

STUDI LITERATUR: PENGARUH SODIUM TRIMETAPHOSPHATE (STMP) SEBAGAI AGEN TAUTAN SILANG TERHADAP SIFAT FISIKOKIMIA BEBERAPA PATI ALAMI

Kurnia Eryani, Setyo Nurwaini*
Fakultas Farmasi, Universitas Muhammadiyah Surakarta
*E-mail: sn164@ums.ac.id

Abstrak

Pati alami cenderung memiliki keterbatasan dalam pengaplikasian dibidang farmasi sehingga perlunya modifikasi untuk meningkatkan karakteristik fisikokimia pati alami. Penggunaan STMP telah banyak digunakan untuk mendapatkan pati dengan stabilitas tinggi, kelarutan rendah, dan gelatinisasi yang stabil. Maka dalam studi literatur ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh STMP sebagai agen crosslink dan konsentrasi STMP terhadap karakter fisikokimia pati alami. Sodium trimetaphosphate memiliki pengaruh terhadap karakteristik fisikokimia pati alami yang dihasilkan. Crosslinking pati alami dengan konsentrasi sodium trimetaphosphate (STMP) tertentu berpengaruh terhadap derajat crosslinking pati, yang berpengaruh terhadap kandungan amilosa dan sifat kristal pati. Mayoritas pati alami hasil crosslink mengalami perubahan sifat kelarutan dan *swelling power* lebih rendah, serta gelatinisasi yang lebih stabil. Pengaruh yang nyata dengan hadirnya gugus fungsi baru (P-O, P=O, P-O-C) pada struktur pati alami.

Kata Kunci: pati, sodium trimetaphosphate (STMP), crosslinking, fisikokimia

Abstract

Natural starch have limitations in pharmaceutical applications. Modifications natural starch are needed to improve the physicochemical characteristics. STMP has been widely used to obtain starches with high stability, low solubility, and stable gelatinization. Than purpose of this literature review is to determine the effect of STMP as a crosslink agent and STMP concentration on the physicochemical character of natural starch. Sodium trimetaphosphate has an influence on the physicochemical characteristics of the natural starch produced. Cross-linking of natural starch with a certain concentration of sodium trimetaphosphate (STMP) has an effect on the degree of cross-linking of starch, which affects the amylose content and starch crystal properties. The majority of the cross-linked natural starches have characteristic decreased solubility and swelling power, and increased stability gelatinization. The real effect is the presence of new functional groups (P-O, P = O, P-O-C) on the structure of natural starch.

Keywords: starch, sodium trimetaphosphate (STMP), crosslinking, physicochemistry

1. PENDAHULUAN

Pati adalah polimer alami dan termasuk dalam klasifikasi polimer karbohidrat. Sumber pati berasal dari umbi-umbian, sereal, kacang-kacangan, dan buah-buahan. Ketersediaan pati yang melimpah, sifat yang tidak beracun, dan dapat terurai secara hayati menjadikan alasan pati banyak dimanfaatkan sebagai bahan pangan, zat tambahan dalam farmasetis dan bahan non pangan (bahan bangunan, tekstil, bahan perekat, dll) (Ashogbon and Akintayo, 2014; Ashogbon, 2018). Pati dalam pengaplikasian farmasi dapat digunakan sebagai zat pembawa seperti sediaan obat amorf, pelepasan obat segera atau

tertunda, atau obat dengan penargetan tertentu. Tetapi pati alami jarang digunakan karena granul pati yang kurang stabil dari sisi struktur dan suhu (Rowe *et al.*, 2009).

Modifikasi pati alami dapat dilakukan melalui modifikasi fisik (*thermal and non-thermal*), kimia, dan enzimatis (Punia, 2020). Penerapan modifikasi kimia lebih disukai karena biaya yang diperlukan cukup rendah dibandingkan dengan enzimatis dan dapat meningkatkan karakteristik fungsionalnya (Bemiller, 2011). Modifikasi kimia dilakukan dengan penyisipan gugus fungsional ke dalam molekul pati melalui reaksi derivatisasi (misalnya, eterifikasi, esterifikasi, crosslinking) (Singh, Kaur dan McCarthy, 2007). Crosslinking dapat meningkatkan ikatan hidrogen dalam granul pati dengan ikatan kovalen dari agen *crosslink*.

Sodium trimetaphosphate adalah salah satu agen crosslink yang aktivitasnya dengan menyisipkan gugus fosfat didaerah ikatan amilum pada gugus hidroksil pati (Sharma *et al.*, 2020). Hasil pati crosslink cenderung mengurangi sifat *swelling* granul selama proses pemanasan dalam air berlebih, meningkatkan stabilitas pati, dan kekuatan granul secara keseluruhan (Maningat *et al.*, 2009; Lee and Lee, 2010). Pati dengan suhu gelatinisasi yang sangat tinggi sering digunakan untuk pembuatan pellet dalam proses ekstrusi/sferonisasi. Pati dengan kelarutan rendah dapat digunakan sebagai eksipien pada obat lepas lambat (Hong *et al.*, 2016; Sauyana, 2014).

