



**SINTESIS DAN SIFAT KIMIA FISIKA KOPOLIMER
TEPUNG MOCAL (Modified Cassava Flour) DAN ASAM SITRAT**

SKRIPSI

Oleh

**Siti Aisyah Ika Yuniarti
NIM 071810301023**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2012**



**SINTESIS DAN SIFAT KIMIA FISIKA KOPOLIMER
TEPUNG MOCAL (Modified Cassava Flour) DAN ASAM SITRAT**

SKRIPSI

diajukan guna melengkapi tugas akhir dan memenuhi salah satu syarat untuk menyelesaikan Program Studi Kimia (S1) dan mencapai gelar Sarjana Sains

Oleh

**Siti Aisyah Ika Yuniarti
NIM 071810301023**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2012**

PERSEMBAHAN

Skripsi ini saya persembahkan kepada:

1. Ibu Hj. Kurniati Chusnah dan Bapak H. Muhammad Supardi, yang tidak pernah berhenti untuk selalu mendoakan, mencurahkan segenap kasih sayang dan perhatian, mendidik dengan penuh kesabaran dan mendukung disetiap langkah.
2. Adikku tersayang, Laily Dwi Rahmawati yang selalu memberikan keceriaan setiap harinya.
3. Keluarga Besar Pak De Chusnul Arifin Damuri dan Bu de Khorotul Aini, Terima kasih atas doa dan dukungan yang diberikan selama ini.
4. Seluruh Bapak-Ibu guru TK Al-Islah Mayang; SD Negeri Mayang 1; SMP Negeri 6 Jember; SMA Negeri 1 Arjasa; Bapak-Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember.
5. Almamaterku tecinta, Kimia FMIPA Universitas Jember.

MOTTO

Sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan. Maka apabila kamu telah selesai (dari suatu urusan), kerjakanlah dengan sungguh-sungguh (urusan) yang lain.
(terjemahan Surat Al-Insyirah ayat 6-7) *)

It is not essential to be the same as others, but it will be something precious if you can be the inspirator for them. You can say that they are Good but you must say to yourself that I am Excellent.
(Evi Liyantini, S.Pd)

*) Departemen Agama Republik Indonesia. 2005. *Al-Qur'an dan Terjemahannya*. Bandung: Jamanatul Ali Art.

PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Siti Aisyah Ika Yuniarti

NIM : 071810301023

menyatakan dengan sesungguhnya bahwa skripsi yang berjudul "Sintesis dan Sifat Kimia Fisika Kopolimer Tepung Mocal (Modified Cassava Flour) dan Asam Sitrat" adalah benar-benar hasil karya sendiri, kecuali kutipan yang sudah saya sebutkan sumbernya, belum pernah diajukan pada institusi mana pun, dan bukan karya jiplakan. Saya bertanggung jawab atas keabsahan dan kebenaran isinya sesuai dengan sikap ilmiah yang harus dijunjung tinggi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya, tanpa adanya tekanan dan paksaan dari pihak mana pun serta bersedia mendapat sanksi akademik jika ternyata di kemudian hari pernyataan ini tidak benar.

Jember, 17 Februari 2012

Yang menyatakan,

Siti Aisyah Ika Yuniarti

NIM 071810301023

SKRIPSI**SINTESIS DAN SIFAT KIMIA FISIKA KOPOLIMER
TEPUNG MOCAL (Modified Cassava Flour) DAN ASAM SITRAT****Oleh****Siti Aisyah Ika Yuniarti
NIM 071810301023****Pembimbing****Dosen Pembimbing Utama : Drs. Achmad Sjaifullah, M.Sc, Ph.D**
Dosen Pembimbing Anggota : Dwi Indarti, S.Si, M.Si

PENGESAHAN

Skripsi berjudul "Sintesis dan Sifat Kimia Fisika Kopolimer Tepung Mocal (Modified Cassava Flour) dan Asam Sitrat" telah diuji dan disahkan pada :

hari, tanggal :

tempat :Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember

Tim Penguji

Ketua,

Sekretaris,

Drs. Achmad Sjaifullah, M.Sc, Ph.D
NIP 195910091986021001

Dwi Indarti, SSi, MSi
NIP 197409012000032004

Anggota I,

Anggota II,

I Nyoman Adi Winata, SSi, MSi
NIP 197105011998021002

Ir. Neran, MKes.
NIP 194808071974121003

Mengesahkan,
Dekan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Jember,

Prof. Drs. Kusno, DEA., Ph.D
NIP. 196101081986021001

RINGKASAN

Sintesis dan Sifat Kimia Fisika Kopolimer Tepung Mocal (Modified Cassava Flour) dan Asam Sitrat; Siti Aisyah Ika Yuniarti; 071810301023; 2012; 46 Halaman; Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Mocal adalah produk tepung dari ubi kayu yang diproses menggunakan prinsip memodifikasi sel singkong secara fermentasi. Pati mocal mengandung 20,32% amilosa dan 79,68% amilopektin, bila mengalami pengolahan dan pemanasan mengakibatkan pecahnya sebagian atau seluruh granulnya. Granula pati tersebut kemudian mengalami pembengkakan (*swelling*) dan menyerap banyak air (hidrofilik) menyebabkan berubahnya struktur kimia dan sifat mekanik dari pati disebut gelatinasi pati atau pasting (pasta). Sifat pati tersebut dapat diperbaiki dengan melakukan modifikasi secara fisika maupun kimia. Salah satu modifikasi kimia pada pati dilakukan penambahan agen *cross-link* berupa Poly(asam karboksilat) seperti asam sitrat sehingga diharapkan dapat memperbaiki sifat mekanik dari pati yaitu mengurangi sifat hidrofilik, memperkuat ikatan, dan retrogradasi.

Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari sintesis kopolimer mocal dengan asam sitrat, karakteristik sifat kimia dan fisiknya terhadap derajat *swelling*, waktu *swelling* dan kecepatan *swelling* hidrogel dari kopolimer mocal yang *dicross-link* dengan variasi komposisi asam sitrat didasarkan perubahan lingkungan yaitu dalam air dan buffer dengan variasi pH, serta struktur mocal setelah penambahan asam sitrat.

