2012). Pati teroksidasi memiliki karakteristik yang unik, yaitu transparan, kedap, dan stabil dalam kondisi asam. Penelitian Hu dkk. (2009) menunjukkan bahwa pati kentang yang dioksidasi menunjukkan kualitas film yang dihasilkan memiliki sifat *anti-crosslinking* yang mampu mencegah pencemaran formaldehid pada makanan dibandingkan dengan film yang berbahan gelatin. Selain itu, film yang dihasilkan oleh pati teroksidasi memiliki sifat *tensile strength* yang tinggi. Aplikasi pati teroksidasi sebagai bahan baku pembuatan film *biodegradable* sebagai bahan *packaging* sudah banyak dilakukan.



Gambar 3.27 Aplikasi pati teroksidasi pada beberapa produk

Sumber: Pietrzyk dkk., 2012

DAFTAR PUSTAKA

- Abdollahzadeh, E., Mehranian, M., dan Vahabzadeh, F. 2008. "Empirical Modeling of Starch Ester Synthesis from Octenylsuccinic Anhydride". *Starch/Stärke*, 60 (8): 398–407.
- Abdorreza, M. N., Robal, M., Cheng, L. H., Tajul, A. Y., dan Karim, A. A. 2012 "Physicochemical, thermal, and Rheological Properties of Acid-Hydrolyzed Sago (*Metroxylon sagu*) Starch". *LWT - Food Science and Technology*, 46 (1) : 135–141.
- Abiddin, N.Z., Yusoff, A., dan Ahmad, N. 2015. "Optimisation of Reaction Conditions of Octenyl Succinic Anhydride (OSA) Modified Sago Starch Using Response Surface Methodology (RSM)". *International Food Research Journal*, 22 (3): 930–935.
- Abiddin, N.Z., Yusoff, A., dan Ahmad, N. 2018. "Effect of Octenylsuccinylation on Physicochemical, Thermal, Morphological and Stability of Octenyl Succinic Anhydride (OSA) Modified Sago Starch". *Food Hydrocolloids*, 75 (2018): 138–146.
- Adebowale, K.O. dan Lawal, O. 2003. "Functional Properties and Retrogradation Behavior of Native and Chemically Modified Starch

- of Mucuna Bean (*Mucuna pruriens*)". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83: 1541–1546.
- Adebowale, K.O., Olu-Owolabi, B.I., Olawumi, E.K., dan Lawal, O.S. 2005. "Functional Properties of Native, Physically and Chemically Modified Breadfruit (*Artocarpus artilis*) Starch". *Industrial Crops and Products*, 21: 343–351.
- Amaya-Llano, S.L., Martinez-Bustos, F., Alegria, A.L.M., dan Zazueta-Morales, J.J. 2011. "Comparative Studies on Some Physico-chemical, Thermal, Morphological, and Pasting Properties of Acid-thinned Jicama and Maize Starches". *Food and Bioprocess Technology*, Springer-Verlag, 4(1):48–60.
- Amrinola, W. 2015. "Pati Alami vs Pati Termodifikasi". *foodtech.binus.ac.id*. Diakses pada tanggal 18 April 2019.
- Atichokudom-chai, N., Shobsngob, S., Chinachopi, P., dan Varavinit, S. 2001. "A Study of Some Physicochemical Properties of High-Crystalline Tapioca Starch". *Starch*, 53 (11) : 577-581.
- Atichokudom-chai, N., Varavinit, S. dan Chinachoti, P. 2004. "A Study of Ordered Structure in Acid-modified Tapioca Starch by ¹³C CP/MAS solid-state NMR", *Carbohydrate Polymer*, 58: 383–389.
- Babić, J., Šubarić, G., Ačkar, Đ., Kopjar, M., dan Tiban, N.N. 2009. "Acetylation and characterisation of corn starch". *Journal of Food Science and Technology*, 46(5): 423–426.
- Bello-Perez, L.A., Agama-Acevedo, E., Zamudio-Flores, P.B., Mendez-Montealvo, G., dan Rodriguez-Ambriz, S.L. 2010. "Effect of Low and High Acetylation Degree in the Morphological, Physicochemical and Structural Characteristics of Barley Starch". *Food Science and Technology*, 43 : 1434–1440.
- Bhandari, P.N. dan Singhal, R.S. 2002. "Studies on the Optimisation of Preparation of Succinate Derivatives from Corn and Amaranth Starches". *Carbohydrate Polymer*, 47(3): 277–283.
- Campanha, R. . dan Franco, C.M.L. 2011. "Gelatinization Properties of Native Starches and Their *Näegeli dextrins*". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106(3): 799–804.