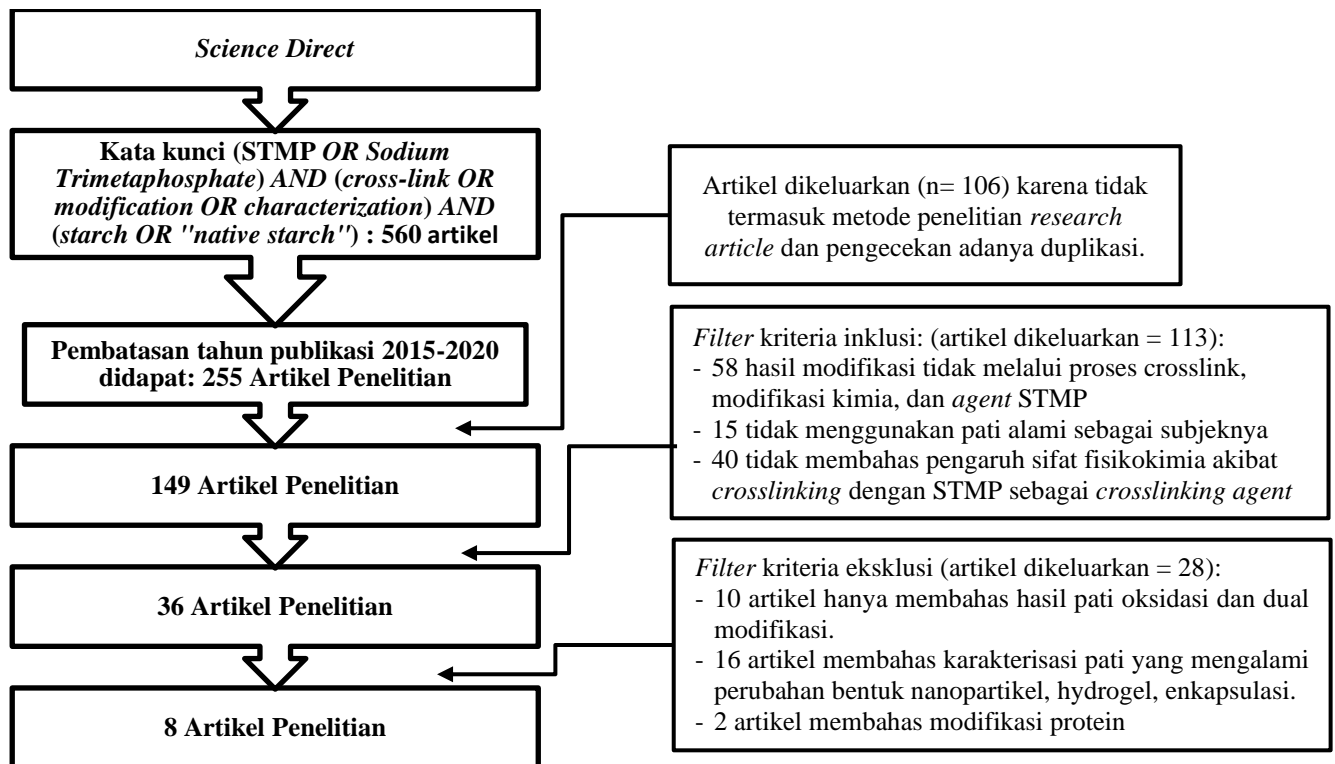
Menurut Sechi and Marques, (2017) sodium trimetaphosphate lebih baik dari agent lain karena walaupun derajat crosslinking yang dihasilkan sedikit akan tetap berpengaruh pada perubahan fungsional dan karakteristik pati. Berdasarkan penelitian Zuhrah, (2016) pati sukun yang dimodifikasi dengan STMP konsentrasi 1% menghasilkan perubahan sifat swelling dan kelarutan pati asli. Serta hasil penelitian Menurut Sechi and Marques, (2017) menyatakan pati alami hasil crosslink STMP dengan derajat substitusi 0,0035 dapat meningkatkan kelarutan pati yang berpengaruh pada pola gelatinisasi pati.

Maka studi literatur ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh sodium trimetaphosphate (STMP) sebagai agen crosslink dan pengaruh konsentrasi STMP terhadap karakteristik fisikokimia pati. Karakteristik fisikokimia yang akan diketahui meliputi derajat crosslink, kandungan amilosa, morfologi pati, struktur, sifat kristal granul, swelling dan kelarutan, dan sifat gelatinisasi pati. Sehingga pati yang dihasilkan memiliki karakteristik stabilitas terhadap suhu pemanasan tinggi, swelling power dan kelarutan yang lebih rendah, dan waktu dan suhu gelatinisasi yang lebih tinggi.

2. METODE

Metode yang dipakai dalam penelitian ini yaitu dengan penelusuran artikel nasional dan internasional menggunakan database *ScienceDirect* dengan kata kunci yang dibuat berdasarkan *boolean operator*. Proses penelusuran dalam penelitian ini menggunakan kata kunci (STMP OR Sodium Trimetaphosphate) AND (cross-link OR modification OR characterization) AND (starch OR "native

starch"). Pembuatan studi literatur ini melalui beberapa tahapan yaitu dengan mencari dan melakukan formulasi topik bahasan, menentukan kriteria inklusi dan eksklusi, pencarian artikel melalui *database* dan menyeleksi artikel yang didapat berdasarkan kriteria inklusi dan eksklusi, melakukan pemilihan artikel melalui skrining dan menganalisis artikel tersebut. Pemilihan artikel berdasarkan dua kriteria yaitu inklusi dan eksklusi. Sehingga didapatkan 8 artikel penelitian yang akan dibahas dalam *review* ini.



Gambar 1. Alur selesai artikel *review*

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Beberapa pati alami yang akan dibahas dalam *review* ini yaitu pati kudzu, pati biji psyllium, pati pisang raja (*Musa ssp.*), pati kacang faba atau kara oncet (*Vicia faba L.*), pati ubi kaki gajah atau ubi suweg (*Amorphophallus paeoniifolius*), dan pati gandum berpori. Sifat fisikokimia pati yang dimodifikasi dapat mempengaruhi derajat crosslinking, kandungan amilosa, sifat morfologi, *swelling power* dan kelarutan, kristalinitas pati, gelatinisasi pati serta perubahan gugus fungsional pati.

3.1 Derajat Crosslinking

Derajat crosslinking atau substitusi merupakan salah satu pengujian untuk mengetahui banyaknya gugus fosfat dari STMP yang dapat tersubstitusi atau terikat silang dengan pati. Konsentrasi agen crosslink dapat mempengaruhi derajat crosslinking pati dikarenakan banyak gugus fosfat yang terdapat disekitar granul pati sehingga mudah tersubstitusi ke dalam pati. Semakin bertambah konsentrasi sodium trimetaphosphate (STMP) yang digunakan maka semakin tinggi derajat crosslinking yang

dihasilkan (Gutiérrez, 2018). Pengujian pati kacang faba memiliki derajat crosslinking tertinggi pada kadar 5% STMP, sama dengan penelitian sebelumnya pati sukun pada kadar 3% STMP (Sharma *et al.*, 2020; Zuhra *et al.*, 2016)

Pada tabel 1 derajat crosslinking atau substitusi pati memiliki nilai yang berbeda sebab adanya efisiensi reaksi yang berbeda dari setiap pati. Hal ini dipengaruhi oleh perbedaan pola kristalinitas suatu pati (pati tipe A, B, dan C), panjang rantai molekul amilosa dan atau amilopektin, serta pola reaksi yang berbeda dari reagen pengikat silang (Zhang *et al.*, 2014). Hasil penelitian (Kou dan Gao, 2018; Guo *et al.*, 2019) menyatakan bahwa pati tipe-C bereaksi lebih cepat daripada pati tipe-A pada hasil crosslinking pati dengan metode aqueous. Tipe pati berdasarkan kasifikasi rantai luar pati, rantai tipe C memiliki ujung pereduksi, rantai B terdiri dari satu atau lebih rantai, dan rantai A tidak membawa rantai lain.