Penelitian ini dibagi menjadi tiga tahap. Tahap pertama pencucian mocal. Tahap kedua adalah kopolimerisasi mocal dengan asam sitrat dengan perbandingan komposisi yang berbeda antara mocal/asam sitrat yakni 5,0/0,0 g; 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g; 5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g. Tahap ketiga merupakan karakterisasi sifat kimia dan fisika film hasil kopolimerisasi mocal/asam sitrat yang meliputi uji struktur dengan

spektrofotometer IR dan uji *swelling* hidrogel didasarkan perubahan lingkungan dalam air dan buffer dengan variasi pH.

Hasil karakteristik sifat kimia dengan spektrofotometer IR menunjukkan ada puncak dari gugus C=O ester pada bilangan gelombang sekitar 1722 cm^{-1} sampai 1737 cm^{-1} dengan penambahan komposisi mocal/asam sitrat yakni 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g; 5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g. Semakin banyak penambahan asam sitrat maka gugus C=O ester bertambah, sehingga intensitas serapan C=O ester cenderung semakin tajam dan luas area bertambah Hasil karakteristik sifat fisika kopolimer mocal yang *dicross-link* dengan asam sitrat dari uji derajat *swelling* terhadap variasi *cross-linker* pada air dan variasi pH menunjukkan bahwa semakin banyak komposisi *cross-linker* maka derajat *swelling* makin menurun. Sedangkan, Uji kecepatan *swelling* pada air dan variasi pH makin menurun dengan semakin lama waktu *swelling* sedangkan kecepatan *swelling* mengalami kenaikan dan penurunan terhadap variasi komposisi *cross-linker*.

PRAKATA

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul "Sintesis dan Sifat Kimia Fisika Kopolimer Tepung Mocal (Modified Cassava Flour) dan Asam Sitrat". Skripsi ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat menyelesaikan pendidikan strata satu (S1) pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Penulisan skripsi ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis menyampaikan terima kasih kepada:

1. Bapak Prof. Drs. Kusno, DEA., Ph.D., selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas jember;
2. Bapak Drs. Achmad Sjaifullah, M.Sc., Ph.D., selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas jember, selaku Dosen Pembimbing Akademik serta selaku Dosen Pembimbing Utama, yang telah meluangkan waktu, tenaga, dan pikiran serta perhatiannya selama penulis menjadi mahasiswa dan terselesaikannya skripsi ini;
3. Ibu Dwi Indarti, S.Si, M.Si., selaku Dosen Pembimbing Anggota yang telah meluangkan waktu dan pikiran serta perhatiannya guna memberikan bimbingan dan pengarahan demi terselesaikannya skripsi ini;
4. Bapak I Nyoman Adi Winata, S.Si., M.Si., dan Bapak Ir. Neran, M.Kes., selaku Dosen Penguji yang telah memberikan kritik dan saran serta masukan dalam penyempurnaan penyusunan skripsi ini;
5. Ibu Lusia Oktora RKS, S.F, M.Sc., Apt., yang telah meluangkan waktunya untuk memberikan bimbingan dan pengetahuan mengenai *Drug Delivery System*;
6. Ibu Ir. Wiwik Siti Windrati, MP., yang telah meluangkan waktunya untuk memberikan bimbingan dan pengetahuan mengenai Tepung Mocal;
7. Ibu Ika Oktavianawati, S.Si., M.Sc., selaku Kepala Laboratorium Kimia Organik;
8. Seluruh staf dosen pengajar dan seluruh teknisi laboratorium di Jurusan Kimia;

9. Syaifia Rachmah dan Norma Amalia sebagai teman satu tim penulis;
10. Mbak Irma Indriyani A, Mbak Hany Indah, Mbak Yennis, Mas Erix Nurhariyanto, Aditia Widya A, dan Vici Saka D yang telah banyak memberikan bantuan dan masukan;
11. Firmansyah yang selalu memberikan motivasi, kasih sayang, kebahagiaan, dan kebersamaan;
12. Seluruh teman seperjuangan angkatan 2007 yang selalu memberikan semangat dan kenangan manis bersama;
13. Teman-teman di istana Pervokma Bawah yang selalu ada dalam suka dan duka;
14. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu yang telah memberikan bantuan dan dukungan dalam penyelesaian skripsi ini.

Penulis juga menerima segala kritik dan saran dari semua pihak demi kesempurnaan skripsi ini. Penulis berharap, semoga skripsi ini dapat bermanfaat.

Jember, 17 Februari 2012

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERSEMBAHAN	ii
HALAMAN MOTTO	iii
HALAMAN PERNYATAAN	iv
HALAMAN PEMBIMBINGAN	v
HALAMAN PENGESAHAN	vi
RINGKASAN	vii
HALAMAN PRAKATA	ix
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan	3
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Manfaat	4
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Ubi Kayu	5
2.1.1 Morfologi Ubi Kayu.....	6
2.1.2 Komposisi Ubi Kayu.....	7
2.1.3 Manfaat Ubi Kayu.....	8
2.2 Mocal	9
2.2.1 Proses Pembuatan.....	11
2.2.2 Karakteristik Mocal.....	13