- Catal, H. dan S. Ibanoglu. 2014. "Effect of Aqueous Ozonation on the Pasting, Flow, and Gelatinization Properties of Wheat Starch." *LWT-Food Science Technology*, 59: 577–582.
- Chan, H.T., Leh, C.P., Bhat, R., Senan, C., Williams, P.A., dan Karim, A.A. 2011. "Molecular Structure, Rheological and Thermal Characteristics of Ozone-oxidized Starch". *Food Chemistry*, 126: 1019–1024.
- Chang, P.R., Quian, D., Anderson, D.P., dan Ma, X. 2012. "Preparation and Properties of the Succinic Ester of Porous Starch". *Carbohydrate Polymer*, 88 (2): 604–608.
- Chávez-Murillo, C.E., Wang, Y.J., dan Bello-Perez, L.A. 2008. "Morphological, Physicochemical and Structural Characteristics of Oxidized Barley and Corn Starches". *Starch/Stärke*, 60: 634–645.
- Chen, B., Dang, L., Zhang, X., Fang, W., Hou, M., Liu, T., dan Wang, Z. 2017a. "Physicochemical Properties and Micro-Structural Characteristics in Starch from Kudzu Root as Affected by Cross-Linking". *Food Chemistry*, 219: 93–101.
- Chen, P., Xie, F., Zhao, L., Qiao, Q., Liu, X. 2017b. "Effect of Acid Hydrolysis on the Multi-scale Structure Change of starch with different amylose content". *Food Hydrocolloids*, 69: 359–368.
- Choi, S. G., dan Kerr, W. L. 2003. "Water Mobility and Textural Properties of Native and Hydroxypropylated Wheat Starch Gels". *Carbohydrate Polymers*, 51(1): 1–8.
- Chun, J., Lim, S.T., Takeda, Y., dan Shoki, M. 1997. "Properties of High Crystalline Rice Amylo Dextrins Prepared in Acid Alcohol Media as Fat Replacer". *Cereal Foods World*, 42(10): 813–819.
- Cordoba, L.P., Ribeiro, L.S., Colman, T.A.D., Oliveira, C.S., Andrade, M.M.P., Costa, F.J.O.G., dan Schnitzler, E. 2013. "Effect of Hydrochloric Acid in Different Concentrations and Temperatures up to Some Properties of Organic Cassava Starch". *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, 2: 6–11.
- Cui, S.W. 2005. *Food Carbohydrate Chemistry, Physical Properties, and Applications*. Boca Raton: Taylor and Francis Group.
- de Oliveira, C.S., Andrade, M.M.P., dan Colman, T.A.D. 2013. "Thermal, Structural and Rheological Behaviour of Native and Modified Waxy