3.2 Kandungan Amilosa

Amilosa merupakan bagian dari fraksi terlarut dan amilopektin bagaian fraksi tidak terlarut pada granul pati. Amilosa ataupun amilopektin tersusun dari monomer α -D-glukosa yang berikatan satu sama lain melalui ikatan glikosidik. Perbandingan amilosa dan amilopektin dalam pati alami bervariasi tergantung dari pada sumber pati. Amilosa juga berperan dalam menentukan karakteristik fisik, kimia dan fungsional pati (Azzahra, 2019; Amrinola, 2015; Ovando-Martinez *et al.*, 2011).

Perbedaan hasil amilosa dari beberapa pati alami berbeda dengan tergantung sumber asal pati, prosedur isolasi pati yang berbeda, dan metode analisis yang digunakan untuk menentukan kandungan amilosa (Singh *et al.*, 2016). Pati pisang raja dan ubi kaki gajah atau suweg modifikasi memiliki kadar amilosa yang lebih tinggi dari pada pati aslinya. Peningkatan kadar amilosa ini akibat dari penguatan struktur pati crosslink. Jumlah kandungan amilosa yang meningkat juga dikarenakan putusya rantai cabang amilopektin pada ikatan α -1,6-glikosidik dari pati asli, sehingga kadar amilopektin menurun dan meningkatkan kadar amilosa (Laga, 2006). Sama halnya dengan penelitian sebelumnya kandungan amilosa meningkat pada modifikasi pati garut (Rahaju Maulani *et al.*, 2014).

Kandungan amilosa juga dapat dipengaruhi oleh konsentrasi sodium trimetaphosphate yang digunakan selama reaksi. Meningkatnya konsentrasi sodium trimetaphosphate (STMP) menyebabkan penurunan kadar amilosa pati, yang disebabkan oleh ikatan intra dan antarmolekul dari molekul amilosa dan amilopektin atau ikatan didalam molekul amilosa. Akibatnya terjadi penguatan struktur pati pada degradasi amilosa sehingga kandungan amilosa yang terukur cenderung lebih rendah. Pati kacang faba modifikasi dengan 5% STMP lebih rendah daripada penggunaan 1% STMP yaitu 15,3% dan 22,0% (Sharma *et al.*, 2020). Pati yang memiliki kadar amilosa tinggi sebagian besar menyebabkan swelling terbatas, dan kelarutan rendah (Ashogbon *et al.*, 2020).

Tabel 1. Derajat crosslinking dan kandungan amilosa beberapa pati alami modifikasi dengan STMP

Referensi	Sumber Pati	Crosslink Preparation	Derajat Crosslinking	Kandungan Amilosa
(Chen <i>et al.</i> , 2017)	Kudzu	Pati kudzu dimodifikasi dengan 5%, 10%, dan 12 % STMP pada suhu 35 ^o C, 45 ^o C, dan 55 ^o C selama 1, 2, dan 3 jam.	Tidak diukur*	Tidak diukur*
(Rao <i>et al.</i> , 2016)	Biji psyllium	Pati dimodifikasi dengan 1g STMP pada suhu selama 2 jam	Meningkat 14% ^a	Tidak diukur*
(Gutiérrez, 2018)	Pisang raja (<i>Musa ssp.</i>)	Pati dimodifikasi dengan 2g STMP pada suhu 45 ^o C selama 3 jam.	0,0010 dan 0,0001 ^b	Pati asli 25,8% dan pati mdoifikasi 27,9%
(Sharma <i>et al.</i> , 2020)	Kacang faba atau kara oncet (<i>Vicia faba L.</i>)	Pati dimodifikasi dengan 1%, 3%, dan 5% STMP pada suhu 45 ^o C selama 1 jam	1.05–54.90% ^c	Pati asli 24,4% dan pati modifikasi 5%STMP: 15,3% dan 1% STMP: 22,0%
(Sukhija <i>et al.</i> , 2016a)	Ubi kaki gajah atau ubi suweg (<i>Amorphophallus paeoniifolius</i>)	Pati dimodifikasi dengan 3% STMP pada suhu 45 ^o C selama 2 jam	20.5%	Pati asli 14,07% dan pati modifikasi 14,23%
(Xie <i>et al.</i> , 2019)	Gandum	Pati dilakukan crosslink dengan 4% STMP pada suhu 45 ^o C selama 80 menit	Tidak diukur*	Tidak diukur*
(Sukhija <i>et al.</i> , 2016b)	Rimpang teratai (<i>Nelumbo nucifera</i>)	Modifikasi pati dilakukan dengan 3% STMP pada suhu 45 ^o C selama 2 jam	18,08%	Pati asli 20,20% dan pati modifikasi 17,15%
(Desam <i>et al.</i> , 2018)	Jagung /maize	Pati dilakukan modifikasi dengan 0,1 % dan 0,2% b/b STMP pada suhu 30 ^o C selama 5 jam.	Tidak diukur*	Tidak ukur*

Keterangan: ^apengecekan dengan metilen blue pada derajat substitusi pati fosfat, ^b *monophosphated* dan *diphosphated*, ^chasil rentang kadar 1%, 3%, dan 5% STMP, *tidak tercantum didalam artikel

3.3 Morfologi pati

Modifikasi crosslinking dengan sodium trimetaphosphate (STMP) dapat mempengaruhi perubahan fisik dan morfologi pati yang dipelajari dengan SEM (*Scanning Electron Microscope*). Sebagian besar pati asli memiliki bentuk permukaan halus dan tanpa celah atau lubang, tetapi ada beberapa pengecualian untuk beberapa pati (Chen *et al.*, 2020). Menurut Benavent-Gil and Rosell (2017) menyimpulkan bahwa derajat perubahan morfologi pati sangat bergantung pada sumber pati karena terdapat perbedaan kerentanan pati.