2.2.3	Aplikasi Mocal	15
2.2.4	Modifikasi Pati	16
2.3	<i>Cross-linking</i>	17
2.3.1	Definisi <i>Cross-linking</i>	17
2.3.2	<i>Cross-linker</i> Asam Sitrat	19
2.4	Kopolimer	20
2.5	Hidrogel	22
2.6	Derajat <i>Swelling</i>	22
2.7	Spektroskopi Infra Merah (Infrared Spectroscopy) ..	23
BAB 3.	METODE PENELITIAN	25
3.1	Tempat dan Waktu Penelitian	25
3.2	Alat dan Bahan	25
3.2.1	Alat	25
3.2.1	Bahan	25
3.3	Diagram Alir Penelitian	26
3.4	Prosedur Penelitian	26
3.4.1	Pencucian Mocal	26
3.4.2	Kopolimerisasi Mocal dengan Asam Sitrat	26
3.4.3	Uji Derajat <i>Swelling</i> , Waktu <i>Swelling</i> dan Kecepatan <i>Swelling</i>	27
3.4.4	Uji Struktur	28
BAB 4.	HASIL DAN PEMBAHASAN	29
4.1	Kopolimerisasi Mocal dengan Asam Sitrat	29
4.2	Karakteristik Kimia Film Kopolimer Mocal dengan <i>Cross-link</i> Asam Sitrat	33
4.3	Karakteristik Fisika Film Kopolimer Mocal dengan <i>Cross-link</i> Asam Sitrat dalam Air dan Variasi pH ...	35
BAB 5.	PENUTUP	42
5.1	Kesimpulan	42
5.2	Saran	42

DAFTAR PUSTAKA	43
LAMPIRAN	47

DAFTAR TABEL

	Halaman
2.1 Kadar HCN pada beberapa jenis varietas Ubi kayu	6
2.2 Kandungan kalori dan komposisi zat gizi dalam 100 gram singkong	8
2.3 Hasil analisis viskositas pasta panas dan dingin dari Mocal, Tepung Ubi kayu dan Tapioka	14
2.4 Karakteristik sifat kimia dan fisika Mocal.....	15

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
2.1 Ubi kayu.....	7
2.2 β -D-Glukosa	10
2.3 Amilosa.....	11
2.4 Amilopektin	11
2.5 Skema pembuatan Tepung Mocal	12
2.6 Struktur Asam Sitrat	19
2.7 Mekanisme reaksi esterifikasi.....	20
2.8 Empat jenis kopolimer.....	21
4.1 Mocal (a) sebelum pencucian, (b) setelah pencucian	29
4.2 Hidrogel mocal/sitrat	30
4.3 Ilustrasi <i>cross-link</i> antar molekul pati.....	31
4.4 Film hasil kopolimerisasi mocal/asam sitrat: (a) 5,0/0,0 g; (b) 5,0/0,4 g; (c) 5,0/0,5 g; (d) 5,0/0,6 g; (e) 5,0/0,7 g	32
4.5 Spektra FTIR hasil penelitian	34
4.6 Spektra FTIR. Sumber Reddy dan Yang (2010)	34
4.7 Persen derajat <i>swelling</i> film terhadap variasi konsentrasi <i>cross-linker</i> dalam (a) air, (b) buffer pH 1,2; (c) buffer pH 3; d) buffer pH 5; (e) buffer pH 7	37
4.8 Persen derajat <i>swelling</i> film terhadap berbagai waktu perendaman dalam (a) air, (b) buffer pH 1,2; (c) buffer pH 3; d) buffer pH 5; (e) buffer pH 7	38
4.9 Kecepatan <i>swelling</i> film terhadap waktu perendaman dalam (a) air, (b) buffer pH 1,2; c) buffer pH 3; (d) buffer pH 5; (e) buffer pH 7	39
4.10 Kecepatan <i>swelling</i> film terhadap variasi konsentrasi <i>cross-linker</i> dalam (a) air, (b) buffer pH 1,2; (c) buffer pH 3; d) buffer pH 5; (e) buffer pH 7	40

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
A. Hasil FTIR Film Mocal dengan Variasi Komposisi Asam Sitrat sebagai <i>Cross-link</i>	43
B. Hasil <i>Swelling</i> Film Mocal dengan Variasi Komposisi Asam Sitrat sebagai <i>Cross-link</i> dalam Variasi Larutan	47

BAB 1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Mocal adalah produk tepung dari ubi kayu yang diproses menggunakan prinsip memodifikasi sel singkong secara fermentasi. Mikroba yang tumbuh dan mendominasi dalam proses fermentasi adalah mikroba bakteri asam laktat yang akan menghasilkan enzim spesifik yakni enzim pektinolitik dan selulolitik. Bakteri tersebut akan mendegradasi dinding sel ubi kayu sehingga granula pati terliberasi dan selulosa akan tertinggal dalam rendaman. Pati kemudian dihidrolisis oleh enzim dengan cara memutuskan ikatan glikosida α -(1,4) yang menghubungkan antara residu glukosa yang berdekatan dalam rantai sehingga menghasilkan monosakarida dan senyawa turunannya. Monosakarida terbanyak dalam pati adalah D-glukosa (Subagio,2006).

Karakteristik mocal tidak sama dengan tapioka yakni pada proses pembuatan dan granula pati mocal. Granula pati mocal tidak terliberasi secara sempurna karena masih mengandung serat kasar dan jumlah residu lain yang signifikan. Pati mocal mengandung 20,32% amilosa dan 79,68% amilopektin, bila mengalami pengolahan dan pemanasan mengakibatkan pecahnya sebagian atau seluruh granulanya. Granula pati tersebut kemudian mengalami pembengkakan (*swelling*) dan menyerap banyak air (hidrofilik) menyebabkan berubahnya struktur kimia dan sifat mekanik dari pati disebut gelatinasi pati atau pasting (pasta). Sifat pati tersebut dapat diperbaiki dengan melakukan modifikasi secara fisika maupun kimia.

Salah satu modifikasi kimia pada pati dilakukan penambahan berupa senyawa sintetik sebagai agen *cross-link* sehingga diharapkan dapat memperbaiki sifat mekanik dari pati yaitu mengurangi sifat hidrofilik, memperkuat ikatan, dan retrogradasi. Namun, penggunaan senyawa sintetik ini relatif beracun, mahal dan

blending polimer sintetik dengan pati pada temperatur yang tinggi dapat merusak pati dan mengurangi sifat dasar pati.