- Corn Starch with Hydrochloric Acid at Different Temperatures”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 151 (1): 13-19.
- Donovan, J.W. dan Mapes, C.J. 1980. “Multiple Phase Transitions of Starches and *Nägeli amyloextrins*”. *Starch/Stärke*, 32(6): 190–193.
- El-Sheikh, M. A., Ramadan, M. A., dan El-Shafie, A. 2010. “Photo-oxidation of Rice Starch. Part I: Using Hydrogen Peroxide”. *Carbohydrate Polymers*, 80: 266–269.
- Espinosa-Solis, V., Sanchez-Ambris, S., Hamaker, B.R., dan Bello-Perez, L.A. 2011. “Fine structural characteristics related to digestion properties of acid-treated fruit starches”. *Starch/Stärke*, 63(11): 717–727.
- Finch, C. A. 1989. “Modified Starches: Properties and uses”. *British Polymer Journal*, 21(1): 87–88.
- Garg, S. dan Jana, A. K.. 2007. “Studies on the Properties and Characteristics of Starch-LDPE Blend Films Using Cross-Linked, Glycerol Modified, Cross-Linked and Glycerol Modified Starch.” *European Polymer Journal*. 43 (9) : 3976-3987.
- Halal, S. L. M., Colussi, R., Pinto, V. Z., Bartz, R., Radunz, M., Villarreal, N. L., dan Zavareze, E. R. 2015. “Structure, Morphology, and Functionality of Acetylated and Oxidized Barley Starches”. *Food Chemistry*, 168: 247–256.
- Han, F., Liu, M., Gong, H., Lu, S., Ni, B., dan Zhang, B. 2012. “Synthesis, Characterisation and Functional Properties Low Substituted Acetylated Corn Starch”. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50(4): 1026–1034.
- Heo, H., Lee, Y., dan Chang, Y. H. 2017. “Effect of Cross-Linking on Physicochemical and in Vitro Digestibility Properties of Potato Starch”. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 29 (6): 463–469.
- Hirsch, J.B. dan Kokini, J.L. 2002. “Understanding the Mechanism of Cross-Linking Agents (POCl₃, STMP, and EPI) through Swelling Behavior and Pasting Properties of Cross-Linked Waxy Maize Starches”. *Cereal Chemistry*, 79(1): 102–107.
- Hoover, R. 2001. “Composition, Molecular Structure, and Physicochemical Properties of Tuber and Root Starches: A Review”. *Carbohydrate Polymers*, 45: 253–267.

- Hoover, R. 2007. "Acid-treated starches". *Food Review International*, 16(3): 369-392.
- Hsein-Chih, H. W. dan Sarko, A. 1978. "The Double-helical Molecular Structure of Crystalline B-amylose". *Carbohydrate Research*, 61(1): 7–25.
- Hu, G., Chen, J., dan Gao, J. 2009. "Preparation and Characteristics of Oxidized Potato Starch Films". *Carbohydrate Polymers*, 76: 291–298.
- Hung, P.V. dan Morita, N. 2004. "Dough Properties and Bread Quality of Flours Supplemented with Cross-Linked Corn Starches". *Food Research International*, 37(5): 461–467.
- Jane, J.L. dan Robyt, J.F. 1984. "Structure Studies of Amylose-V Complexes and Retrograded Amylose by Action of Alpha Amylases, and a New Method for Preparing Amylo Dextrins". *Carbohydrate Research*, 132(1): 105–18.
- Klein, B., Vanier, N. L., Moonmand, K., Pinto, V. Z., Colussi, R., Zavareze, E.R., dan Dias, A.R.G. 2014. "Ozone Oxidation of Cassava Starch in Aqueous Solution at Different pH". *Food Chemistry*, 155: 167–173.
- Koo, S.H., Lee, K.Y., dan Lee, H.G. 2010. "Effect of Cross-Linking on the Physicochemical and Physiological Properties of Corn Starch". *Food Hydrocolloids*, 24(6–7): 619–625.
- Kweon, D.K., Choi, J.K., Kim, E.K., dan Lim, S.T. 2005. "Adsorption of Divalent Metal Ions by Succinylated and Oxidized Corn Starches". *Carbohydrate Polymer*, 46(2): 171–177.
- Lawal, O.W. 2004. "Succinyl and Acetyl Starch Derivatives of a Hybrid Maize: Physicochemical Characteristics and Retrogradation Properties Monitored by Differential Scanning Calorimetry". *Carbohydrate Research*, 339(16): 2673–2682.
- Lee, S., Hong, J.Y., Lee, E., Chung, H., dan Lim, S. 2015. "Impact of Single and Dual Modifications on Physicochemical Properties of Japonica and Indica Rice Starches". *Carbohydrate Polymer*, 122 (20): 77–83.
- Lim, S. dan Seib, P.A. 1993. "Location of Phosphate-Esters in a Wheat-Starch Phosphate by ³¹P-Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopy". *Cereal Chemistry*, 70(2): 145–152.
- Lin, Q., Liang, R., Zhong, F., Ye, A., dan Singh, H. 2018. "Effect of Degree of Octenyl Succinic Anhydride (OSA) Substitution on the Digestion