Pada tabel 2. pati kudzu, pisang raja, ubi kaki gajah atau ubi suweg, dan rimpang teratai memiliki permukaan granul halus pada pati asli. Dalam penelitian lain permukaan granul pati kacang polong, kacang faba, dan tujuh varietas kacang polong lainnya hasil pengamatan menunjukkan permukaan yang halus (Cai *et al.*, 2014; Wang, Sharp, dan Copeland, 2011). Namun beberapa pati asli juga memiliki permukaan kasar dan berlubang, seperti granul pati biji psyllium dan gandum. Ketidak

sempurnaan permukaan ini juga terjadi pada permukaan pati beras (Maran *et al*, 2014). Permukaan granul yang tidak halus mungkin disebabkan oleh proses isolasi dan pengeringan pada pati asli (Ashogbon *et al.*, 2020).

Beberapa pati mengalami perubahan bentuk dan permukaan setelah proses crosslinking. Perubahan tersebut menandakan adanya interaksi sodium trimetaphosphate (STMP) dengan permukaan granul pati sehingga berpengaruh pada bentuk dan permukaan granul. Namun perubahan tersebut tidak berlaku untuk semua pati crosslink dengan sodium trimetaphosphate (STMP) pada pati rimpang teratai. Hasil tersebut sesuai dengan yang dilaporkan oleh Kittipongpatana & Kittipongpatana (2011) tidak terdapat perubahan permukaan butiran pati nangka terkait silang (STMP 2,5%).

Crosslinking dapat memengaruhi permukaan granul pati. Beberapa hasil pati menunjukkan adanya gaya adhesi antar granul. Akibatnya granul akan cenderung bergabung menyebabkan rongga antar pati lebih besar. Menurut Ha dan Broecker (2003) kecenderungan granul untuk bergabung satu sama lain akibat dari ikatan P=O hasil reaksi antara pati-OH dan STMP. Sebagian pati legum juga menunjukkan granul yang cenderung bergabung menurut (Newman *et al*, 2007) hal ini mungkin berasal dari kondisi pengeringan yang menghasilkan sedikit gelatinisasi pada permukaan granul dan menyebabkan butiran saling menempel dan membentuk agregat. Sehingga morfologi pati juga berpengaruh pada sifat *swelling* dan kelarutan pati.

3.4 FTIR (Fourier Transform Infrared)

Proses crosslinking juga dapat mempengaruhi sifat struktural pati, perubahan struktur dan atau penambahan gugus baru yang dapat diketahui melalui pembacaan FT-IR (*Fourier Transform Infrared*). Spektrum FTIR dari pati asli dan modifikasi crosslink menunjukkan pola *peak* yang khas dari rantai ikatan struktur masing-masing pati. Dalam tabel 2 pola ikatan gugus yang menyusun pati asli umumnya menampilkan daerah serapan dari O-H, -CH, H-O-H, C-O-H, C-O, dan C=O. Intensitas serapan masing-masing pati berbeda karena adanya varietas tanaman asal pati (Ashogbon and Akintayo, 2014).

Pati asli memiliki ikatan hidrogen intra molekul yang menunjukkan hasil dari adsorpsi gugus hidroksil air oleh pati. Hal ini digambarkan dengan *peak* serapan gelombang yang tajam pada gugus H-O-H dengan rentang bilangan gelombang dari berbagai pati 1644-1653 cm^{-1} . Pada pati hasil crosslink menunjukkan *peak* yang berkurang karena ikatan hidrogen yang rusak akibat dari reaksi modifikasi. Ini menunjukkan keberhasilan dari ikatan silang pati dengan STMP. Namun beberapa pati

Tabel 2. Hasil morfologi, FTIR, dan pola kristalinitas beberapa pati alami modifikasi dengan STMP

Referensi	Sumber pati	Perlakuan	Morfologi pati	Hasil FTIR	Pola kristalinitas pati
(Chen <i>et al.</i> , 2017)	Kudzu	Pati asli	Bentuk bulat, poligonal, ukuran granul beragam, dan permukaan halus	O-H (3300-3500 cm ⁻¹), C-H (2931 cm ⁻¹), H-O-H (1653 cm ⁻¹), C-O (1157-1016 cm ⁻¹)	Pola struktur tipe C
		Pati crosslink	Sedikit berlubang	P=O (1300–1150 cm ⁻¹)	Pola struktur tipe C
(Rao <i>et al.</i> , 2016)	Biji psyllium	Pati asli	Struktur kristal berbentuk jarum	-OH, -C=O, -O-, dan -CH ₂ ^a	Tidak disebutkan ^b
		Pati crosslink	Pelat seperti lapisan kristal	P=O dan P-O (1200–1100cm ⁻¹)	
(Gutiérrez, 2018)	Pisang raja (<i>Musa ssp.</i>)	Pati asli	Bentuk <i>elongated</i> (bentuk memanjang dan ramping) dan <i>oval</i> memanjang	O-H (3272 cm ⁻¹), C-H (2938 cm ⁻¹), C-O (1148 cm ⁻¹), dan C-O-H (1079 cm ⁻¹)	Pola struktur tipe C
		Pati crosslink	Bentuk sama dengan pati asli namun permukaan membulat	Tidak ada absorbansi gugus baru	Pola struktur tipe C
(Sharma <i>et al.</i> , 2020)	Kacang faba atau kara oncet (<i>Vicia faba L.</i>)	Pati asli	Tidak diukur	Tidak diukur	Tidak diukur
(Sukhija <i>et al.</i> , 2016a)	Ubi kaki gajah atau ubi suweg (<i>Amorphophallus paeoniifolius</i>)	Pati asli	Bulat, elips, poligonal, dan permukaan granul halus	O-H (3399 cm ⁻¹), C-H (2931cm ⁻¹), vibrasi H-O-H (1644 cm ⁻¹), C-O dan C-O-H (1156 cm ⁻¹ dan 1080 cm ⁻¹)	Pola struktur tipe A
		Pati crosslink	Bentuk sama seperti pati asli namun permukaan kasar dan bercelah	P-O-C (1050-995 cm ⁻¹) dan puncak menurun pada 1644 cm ⁻¹	Pola struktur tipe A
(Xie <i>et al.</i> , 2019)	Gandum	Pati asli	Bentuk butiran beragam besar dan kecil dengan permukaan berlubang	O-H (3400 cm ⁻¹) dan CH ₂ (2900 cm ⁻¹)	Pola struktur tipe A
		Pati crosslink	Ukuran beragam, permukaan berlubang lebih banyak dan adhesi pada granul kecil	Tidak ada absorbansi gugus baru	Pola struktur tipe A
(Sukhija <i>et al.</i> , 2016b)	Rimpang teratai (<i>Nelumbo nucifera</i>)	Pati asli	Bentuk oval, memanjang, daerah ujung atas dan bawah dengan permukaan bentuk rata dan halus	O-H (3397 cm ⁻¹), C-H (2930 cm ⁻¹), vibrasi O-H (1248 cm ⁻¹), C-O (1156 cm ⁻¹), dan C-O-H (1080 cm ⁻¹)	Pola struktur tipe A
		Pati crosslink	Bentuk sama dengan pati asli	P-O-C (1050-995 cm ⁻¹) dan puncak menurun 1644 cm ⁻¹	Pola struktur tipe A
(Desam <i>et al.</i> , 2018)	Jagung /maize	Pati asli	Tidak diukur	Tidak diukur	Tidak diukur
		Pati crosslink			