Cross-linking atau dikenal dengan sebutan ikatan silang dapat digambarkan sebagai ikatan antara dua rantai polimer yang bergabung satu sama lain melalui suatu cabang (*branch*) (Odion, 1991). Ikatan antar polimer ini dapat terjadi dengan bantuan *cross-link agent* yang jumlahnya 2-12% dari jumlah masing-masing komponen polimer yang berikatan (Wenten, 1999). Sedangkan pada penelitian yang dilakukan oleh Ghanbarzadeh *et al.* (2011) pada komposisi *cross-link* asam sitrat 15% (dari berat pati) akan menghasilkan sifat plastik film, sehingga dalam penelitian ini digunakan variasi asam sitrat dibawah 15 % (dari berat pati).

Poly(asam karboksilat) seperti asam sitrat yang relatif murah merupakan bahan kimia yang tidak beracun dapat digunakan sebagai agen *cross-link*. Gugus karboksilat pada asam sitrat dapat membentuk ikatan yang kuat dari gugus hidroksil pada pati sehingga mampu memperbaiki sifat termal, mengatur stabilitas air dan mengurangi retrogradasi (Yu, Wang dan Ma, 2005). Reddy dan Yang (2010) telah melakukan pengujian terhadap penggunaan asam sitrat sebagai agen *cross-link* dengan tepung lain yang komposisi amilopektinnya lebih sedikit dan hasilnya menunjukkan kenaikan kuat tarik ikatan sebesar 150%. Selain itu perbaikan sifat mekanik pati lainnya dalam jumlah kecil dapat ditambahkan *plasticizer* yaitu gliserol. Penambahan *plasticizer* dapat mengurangi interaksi intermolekul antara rantai polimer sehingga menghasilkan pati yang bersifat fleksibel.

Ghanbarzadeh *et al.* (2011) telah melakukan penelitian mengenai sintesis pati jagung dengan penambahan gliserol serta variasi komposisi asam sitrat sebagai agen *cross-link*. Penelitian tersebut dilakukan pemanasan 90°C selama 30 menit yang menghasilkan kuat tarik film yang meningkat dengan menurunnya kelarutan film dalam air berdasarkan variasi komposisi asam sitrat. Sintesis ini dapat juga digunakan untuk sintesis kopolimer mocal dengan asam sitrat atau dengan memilih strategi sintesis lainnya sehingga diperoleh hasil yang lebih baik dari penelitian sebelumnya.

Mocal dan asam sitrat membentuk hidrogel dari suatu kopolimer yang diuji karakteristik sifat kimia dan sifat fisiknya. Karakteristik kopolimer mocal-asam sitrat tersebut diharapkan digunakan sebagai acuan untuk disesuaikan dalam penggunaan aplikasi lain. Salah satunya adalah sebagai calon Sistem Penghantaran Obat (*Drug Delivery System*). Sistem penghantaran obat ini dibuat tertahan di lambung dengan menggunakan polimer yang menyebabkan obat akan tertahan lebih lama dalam lambung dan melepaskan obat secara kontinyu. Salah satu karakteristik matriks tertahan di lambung yakni dapat membengkak (*swelling*) setelah kontak dengan cairan lambung pada pH asam (Samsuri, 2008).

Penelitian ini difokuskan untuk mempelajari sintesis kopolimer mocal dengan asam sitrat, karakteristik sifat kimia dan fisiknya terhadap derajat *swelling*, waktu *swelling* dan kecepatan *swelling* hidrogel dari kopolimer mocal yang *dicross-link* dengan variasi komposisi asam sitrat didasarkan perubahan lingkungan yaitu dalam air dan buffer dengan variasi pH, serta struktur mocal setelah penambahan asam sitrat.

1.2 Rumusan Masalah

Masalah yang ada dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana mensintesis kopolimer mocal dengan asam sitrat?
2. Bagaimana karakteristik sifat kimia dan fisika dari kopolimer mocal yang *dicross-link* dengan variasi komposisi asam sitrat bila ditinjau dari uji derajat *swelling*, waktu *swelling* dan kecepatan *swelling* dalam air dan buffer dengan variasi pH, serta uji struktur?

1.3 Tujuan

Tujuan penelitian ini adalah :

1. Mempelajari sintesis kopolimer mocal dengan asam sitrat.
2. Mempelajari karakteristik sifat kimia dan fisika dari kopolimer mocal yang *dicross-link* dengan variasi komposisi asam sitrat bila ditinjau dari uji derajat

swelling, waktu *swelling* dan kecepatan *swelling* dalam air dan buffer dengan variasi pH, serta uji struktur.

1.4 Batasan Masalah

1. *Cross-linker* yang digunakan untuk membentuk kopolimer adalah asam sitrat.
2. Mocal yang digunakan berbahan dasar ubi kayu putih dengan fermentasi 48 jam.
3. Komposisi asam sitrat yang digunakan bervariasi.
4. pH buffer yang digunakan adalah 1.2, 3, 5 dan 7.
5. Waktu pemanasan 90°C selama 30 menit.
6. Karakterisasi sifat kimia kopolimer mocal dan asam sitrat adalah penentuan struktur menggunakan FTIR.
7. Karakterisasi sifat fisika kopolimer mocal dan asam sitrat adalah dari uji derajat *swelling*, waktu *swelling* dan kecepatan *swelling* dalam air dan buffer dengan variasi pH.

1.5 Manfaat

Dari penelitian ini diharapkan dapat diperoleh manfaat sebagai berikut :

1. Memberikan informasi mengenai karakterisasi sifat kimia dan fisika dari polimer yang berbahan dasar mocal dengan *cross-link* asam sitrat dengan variasi komposisi.
2. Memberikan informasi seberapa efektif kopolimer mocal dan asam sitrat dapat digunakan sebagai calon *Drug Delivery System*.