- of Emulsions and the Bioaccessibility of β -carotene in OSA-modified-Starch-stabilized-emulsions". *Food Hydrocolloids*.
- Lopez-Rubio, A., Clarke, J.M., Scherer, B., Topping, D.L., dan Gilbert, E.P. 2009. "Structural Modifications of Starch upon Acylation with Short-chain Fatty Acids". *Food Hydrocolloid*, 23(7): 1940–1946.
- Ma, W. dan Poby, J.F. 1987. "Preparation and Characterization of Soluble Starches Having Different Molecular Sizes and Composition, by Acid Hydrolysis in Different Alcohols". *Carbohydrate Research*, 166(2): 283–297.
- Maaruf, A.G., Che Man, Y.B., Asbi, B.A., Junainah, A.H., Kennedy, J.F. 2001. "Effect of Water Content on the Gelatinisation of Sago Starch". *Carbohydrate Polymers*, 46(4): 331–337.
- Magnusson, E., dan Nilsson, L. 2011. "Interactions between Hydrophobically Modified Starch and Egg Yolk Proteins in Solution and Emulsions". *Food Hydrocolloids*, 25 (4): 764–72.
- Mehboob, S., Ali, T. M., Alam, F., dan Hasnain, A. 2015. "Dual Modification of Native White Sorghum (Sorghum Bicolor) Starch via Acid Hydrolysis and succinylation". *Food Science Technology*, 64(1): 459–467.
- Miao, M., Jiang, B., Zhang, T., Jin, Z., dan Mu, W. 2011. "Impact of Mild Acid Hydrolysis on Structure and Digestion Properties of Waxy Maize Starch". *Food Chemistry*. 126 (2): 506–513.
- Moad, G. 2011. "Chemical Modification of Starch by Reactive Extrusion". *Progress in Polymer Science*. 36 (2011) 218–237.
- Oladebeye, A.O., Oshodi, A.A., Amoob, I.A., dan Karim, A.A. 2013. "Functional, Thermal and Molecular Behaviours of Ozone-oxidised Cocoyam and Yam Starches". *Food Chemistry*, 141: 1416–1423.
- Olayinka, O.O., Olu-Owolabi, B.I., dan Adebawale, K.O. 2011. "Effect Succinylation on the Physicochemical, Rheological, Thermal and Retrogradation Properties of Red and White Sorghum Starches". *Food Hydrocolloid*, 25(3): 515–520.
- Onofre, F. O. dan Wang, Y. J. 2010. "Hydroxypropylated Starches of Varying Amylase Contents as Sustained Release Matrices in Tablets". *International Journal of Pharmaceutics*, 385(1–2): 104–112.

- Ozturk, S., Koksel, H. dan Ng, P. K. W. 2011. "Production of Resistant Starch from Acid-modified Amylotype Starches with Enhanced Functional Properties". *Journal of Food Engineering*, 103(2): 156–164.
- Pietrzyk, S., Juszczak, L., Fortuna, T., Łabanowska, M., Bidzińska, E., dan Błoniarczyk, K. 2012. "The Influence of Cu (II) Ions on Physicochemical Properties of Potato Starch Oxidised by Hydrogen Peroxide". *Starch/Stärke*, 64: 272–280.
- Pokhrel, S. 2015. "A Review on Introduction and Applications of Starch and Its Biodegradable Polymers". *International Journal of Environment*, 4(4): 114.
- Polesi, L.F. dan Sarmiento, S.B.S. 2011. "Structural and Physicochemical Characterization of RS Prepared Using Hydrolysis and Heat Treatments of Chickpea Starch". *Starch*, 63(4): 226–235.
- Polnaya, F.J., Haryadi, dan Marseno, D.W. 2008. "Characteristics of Hydroxypropylated and Acetylated Sago Starches". *Sago Palm*, 16(2): 85–94.
- Qiao, D., Yu, L., Liu, H., Zou, W., Xie, F., Simon, G., Petinakis, E., Shen, Z., dan Chen, L. 2016. "Insights into the Hierarchical Structure and Digestion Rate of Alkali-modulated Starches with Different Amylose Contents". *Carbohydrate Polymers*, 144: 271–281.
- Rahim, A., Siswo Huto, G., Rahman, N.B., dan Abdul Hali, S. 2019. "Structure and Functional Properties of Arenga Starch by Acetylation with Different Concentrations of Acetic Anhydride". *Asian Journal of Scientific Research*.
- Robin, J.P., Mercier, C., Charbonn, R., dan Guilbot, A. 1974. "Lintnerized Starches. Gel Filtration and Enzymatic Studies of Insoluble Residues from Prolonged Acid Treatment of Potato Starch". *Cereal Chemistry*, 51: 389–405.
- Sajilata, M.G. dan Singhal, R.S. 2005. "Specialty Starches for Snack Foods". *Carbohydrate Polymers*, 59(2): 131–151.
- Salmi, Tapio., Tolvanen, P., Wärmå, J., Mäki-Arvela, P., Murzin, D., dan Sorokin, A. 2016. "Mathematical Modelling of Starch Oxidation by Hydrogen Peroxide in the Presence of an Iron Catalyst Complex". *Chemical Engineering Science*, (16)30081-1.