^ahanya terlampir grafik pembacaan gelombang FTIR, ^bIntensitas puncak pati crosslink lebih tinggi

crosslink tidak terdeteksi adanya penurunan *peak*, yang mungkin disebabkan sedikitnya kandungan fosfor yang terikat. Konsentrasi agen crosslink memiliki pengaruh terhadap keberhasilan reaksi (Sukhija *et al.*, 2016a; Sukhija *et al.*, 2016b). Hasil spektral serupa juga terjadi pada pati jagung yang telah dilaporkan sebelumnya (Liu *et al.*, 2014).

Serapan karakteristik baru ditemukan pada pati termodifikasi yang menghadirkan gugus ikatan P=O dan P-O ($1300-1100\text{ cm}^{-1}$) dan P-O-C ($1050-995\text{ cm}^{-1}$) yang berasal dari gugus fosfat STMP. Kehadiran gugus fosfat juga menyebabkan penurunan intensitas dan pelebaran *peak* pada pita serapan gugus O-H ($3600-3000\text{ cm}^{-1}$) dibandingkan dengan pati asli. Beberapa pati crosslink seperti pati pisang, kudzu, gandum tidak menunjukkan perubahan yang signifikan, namun secara nyata tetap berpengaruh terhadap perubahan struktur kristalinitas pati.

Menurut Lobato-Calleros *et al* (2015) daerah bilangan gelombang $\pm 1048\text{ cm}^{-1}$ terkait dengan derajat kristalinitas gel pati. Serta menurut Van-Soest *et al* (1995) daerah pita bilangan gelombang $\pm 1022\text{ cm}^{-1}$ merupakan karakteristik dari vibrasi komponen amorf dalam pati. Maka rasio intensitas absorbansi I_{1048}/I_{1022} sebagai indikator yang menyatakan jumlah struktur kristal tersusun menjadi bahan amorf dalam pati. Pati crosslink dengan STMP mengalami penurunan rasio intensitas menunjukkan kristalinitas pati asli terganggu yang berperan pada hasil stabilitas pati.

3.5 Sifat Kristal

Interaksi struktur pati dan agen crosslink dapat mempengaruhi perubahan tipe kristal pati yang dapat dipelajari menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*). Amilopektin membentuk tipe A dan B dalam pati asli. Umumnya pati yang diperoleh dari tumbuhan (buah, biji, dan umbi-umbian) diklasifikasikan berdasarkan tipe kristalnya menjadi 3 yaitu tipe A, B, dan C (Cai *et al.*, 2014; Dia and Wei, 2017). Pati tipe C memiliki pola yang lebih rumit karena merupakan campuran dari kristal tipe A dan B. Kebanyakan ditemukan pada pati legum dan polong-polongan (Ashogbon *et al.*, 2020) serta dalam review ini ditemukan pada pati kudzu, biji psyllium, dan pisang raja.

Perbedaan tipe kristal dipengaruhi oleh genotype dan kondisi pertumbuhan pati berasal (Reddy, Luan, and Xu, 2017). Pada hasil pola kristalinitas pati kudzu, biji psyllium, pati pisang raja, kacang faba atau oncet, ubi kaki gajah atau suweg, pati rimpang teratai, gandum, dan jagung tidak ada perubahan yang bermakna terhadap sifat kristalinitas pati crosslink. Meskipun tidak berdampak terhadap perubahan pola kristalinitas pati, agen crosslink STMP tetap memiliki pengaruh terhadap struktur polimer pati.

Hampir semua pati crosslink dalam *review* ini memiliki intensitas puncak difraksi yang lebih tinggi dari pati asli. Susunan atom dan molekul yang teratur menghasilkan puncak difraksi yang tajam. Serta peningkatan ini karena adanya susunan molekul paralel antara rantai pati sebagai konsekuensi dari reaksi ikatan silang (Gutiérrez *et al.*, 2015). Dengan demikian, makromolekul pati ikatan silang

meningkatkan kristalinitas pati. Berbeda dengan pati kudzu dan gandum cenderung mengalami penurunan intensitas difraksi sehingga struktur lebih amorf. Perubahan struktur kristal ini akibat proses crosslinking yang merusak struktur kristal amilosa (Chen *et al.*, 2017). Menurut Gombás *et al* (2003) melaporkan bahwa keadaan amorf dan kristal dapat mempengaruhi sifat kelarutan granul. Bahan amorf dapat sedikit mengubah ketersediaan hayati obat sedikit larut air dengan mengubah kelarutannya

Perbedaan intensitas difraksi beragam mungkin disebabkan oleh perbedaan jumlah dan berat molekul amilosa dan amilopektin, distribusi panjang rantai amilopektin, ukuran kristal, tingkat interaksi antara heliks ganda dan orientasi heliks ganda dalam daerah kristal (Rolland *et al.*, 2013; Sang *et al.*, 2008) Selain itu, ukuran partikel, panjang rantai amilopektin, metode ekstraksi dan kandungan amilosa juga mempengaruhi struktur kristal (Luciano *et al.*, 2017; Tongdang, 2008).