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Ubi kayu (*Manihot esculenta C*)

Ubi kayu merupakan tanaman perdu yang berasal dari Amerika Selatan dengan lembah sungai Amazon sebagai tempat penyebarannya (Odigboh dalam Chan, 1983). Di Indonesia ubi kayu digolongkan ke dalam kelompok tanaman pangan (*food crops*). Walaupun komoditi tersebut dapat dimanfaatkan untuk berbagai keperluan industri dan pakan. Diperkirakan sekitar 77% ubi kayu digunakan sebagai bahan pangan. Klasifikasi tanaman ubi kayu adalah sebagai berikut:

Kingdom	: Plantae (tumbuhan)
Divisi	: spermatophyte (tumbuhan berbiji)
Sub Divisi	: Angiospermae (berbiji tertutup)
Kelas	: Dicotyledoneae (biji berkeping dua)
Ordo	: Euphorbiales
Famili	: Euphorbiaceae
Genus	: <i>Manihot</i>
Spesies	: <i>Manihot esculenta C</i>

Varietas-varietas ubi kayu yang unggul yang biasa ditanam penduduk Indonesia, antara lain: Valenca, Mangi, Betawi, Basiorao, Bogor, SPP, Muara, Mentega, Andira 1, Gading, Andira 2, Malang 1, Malang 2, dan Andira 4. Sedangkan berdasarkan informasi petani di daerah *Tapal Kuda*, varietas yang sering ditanam di daerah itu adalah Aspro dan Faroka (untuk diambil patinya), Randu, Kidang, Karet, dan Kuning (untuk kebutuhan dikonsumsi) (Subagio, 2006).

Tanaman ubi kayu dapat tumbuh dengan baik di dataran rendah sampai tinggi antara 10-1.500 m dpl, namun yang paling ideal adalah pada ketinggian 10-700 m dpl, lebih dari itu masa panen semakin lambat. Tanaman ubi kayu membutuhkan

kondisi iklim yang panas dan lembap dengan suhu minimal 10⁰C, kelembapan udara (RH) 60-65%, dan curah hujan 700-1.500 mm/tahun. Kondisi atau struktur tanah di lahan budi daya ubi kayu sangat berpengaruh terhadap kualitas dan kuantitas hasil produksi. Jenis tanah yang paling ideal untuk tanaman ubi kayu adalah aluvial, latosol, podzolik merah kuning, mediteran, grumosol dan andosol (Suprpti, 2002).

Menurut Soetanto (2001), jenis ubi kayu dapat dibedakan berdasarkan kandungan asam sianida (HCN) yang dihitung dalam mg HCN/kg ubi kayu basah kupas. Pada beberapa jenis ubi kayu terkandung HCN tinggi, namun pada beberapa jenis ubi kayu yang lain kandungan HCN relatif rendah atau bahkan tidak ada.

Wargiono dan Barret (1989) menyatakan, bahwa berdasarkan sifatnya ubi kayu digolongkan dalam 2 golongan yaitu pahit (kandungan HCN > 50 mg/kg bahan) dan golongan manis (kandungan HCN < 50 mg/kg bahan). Umumnya yang dikonsumsi adalah varietas manis, sedangkan varietas pahit digunakan untuk tujuan industri. Kadar HCN pada beberapa jenis varietas ubi kayu terdapat pada tabel 2.1

Tabel 2.1 Kadar HCN pada beberapa jenis varietas ubi kayu

No	Jenis	Kadar HCN (mg/kg ubi kayu basah kupas)
1	Valenca	< 50
2	Mangi	< 50
3	Andira 2	50-100
4	Bogor	> 100
5	SPP	> 100
6	Muara	> 100
7	Mentega	< 50

Sumber: Departemen Kesehatan Direktorat Gizi 1979 dalam Soetanto (2001).

2.1.1 Morfologi Ubi kayu

Ubi kayu ini merupakan tanaman dikotil berumah satu yang ditanam untuk diambil patinya yang sangat layak cerna. Pohon ubi kayu dapat tumbuh hingga 1-4

meter dengan daun besar yang menjari dengan 5 hingga 9 belahan lembar daun. Batangnya memiliki pola percabangan yang khas, yang keragamannya tergantung pada kultivar (Rubatzky dan Yamaguchi, 1995).

Bagian dari ubi kayu yang dapat dimakan mencapai 80-90%. Bentuknya dapat berupa silinder, kerucut, atau oval (Wankhede, Satwadhar, dan Sawate dalam Salunkhe dan Kadam, 1998). Panjang ubi kayu berkisar 15 hingga 100 cm dan diameternya 3 hingga 15 cm. Bobot ubi kayu berkisar beberapa ratus gram hingga 15 kg. Tanaman ubi kayu umumnya menghasilkan sekitar 5-10 ubi kayu (Rubatzky dan Yamaguchi, 1995). Ubi kayu yang matang terdiri atas tiga lapisan yang jelas yaitu; peridermis luar, cortex, dan daging bagian tengah (Odigboh dalam Chan, 1983). Ubi kayu dapat dilihat pada Gambar 2.1



Gambar 2.1: Ubi kayu (Grahito,2007)

2.1.2 Komposisi Kimia Ubi kayu

Menurut Wankhede *et al.* (dalam Salunkhe dan Kadam, 1998) ubi kayu merupakan salah satu sumber kalori bagi penduduk kawasan tropis di dunia. Ubi kayu kaya akan karbohidrat yaitu sekitar 80-90% (bb) dengan pati sebagai komponen utamanya. Menurut Odigboh (dalam Chan, 1983), ubi kayu relatif kaya akan kalsium dan asam askorbat (vitamin C). Namun ubi kayu ini tidak dapat langsung dikonsumsi dalam bentuk segar tapi selalu dilakukan pengolahan seperti pemanasan, perendaman dalam air, penghancuran, atau beberapa proses tradisional lainnya dengan tujuan untuk detoksifikasi atau membuang HCN yang bersifat mematikan yang dikandung

dari semua varietas ubi kayu. Kandungan kalori dari komposisi zat gizi dalam 100 gram ubi kayu terdapat pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Kandungan kalori dan komposisi zat gizi dalam 100 gram ubi kayu

Komposisi Kimia	Jumlah
Air (g)	62,5
Karbohidrat (g)	34,7
Protein (g)	1,2
Lemak (g)	0,3
Ca (mg)	33,0
Fe (mg)	0,7
Thiamin B1 (mg)	0,06
Riboflavin (mg)	0,03
Niacin (mg)	0,6
Vitamin C (mg)	36
Energi (kal)	146,0

Sumber: Odigboh dalam Chan (1983)

Pati ubi kayu mengandung 83% amilopektin yang mengakibatkan pasta yang terbentuk menjadi bening dan kecil kemungkinan untuk terjadi retrogradasi (Friedman, 1950; Gliksman, 1969 dikutip Odigboh dalam Chan, 1983). Menurut Murphy (dalam Phillips dan Williams, 2000), ukuran granula pati ubi kayu 4-35 μ m, berbentuk oval, kerucut dengan bagian atas terpotong, dan seperti *kettle drum*. Suhu gelatinisasi pada 62-73 °C, sedangkan suhu pembentukan pasta pada 63 °C.