- Sánchez-Rivera, M.M., Méndez-Montealvo, G., Núñez-Santiago, C., Rosa-Millan, J., Wang, Y.J., dan Bello-Pérez, L.A. 2009. "Physicochemical Properties of Banana Starch Oxidized under Different Conditions". *Starch/Stärke*. 61: 206–213.
- Sandhu, H.P.S., Manthey, F.A., dan Simsek, S. 2012. "Ozone Gas Affects Physical and Chemical Properties of Wheat (*Triticum aestivum* L.) Starch". *Carbohydrate Polymers*. 87: 1261–1268.
- Sangseethong, K., Termvejsayanon, N., dan Sriroth, K. 2010. "Characterization of Physicochemical Properties of Hypochlorite and Peroxide-oxidized Cassava Starches". *Carbohydrate Polymers*, 82: 446–453.
- Satmalawati, E.M., Pranoto, Y., Marseno, D.W., dan Marsono, Y. 2020. "Oxidation of Cassava Starch at Different Dissolved Ozone Concentration: Effect on Functional and Stuctural Properties". *Food Research*, 4(6): 1896–1904.
- Segura-Campos, M., Chel-Guerrero, L., dan Betancur-Ancona, D. 2008. "Synthesis and Partial Characterisation of Octenylsuccinic Starch from *Phaseolus lunatus*". *Food Hydrocolloid*, 22(8): 1467–1474.
- Shah, N., Mewada, R. K., dan Mehta, T. 2016a. "Crosslinking of Starch and Its Effect on Viscosity Behaviour". *Reviews in Chemical Engineering*. 32(2): 265–270.
- Shah, U., Naqash, F., Gani, A., dan Masoodi, F. A. 2016b. "Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review". *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(3): 568–580.
- Shogren, R. 2008. "Scandium Triflate Catalysed Acetylation of Starch at Low to Moderate Temperatures". *Carbohydrate Polymer*, 72: 439–443.
- Shogren, R.L. dan Biswas, A. 2010 "Acetylation of Starch with Vinyl Acetate in Imidazolium Ionic Liquids and Characterisation of Acetate Distribution". *Carbohydrate Polymer*, 81: 149–151.
- Shukri, F.S.A., Refai, S.A., Shukri, R., Muhammad, K., Mustapha, N.A., Ibadullah, W.Z.W., dan Ramli, N.S. 2017. "Dough Rheology and Physicochemical Properties of Steamed Buns Fortified with