3.6 Swelling Power dan Kelarutan

Swelling dan kelarutan dapat dipengaruhi oleh temperatur dalam prosesnya. Hasil review beberapa pati menunjukkan swelling power yang meningkat dengan bertambahnya temperatur seperti pati kacang faba. Hasil penelitian sebelumnya dari pati nangka juga mengalami peningkatan dengan perlakuan suhu 55-95°C. Hal ini disebabkan karena campuran air dan pati ketika diberi perlakuan suhu dan ditingkatkan hingga melebihi suhu gelatinisasi, butiran pati menjadi melemah dan ikatan antar molekul dari pati menjadi terdistorsi. Sehingga memungkinkan molekul air menjadi lebih terikat pada molekul pati yang menyebabkan granul pati akan terus membengkak akibat penyerapan air yang lebih banyak, akibatnya dapat mempengaruhi sifat *swelling power* pati dan kelarutannya (Gunarantne and Corke, 2007).

Kandungan amilosa dalam pati salah satu faktor yang mempengaruhi swelling dan kelarutan. Amilosa dengan kadar tinggi dengan kadar lemak rendah dalam pati cenderung menghasilkan *swelling power* dan kelarutan yang rendah terkait dengan struktur granul pati yang mudah lepas dan berat molekul amilosa yang rendah (Wani *et al*, 2016). Sehingga ketika dilakukan pengadukan selama proses, struktur butiran menjadi lebih sensitif dan rentan menyebabkan air mudah masuk kedalam granul dan struktur menjadi kendur.

Pati alami memiliki swelling power dan kelarutan yang lebih rendah daripada pati crosslink yang didukung dengan kandungan amilosa yang lebih tinggi (kecuali pati pisang raja). Pada tabel 3. dapat dilihat pemberian agen crosslink dan peningkatan konsentrasi STMP menghasilkan *swelling power* dan kelarutan pati rendah. Menurut (Liu *et al.*, 2014; Jyothi *et al.*, 2006) penurunan ini akibat dari peningkatan kadar zat pengikat silang sehingga meningkatnya ikatan intra- dan intermolekul antara rantai amilosa dan amilopektin serta peningkatan integritas granul pati dari ikatan kovalen gugus fosfat sehingga membatasi *swelling* granul pati dengan membatasi pergerakan rantai pati di daerah amorf.

Keterbatasan *swelling* dan kelarutan pati crosslink menjadikan pati crosslink lebih stabil terhadap penambahan suhu, yang disebabkan karena agen crosslink meningkatkan kepadatan pati modifikasi dan membutuhkan suhu tinggi untuk menimbulkan gelatinisasi (ASTM, 2013) Menurut (Ali and Hasnain, 2014) suhu memiliki pengaruh terhadap ketidakteraturan struktur ikatan hidrogen yang ada di antara rantai granul pati.

Tabel 3. Hasil analisis *swelling power* dan kelarutan beberapa pati alami modifikasi dengan STMP

Referensi	Sumber pati	Perlakuan	Suhu <i>swelling power</i> dan kelarutan	Hasil <i>swelling power</i>	Hasil kelarutan
(Chen <i>et al.</i> , 2017)	Kudzu	Pati asli	95°C	17,2%	6,0 %
		5% STMP		10,9%	5,0%
		10% STMP		8,4%;	4,4%
		12% STMP		7, 3%	2,5%
(Sharma <i>et al.</i> , 2020)	Kacang faba atau kara oncet	1) 1%, 3%, dan 5% STMP	60°C, 70°C, dan 80°C.	2,27-12,50 g/g ^a	1,06–20,60% ^a
		2) Pati asli	90°C.		
		1%, 3%, dan 5% STMP	60°C	2,27–2,85 g/g ^a	1,06–1,37% ^a
		1%, 3%, dan 5% STMP	90°C	6,70–12,50 g/g ^a	12,80–20,60% ^a
(Sukhija <i>et al.</i> , 2016a)	Ubi kaki gajah atau suweg	3% STMP	55-95°C (interval 10°C)	Pati crosslink lebih rendah dari pati asli ^b	Pati crosslink lebih rendah dari pati asli ^b
(Sukhija <i>et al.</i> , 2016b)	Rimpang teratai	3% STMP	55-95°C (interval 10°C)	Pati crosslink lebih rendah dari pati asli ^b	Pati crosslink lebih rendah dari pati asli ^b
(Xie <i>et al.</i> , 2019)	Gandum asli	Pati gandum asli	80°C	13,55%	69,19%
		4% STMP		8,07%	44,12%
	Gandum ukuran besar dan beraturan (tipe A)	Pati gandum asli		12,24g/g	65,63%
		4% STMP		7,59g/g	41%
	Gandum ukuran kecil dan tidak beraturan (tipe B)	Pati gandum asli		12,11g/g	67,71%
4% STMP		7,53g/g	29,79%		

Keterangan: ^aRentang hasil dari konsentrasi, ^bHasil hanya dilampirkan dalam bentuk grafik

3.7 Sifat Gelatinisasi

Gelatinisasi merupakan proses hidrotermal yang menghasilkan perubahan integritas struktur organisasi molekul pati yang tidak utuh lagi. Parameter suhu transisi gelatinisasi meliputi T_o (Temperatur onset), T_p (Temperatur puncak), T_c (*Conclusion temperature*), dan ΔH_{gel} (Entalpi gelatinisasi). Umumnya pati dengan suhu gelatinisasi tinggi dan puncak endotermik yang sempit memiliki molekul atau kristal yang lebih stabil (Ashogbon *et al.*, 2020).

Hasil gelatinisasi yang tercantum dalam tabel 4 memperlihatkan bahwa kebanyakan pati crosslink dalam *review* ini memiliki suhu gelatinisasi (T_o , T_p , dan T_c) dan entalpi gelatinisasi (ΔH_{gel})

yang lebih tinggi. Pati hasil crosslink membutuhkan suhu dan energi yang lebih tinggi untuk mencapai gelatinisasi. Sehingga stabilitas molekul yang dihasilkan dengan agen crosslink STMP lebih stabil daripada pati asli. Stabilitas molekul pati crosslink akibat dari pengikatan gugus fosfat STMP yang berpengaruh pada sifat struktur pati asli (Vamadevan and Bertoft, 2015; Ashogbon *et al.*, 2020).