2.1.3 Manfaat Ubi kayu

Ubi kayu merupakan komoditas hasil pertanian, sumber karbohidrat yang penting setelah beras. Namun sesuai dengan perkembangan teknologi, ubi kayu tidak

hanya dimanfaatkan sebagai makanan saja tetapi juga dimanfaatkan sebagai bahan baku industri, terutama industri pellet atau makanan ternak dan industri pengolahan tepung. Industri pengolahan tepung akan menghasilkan antara lain: tepung tapioka yang merupakan bahan baku pembuatan pupuk, gula cair, industri tekstil dan sebagainya (Soetanto, 2001).

Potensi ubi kayu sebagai bahan pangan di dunia ditunjukkan dengan fakta bahwa tiap tahun 300 juta ton ubi kayu dihasilkan dunia akan dijadikan makanan sepertiga penduduk di negara-negara tropis. Di samping itu, sekitar 45% dari total produksi ubi kayu dunia langsung dikonsumsi oleh produsen sebagai sumber kalori di beberapa Negara (Rukmana, 1997).

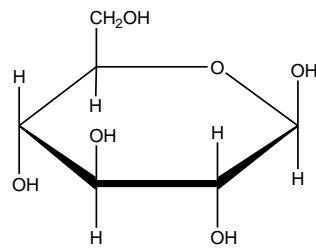
Menurut Suprati (2002), ubi kayu dapat diproses menjadi berbagai macam produk jadi yang dapat langsung dikonsumsi dan produk setengah jadi yang merupakan produk antara. Produk antara tersebut perlu diproses lebih lanjut dahulu menjadi produk-produk tertentu baru kemudian dapat dikonsumsi sebagai berikut:

- a. Produk jadi, berupa makanan olahan atau jajanan dari ubi kayu, antara lain adalah getuk, sawut, utri (lemet), ubi kayu rebus atau goreng, kerupuk, tape dan cake.
- b. Produk setengah jadi, yaitu gablek, chip, tepung gablek, tepung kasava (tepung ubi kayu), tepung tapioka (kanji) dan onggok (ampas tapioka).

2.2 Mocal (*Modified Cassava Flour*)

Mocal adalah produk tepung dari ubi kayu yang diproses menggunakan prinsip memodifikasi sel ubi kayu secara fermentasi. Mikroba yang tumbuh dan mendominasi dalam proses fermentasi adalah mikroba bakteri asam laktat yang akan menghasilkan enzim spesifik yakni enzim pektinolitik dan selulolitik (aktivitas bakteri dalam perombakan selulosa dengan bantuan enzim selulosa). Bakteri tersebut akan mendegradasi dinding sel ubi kayu sehingga granula pati terliberasi. Pati yang keluar akan mengalami gelatinasi dengan suhu tertentu dan selulosa akan tertinggal dalam rendaman. Pati kemudian dihidrolisis oleh enzim dengan cara memutuskan

ikatan glikosida α -(1,4) yang menghubungkan antara residu glukosa yang berdekatan dalam rantai sehingga menghasilkan monosakarida dan senyawa turunannya. Monosakarida terbanyak dalam pati adalah D-glukosa. Struktur dari D-glukosa ada pada gambar 2.2.



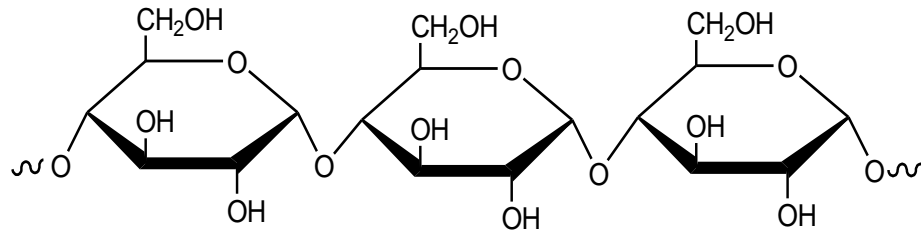
Gambar 2.2 β -D-Glukosa

Monosakarida tersebut akan digunakan sebagai bahan baku untuk menghasilkan asam-asam organik antara lain asam laktat dan asam asetat, serta sedikit asam propionat dan asam butirat.