- Cross-Linked Rice Starch”. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 12: 1–6.
- Singh, J., Kaur, L., dan McCarthy, O.J. 2007. “Factors Influencing the Physico-chemical, Morphological, Thermal and Rheological Properties of Some Chemically Modified Starches for Food Applications – A Review”. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 1–22.
- Singh, H., Sodhi, N.S. dan Singh, N. 2009. “Structure and Functional Properties of Acid Thinned Sorghum Starch”. *International Journal of Food Properties*, 12(4): 713–725.
- Singh, A.V., Nath, L.K., dan Singh, A. 2010. “Pharmaceutical, Food and Non-food Applications of Modified Starches: A Critical Review”. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 9(7): 1214–1221.
- Singh, H., Lin, J., Huang, W., dan Chang, Y. 2012. “Influence of Amylopectin Structure on Rheological and Retrogradation Properties of Waxy Rice Starches”. *Journal of Cereal Science*, 56(2): 367–373.
- Sodhi, N.S. dan Singh, N. 2010. “Characteristics of Acetylated Starches Prepared Using Starches Separated from Different Rice Cultivars”. *Journal of Food Engineering*, 70(1): 117–127.
- Song, X., Chen, Q., Ruan, H., He, G., dan Xu, Q. 2006. “Synthesis and Paste Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Early Indica Rice Starch”. *J. Zhejiang Univ. Sci. B*, 7(10): 800–805.
- Sui, Z., Huber, K.C., dan BeMiller, J.N. 2013. “Effects of the Order of Addition of Reagents and Catalyst on Modification of Maize Starches”. *Carbohydrate Polymer*, 96: 118–130.
- Thys, R.C.S., Aires, A.G., Marczak, L.D.F., dan Lorena, C.P.Z. 2013. “The Effect of Acid Hydrolysis on the Technological Functional Properties of Pinhão (*Araucaria brasiliensis*) Starch”. *Food Science and Technology*, 33: 89–94.
- Uzun, H., Ibanoglu, E., Catal, H., Ibanoglu, S. 2012. “Effects of Ozone on Functional Properties of Proteins”. *Food Chemistry*, 134(2): 647–654.
- Van Hung, Pham dan Morita, N. 2004. “Dough Properties and Bread Quality of Flours Supplemented with Cross-linked Cornstarches”. *Food Research International*, 37(5): 461–467.

- Vanier, N.L., El Halal, S.L.M., Dias, A.R.G., Zavareze, E.R. 2017. "Molecular Structure, Functionality and Applications of Oxidized Starches: A Review". *Food Chem.*, 221: 1546–1559.
- Vanier, N.L., Zavareze, E.R., Pinto, V.Z., Klein, B., Botelho, F.T., Dias, A.R.G., dan Elias, M.C. 2012. "Physicochemical, Crystallinity, Pasting and Morphological Properties of Bean Starch Oxidised by Different Concentrations of Sodium Hypochlorite". *Food Chemistry*, 131: 1255–1262.
- Wang, S., Blazek, J., Gilbert, E., dan Copeland, L. 2012. "New Insights on the Mechanism of Acid Degradation of Pea Starch". *Carbohydrate Polymers*, 87(3): 1941–1949.
- Wang, S. dan Copeland, L. 2012. "New Insights into Loss of Swelling Power and pasting profiles of acid hydrolyzed starch granules". *Starch*, 64 (7): 538–544.
- Wang, S. dan Copeland, L. 2013. "Effect of Acid Hydrolysis on Starch Structure and Functionality : A Review". *Starch*. 64 (7): 37–41.
- Wang, W., Guan, L., Seib, P.A., dan Shi, Y. 2018. "Settling Volume and Morphology Changes in Cross-Linked and Unmodified Starches from Wheat, Waxy Wheat, and Waxy Maize in Relation to Their Pasting Properties". *Carbohydrate Polymers*, 15(196): 18–26.
- Wang, Y. J., dan Wang, L. 2003. "Physicochemical Properties of Common and Waxy Corn Starches Oxidized by Different Levels of Sodium Hypochlorite". *Carbohydrate Polymers*, 52: 207–217.
- Whistler, R.L., BeMiller, J.N. dan Paschall, E.F. 1997. *Starch: Chemistry and Technology*. Orlando, Florida: Academic Press.
- Wurzburg, O.B. 1986. *Modified Starches: Properties and Uses*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Xiao, H.X., Lin, Q.L., Liu, G.Q., dan Yu, F.X. 2012. "A Comparative Study of the Characteristics of Cross-Linked, Oxidized and Dual-Modified Rice Starches". *Molecules*, 17(9): 10946:10957.
- Yudi. 2017. "4 Manfaat Unik Mengunyah Permen Karet". <https://www.inspiradata.com/4-manfaat-unik-mengunyah-permen-karet/>. Diakses pada 12 Maret 2019.

Zhang, H., Hou, H., Liu, P., Wang, W., dan Dong, H. 2019. “Effects of Acid Hydrolysis on the Physicochemical Properties of Pea Starch and Its Film Forming Capacity”. *Food Hydrocolloids*, 87: 173–179.