Berbeda dengan pati pisang raja yang mengalami penurunan temperatur dan entalpi gelatinisasi dari pada pati asli. Menurut Zaidul *et al.* (2008) kandungan lemak dan protein dapat mengganggu hasil yang diperoleh dengan DSC dalam matriks. Karena entalpi gelatinisasi (ΔH_g) secara khusus merupakan energi bersih yang dibutuhkan untuk melakukan proses fisika-kimia seperti pembengkakan dan penataan ulang molekul rantai pati, yang mengarah ke gelatinisasi (Díaz *et al.*, 2017). Menurut Cooke and Gidley (1992) melaporkan bahwa perubahan entalpi mencerminkan hilangnya tatanan molekul dalam struktur internal pati. Maka dari penurunan ini menunjukkan bahwa pati crosslink tidak hanya mempengaruhi pada ikatan hidrogen tetapi juga ikatan kovalen setelah proses crosslinking, dan dengan demikian struktur internal lebih kompleks dan amorf, yang menyebabkan nilai perubahan entalpi pati crosslinking lebih rendah daripada pati asli.

Konsentrasi sodium trimetaphosphate (STMP) memiliki peran terhadap gelatinisasi pati, semakin tinggi konsentrasi yang digunakan maka entalpi gelatinisasi semakin tinggi. Hal ini berkaitan dengan penguatan struktur pati pada ikatan intra dan antarmolekul dari molekul amilosa dan amilopektin atau ikatan didalam molekul amilosa oleh agen crosslink. Sehingga membutuhkan suhu yang tinggi untuk merusak struktur kristalin pati. Proses gelatinisasi pati juga dipengaruhi oleh kandungan amilosa dan amilopektin pati, ukuran granul pati, tipe pola kristal pati, dan jumlah air yang tersedia Ashogbon *et al.*, 2020).

Amilopektin struktur rantai pendek memiliki pengaruh terhadap gelatinisasi pati. Rantai amilopektin pendek dalam jumlah yang banyak dalam suatu pati dapat menghasilkan temperatur gelatinisasi dan entalpi rendah. Karena gelatinisasi biasanya akan menghilangkan struktur kristal heliks ganda dari amilopektin, sehingga peningkatan amilopektin menyebabkan penurunan efisiensi untuk melindungi kristalin pati (Jane, 2007; Cai *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2018). Semua pati alami dalam *review* ini memiliki pola kristal tipe A dan C dengan hasil temperatur gelatinisasi dan entalpi lebih tinggi dari pati asli kecuali pisang raja. Pola kristal tipe C memiliki struktur yang rumit dari gabungan tipe A dan B. Pada perbandingan penyusun tipe A yang lebih banyak mengakibatkan peningkatan suhu gelatinisasi pati lebih karena kristalinitas tipe A memiliki derajat lebih tinggi dan stabil.

Tabel 4. Hasil analisis temperatur dan entalpi gelatinisasi beberapa pati alami modifikasi dengan STMP

Referensi	Sumber pati	Konsentrasi STMP	T _o (°C)*	T _p (°C)*	T _c (°C)*	ΔH _{gel} (J/g)*
(Gutiérrez, 2018)	Pisang raja	Pati asli	71	77	-	-8*
		2g STMP	49	70	-	-47
(Chen <i>et al.</i> , 2017)	Kudzu ^a	Pati asli	76,74	-	113,16	Lebih rendah dari pati crosslink
		5%, 10%, dan 12% STMP	100,02-106,26	-	116,37-126,75	Lebih tinggi dari pati asli ^a
(Rao <i>et al.</i> , 2016)	Biji psyllium	Pati asli	-	-	-	Lebih rendah dari pati crosslink
		1g STMP	-	-	-	Lebih tinggi dari pati asli ^a
(Sharma <i>et al.</i> , 2020)	Kacang faba atau kara oncet	Pati asli	62,7	68,4	73,3	9,47
		1% STMP	64,3	69,9	78,5	10,7
		3% STMP	63,1	69,2	78,2	12,0
		5% STMP	63,7	69,6	83,8	14,2
(Sukhija <i>et al.</i> , 2016a)	Ubi kaki gajah atau suweg	Pati asli	79,7	82,0	85,9	12,3
		3% STMP	81,9	84,1	88,2	15,12
(Sukhija <i>et al.</i> , 2016b)	Rimpang teratai	Pati asli	68,30	72,04	76,81	13,71
		3% STMP	70,68	73,14	86,17	13,56
(Xie <i>et al.</i> , 2019)	Gandum ^b	Pati asli	-	-	-	-
		4% STMP	-	-	-	-
(Desam <i>et al.</i> , 2018)	Jagung/maize ^c	Pati asli	-	-	-	109538,8 J/mol ^c atau 0,374 J/g
		0,1% dan 0,2%	-	-	-	168893,5 J/mol ^c atau 0,755 J/g

^aHasil dari pembahaasan artikel, ^bMenggunakan pengukuran TGA (*Thermal gravimetric analysis*): Penurunan berat molekul pertama dan kedua pada temperatur 100°C dan 150-360°C, ^cHanya mengkur nilai R (pati asli= 341,38-351,8 K, pati crosslink= 341,2-352,7 K dan 341,3-355,1 K), Molecular wight 0,1% = 293.000 g/mol dan 0,2% = 223.700 g/mol, *T_o = *Onset temperature* (Temperatur onset) (°C), T_p = *Peak temperature* (Temperatur puncak) (°C), T_c = *Conclusion temperature* (°C), ΔH_{gel} = Entalpi gelatinisasi (J/g), menunjukkan reaksi eksoterm

4. PENUTUP

Hasil studi literatur ini dapat disimpulkan bahwa sodium trimetaphosphate (STMP) memiliki pengaruh terhadap karakterisasi fisikokimia beberapa pati alami. Sodium trimetaphosphate (STMP) sebagai crosslinking aget mayoritas berpengaruh pada perubahan karakteristik sifat fisikokimia meliputi perubahan derajat crosslinking, kandungan amilosa, karakteristik morfologi granul pati, adanya *peak* gugus fungsi baru (P=O, P-O, dan P-O-C), *swelling power* rendah, kelarutan rendah, dan stabilitas gelatinisasi terhadap pemberian suhu. Sehingga karakteristik pati alami yang dihasilkan dapat dimanfaatkan pengaplikasiannya dalam beberapa bidang.