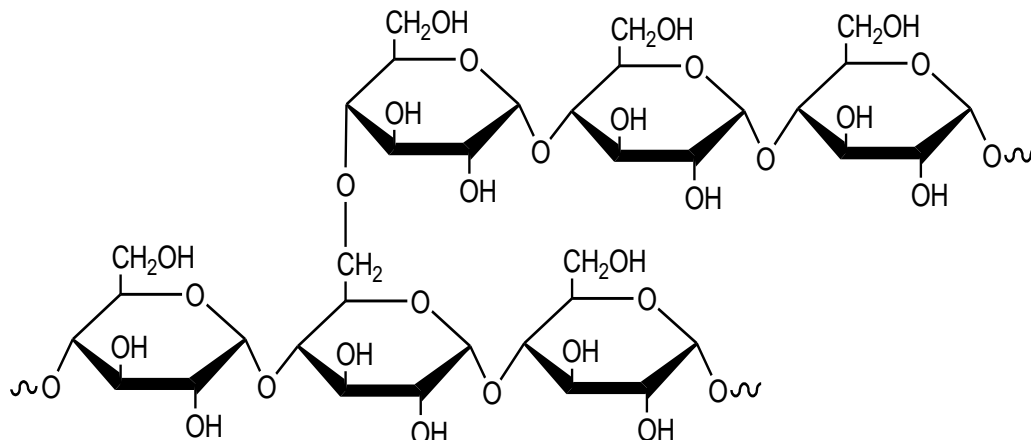
Mocal memiliki kandungan pati sebesar 90,55% dari berat keringnya. Pati adalah polisakarida penyimpanan yang paling penting di alam yang khas bagi sel tanaman. Pati terdapat di dalam sel dalam bentuk gumpalan besar atau granula. Beberapa polisakarida berfungsi sebagai bentuk penyimpanan bagi monosakarida, sedangkan yang lain berfungsi sebagai unsur struktural di dalam dinding sel dan jaringan pengikat. Hidrolisis sempurna oleh asam atau oleh enzim spesifik terhadap polisakarida menghasilkan monosakarida atau senyawa turunannya. Terdapat dua jenis polisakarida yakni homopolisakarida yang mengandung hanya satu jenis unit monomer, dan heteropolisakarida yang mengandung dua atau lebih jenis unit monosakarida yang berbeda. Contoh suatu homopolisakarida adalah pati dengan ikatan α -glikosidik (Lehninger, 1982).

Pati mengandung dua jenis polimer glukosa yang dapat dipisahkan dengan air panas. Fraksi terlarut disebut amilosa dan fraksi tidak larut disebut amilopektin (Winarno, 1984). Struktur amilosa merupakan struktur lurus dengan ikatan α -(1,4)-D-glukosa, amilopektin terdiri atas struktur bercabang dengan ikatan α -(1,4)-D-glukosa

dan titik percabangan amilopektin merupakan ikatan α -(1,6) (Lehninger, 1982). Struktur dari amilosa dan amilopektin ada pada gambar 2.3 dan gambar 2.4.



Gambar 2.3 Amilosa



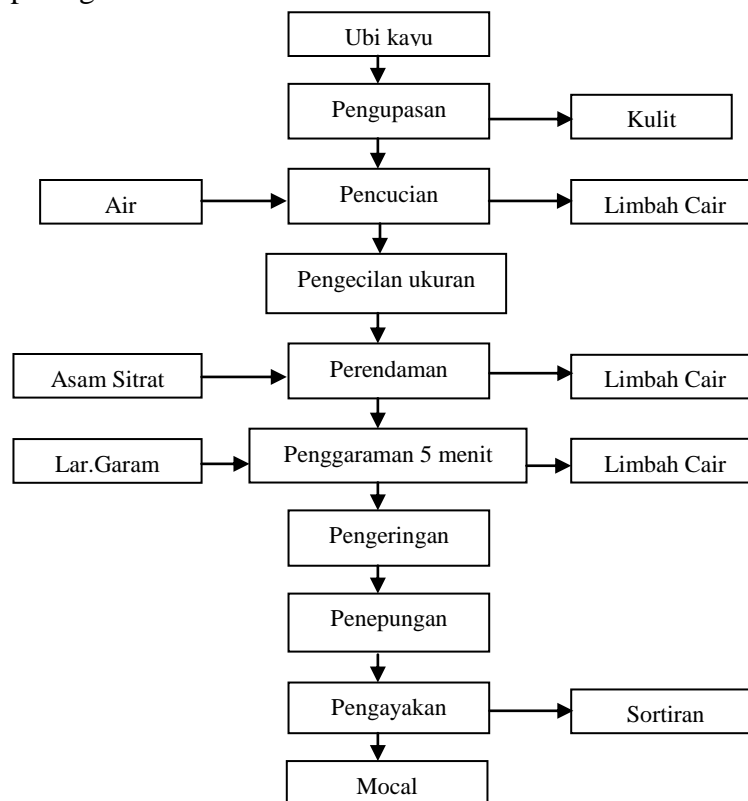
Gambar 2.4 Amilopektin

Rasio perbandingan amilosa dan amilopektin pada mocol sebesar 20,32% dan 79,68%. Kadar amilosa dan amilopektin tersebut akan berubah, bergantung pada waktu lamanya proses fermentasi.

2.2.1 Proses Pembuatan Mocal

Proses pembuatan mocal sangat sederhana, mirip dengan tepung ubi kayu biasa tapi disertai dengan proses fermentasi. Ubi kayu dibuang kulitnya, dikerok lendirnya dan dicuci sampai bersih. Selanjutnya ukuran ubi kayu dikecilkan dengan ukuran tertentu (dalam bentuk chips dengan ketebalan 1-3 mm) dan dilakukan fermentasi selama 12-48 atau 72 jam tergantung dari bahan baku yang diinginkan. Air yang digunakan dalam proses perendaman chips ubi kayu diatur pH-nya dengan

menggunakan asam sitrat sampai pH 5 karena memungkinkan tumbuhnya mikroorganisme khususnya bakteri asam laktat yang tumbuh baik pada kisaran pH 3,0-6,0. Asam laktat dan enzim yang terbentuk akan menghidrolisis pati menjadi monosakarida (gula sederhana). Selulosa yang telah terdegradasi akan tertahan dalam air rendaman kemudian proses fermentasi dihentikan dengan merendamkan chips ubi kayu pada larutan garam. Chips ubi kayu lalu dikeringkan dengan sinar matahari atau oven namun hasil lebih baik dengan sinar matahari, setelah kering kemudian digiling dan diayak pada ukuran 80-120 mesh (Subagio, 2006). Skema pembuatan tepung mocal ada pada gambar 2.5



Gambar 2.5 Skema pembuatan tepung mocal (Subagio, 2006)

Beberapa hal yang harus diperhatikan dalam proses produksi tersebut agar dihasilkan mocal yang bermutu baik yaitu:

1. Bahan Baku

- a. Umur ubi kayu seharusnya berumur sedang (tidak terlalu tua karena serat banyak dan tidak terlalu muda karena rendemen kurang).
 - b. Mutu baik, tidak ada bercak hitam
2. Selama pengulitan hindari kontaminasi dengan kotoran agar hasil bisa putih dan bersih.
 3. Fermentasi harus berjalan sempurna
 4. Jika pengeringan dengan menggunakan oven, suhu pengeringan tidak boleh lebih tinggi yang menjamin pati tidak mengalami gelatinasi, dan tidak terlalu rendah yang menyebabkan tumbuhnya jamur selama pengeringan (Subagio, 2006).