DAFTAR PUSTAKA

- Ashogbon A.O., 2018, Contradictions in the study of some compositional and physicochemical properties of starches from various botanical sources, *Starch/Staerke*, Volume 70, Issue1-2, <https://doi.org/10.1002/star.201600372>
- Ashogbon A.O., Akintayo E.T., Oladebeye A.O., Oluwafemi A.D., Akinsola A.F. and Imanah O.E., 2020, Developments in the isolation, composition, and physicochemical properties of legume starches, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1–22.
- Ashogbon A.O. and Akintayo E.T., 2014, Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review, *Starch/Staerke*, Vol.66 No.1/2 pp.41-57
- ASTM, 2013, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials E96/E96M, *Annual Book of ASTM Standards*
- Bemiller J.N., 2011, Pasting, paste, and gel properties of starch-hydrocolloid combinations, *Carbohydrate Polymers*, 86 (2), 386–423. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.064>.
- Benavent-Gil Y. and Rosell C.M., 2017, Morphological and physicochemical characterization of porous starches obtained from different botanical sources and amylolytic enzymes, *International Journal of Biological Macromolecules*, 513, 587-595
- Chen B., Dang L., Zhang X., Fang W., Hou M., Liu T. and Wang Z., 2017, Physicochemical properties and micro-structural characteristics in starch from kudzu root as affected by cross-linking, *Food Chemistry*, 219, 93–101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.128>.
- Chen J., Wang Y., Liu J. and Xu X., 2020, Preparation, characterization, physicochemical property and potential application of porous starch: A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 1169–1181. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.055>.
- Department of Food Technology, 2015, Pati Alami Vs Pati Termodifikasi, *Binus University Food Technology* Terdapat di: <https://foodtech.binus.ac.id/2015/10/12/pati-alami-vs-pati-termodifikasi/> [Diakses pada January 10, 2021].
- Desam G.P., Li J., Chen G., Campanella O. and Narsimhan G., 2018, Prediction of swelling behavior of crosslinked maize starch suspensions, *Carbohydrate Polymers*, 199, 331–340.
- Gombás Á., Antal I., Szabó-Révész P., Marton S. and Erős I., 2003, Quantitative determination of crystallinity of alpha-lactose monohydrate by Near Infrared Spectroscopy (NIRS), *Int J Pharm*, 256(1-2):25-32. doi: 10.1016/s0378-5173(03)00059-0.
- Gutiérrez T.J., Morales N.J., Pérez E., Tapia M.S. and Famá L., 2015, Physico-chemical properties of edible films derived from native and phosphated cush-cush yam and cassava starches, *Food Packaging and Shelf Life*, 3, 1–8.
- Gutiérrez T.J., 2018, Plantain flours as potential raw materials for the development of gluten-free functional foods, *Carbohydrate Polymers*, 202, 265–279.
- Hong J.S., BeMiller J.N. and Huber K.C., 2016, Impact of reagent infiltration time on reaction patterns and pasting properties of modified maize and wheat starches, *Carbohydrate Polymers*,

151, 851–861.

- Jyothi A.N., Moorthy S.N. and Rajasekharan K.N., 2006, Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch, *Starch/Staerke*, 58(6): 292-299
- Liu J., Wang B., Lin L., Zhang J., Liu W., Xie J. and Ding Y., 2014, Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch, *Food Hydrocolloids*, 36, 45–52.
- Punia S., 2020, Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic - A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 144, 578–585. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.088>.
- Rahaju Maulani R., Fardiaz D., Kusnandar F. and Candra Sunarti T., 2014, Characterization of chemical and physical properties of hydroxypropylated and cross-linked arrowroot (*Marantha arundinacea*) starch, *Journal of Engineering and Technological Sciences*, Vol 45 no 3, 207-221
- Rao M.R.P., Warriar D.U., Gaikwad S.R. and Shevate P.M., 2016, Phosphorylation of psyllium seed polysaccharide and its characterization, *International Journal of Biological Macromolecules*, 85, 317–326.
- Rowe et al, 2009, *Handbook of Pharmaceutical Excipients Sixth Edition*,
- Sang Y., Bean S., Seib P.A., Pedersen J. and Shi Y.C., 2008, Structure and functional properties of sorghum starches differing in amylose content, *J. Agric. Food Chem.*, 56 (15), 6680–6685
- Sechi N. da S.M. and Marques P.T., 2017, Preparation and physicochemical, structural and morphological characterization of phosphorylated starch, *Materials Research*, 20, 174–180.
- Sharma V., Kaur M., Sandhu K.S. and Godara S.K., 2020, Effect of cross-linking on physico-chemical, thermal, pasting, in vitro digestibility and film forming properties of Faba bean (*Vicia faba* L.) starch, *International Journal of Biological Macromolecules*, 159, 243–249.
- Singh J., Colussi R., McCarthy O.J. and Kaur L., 2016, Potato starch and its modification, Dalam *Advances in potato chemistry and technology*, Elsevier, pp. 195–247.
- Singh J., Kaur L. and 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
- Sukhija S., Singh S. and Riar C.S., 2016a, Effect of oxidation, cross-linking and dual modification on physicochemical, crystallinity, morphological, pasting and thermal characteristics of elephant foot yam (*Amorphophallus paeoniifolius*) starch, *Food Hydrocolloids*, 55, 56–64.
- Sukhija S., Singh S. and Riar C.S., 2016b, Physicochemical, crystalline, morphological, pasting and thermal properties of modified lotus rhizome (*Nelumbo nucifera*) starch, *Food Hydrocolloids*, 60, 50–58.
- Wang X., Reddy C.K. and Xu B., 2018, A systematic comparative study on morphological, crystallinity, pasting, thermal and functional characteristics of starches resources utilized in China, *Food Chemistry*, 259, 81-88

Xie Y., Zhang B., Li M.-N. and Chen H.-Q., 2019, Effects of cross-linking with sodium trimetaphosphate on structural and adsorptive properties of porous wheat starches, *Food Chemistry*, 289, 187–194.