2.2.2 Karakteristik Mocal

Mocal mempunyai karakteristik berbeda dengan pati tapioka dan tepung ubi kayu biasa. Selain berbeda dalam proses pembuatan, mocal dan pati tapioka berbeda karena granula pati mocal tidak terliberasi secara sempurna seperti pati tapioka akibat masih adanya serat kasar yang terikat dengan pati mocal yang mengandung $\pm 97\%$ senyawa selulosa dan lignin serta kadar residu lainnya dalam jumlah yang signifikan. Hal ini memberikan beberapa dampak yakni menyebabkan proses gelatinasi yang tidak sempurna sehingga meningkatkan viskositas dan daya gelasi yang tinggi setelah kondisi dingin yang ditunjukkan pada tabel 2.3. Selain itu, menyebabkan kandungan pati mocal tidak mencakup hampir seluruh bahan kering dibandingkan dengan pati tapioka, namun dengan semakin lamanya waktu fermentasi maka dinding sel ubi kayu akan semakin banyak terdegradasi oleh mikroba sehingga pati keluar yang menyebabkan kandungan pati mocal mendekati pati tapioka. Pecahnya granula pati menyebabkan mocal menyerap banyak air dan mengalami pembengkakan (*swelling*) sehingga mengalami gelatinasi atau pasting (pasta) pada suhu tertentu yang menyebabkan berubahnya struktur kimia dan sifat mekanik dari pati.

Karakteristik sifat kimia dan fisika mocal dari bahan ubi kayu putih dengan waktu fermentasi 48 jam, ditunjukkan dalam tabel 2.4 Mocal memiliki kadar residu

yang tinggi yakni kadar abu, lipid dan protein. Kadar lipid yang tinggi dapat mempengaruhi terbatasnya *swelling* pada granula pati. Hal ini terjadi karena lipid akan membentuk kompleks yang stabil dengan rantai panjang amilosa dan rantai cabang amilopektin. Lamanya fermentasi dapat mempengaruhi beberapa kandungan mocal, yakni kadar protein yang semakin rendah dengan lamanya waktu fermentasi. Mikroba bakteri asam laktat merupakan mikroorganisme yang membutuhkan sumber karbon, nitrogen, sulfur, natrium, kalium, magnesium, mangan, besi, seng, tembaga, kobalt dan beberapa unsur logam untuk keperluan hidupnya yang digunakan sebagai sumber energi dan sintesis bahan, sehingga pada proses liberasi komponen terlarut selain pati termasuk protein memungkinkan pemanfaatan nitrogen oleh mikroba bakteri asam laktat sehingga kadar protein semakin turun dengan lamanya fermentasi. Selain protein, pati yang terliberasi juga mengalami penurunan kadarnya karena mikroba bakteri asam laktat merombak pati menjadi gula sederhana dan dimanfaatkan sebagai sumber karbon untuk pertumbuhan mikroba sehingga kadar pati semakin kecil.

Tabel 2.3 Hasil analisis viskositas pasta panas dan dingin dari mocal, tepung ubi kayu dan tapioka

Sampel	Viskositas	
	Pasta Panas	Pasta Dingin
Tepung ubi kayu kuning	35-40	55-60
Mocal (F1)	40-50	65-75
Mocal (F2)	45-55	71-75
Mocal (F3)	50-58	74-79
Tepung ubi kayu putih	20-21	27-28
Mocal (F1)	52-55	75-77
Mocal (F2)	52-55	77-80
Mocal (F3)	65-67	82-85
Tapioka	62-65	82-85

Sumber: Subagio (2006)

Granula pati mocal secara mikroskopik berbentuk bulat hingga bulat tak beraturan dengan diameter granula pati yang akan semakin menurun dengan lamanya waktu fermentasi. Hal ini karena kerja dari mikroba mendegradasi dan merombak struktur pati. Selain itu, gel yang terbentuk dari pemanasan pati mocal akan semakin menurun kekuatannya dengan semakin lamanya fermentasi. Hal ini diakibatkan kandungan pati yang semakin menurun akibat proses hidrolisis pati oleh mikroba. Oleh karena itu, pati dilakukan modifikasi untuk memperbaiki sifatnya dengan cara kimia maupun fisika.

Tabel 2.4 Karakteristik sifat kimia dan fisika mocal

Parameter	Nilai
Bentuk Granul	Bulat-bulat tak beraturan
Warna	Putih
Aroma	Netral
Rasa	Netral
pH	4,28
Total Asam	1,79 ($\mu\text{mol/ml}$)
Derajat Putih	0,87%
Kadar Abu	0,36%
Kadar Serat	1,63%
Kadar Air	7,61%
Kadar Lemak	1,43%
Kadar Protein	0,87%
Kadar Pati	91,54%
Kadar Amilosa	20,32%
Kadar amilopektin	79,68%

Sumber: Hawa (2008)

2.2.3 Aplikasi Mocal

Mocal yang banyak digunakan dipasaran adalah mocal dengan fermentasi 48 jam atau fermentasi 2 hari dengan menggunakan bahan dasar ubi kayu putih. Mocal

banyak diaplikasikan sebagai *food ingredient* yang dapat digunakan sebagai bahan baku dari berbagai makanan, mulai dari mie, *bakery*, *cookie* hingga makanan semi basah. Namun, perlu dicatat bahwa produk ini tidaklah sama persis karakteristiknya dengan tapioka, tepung terigu, tepung beras, atau lainnya. Sehingga diperlukan perubahan dalam prosesnya untuk dihasilkan produk yang lebih optimal.

Hasil uji coba yang diperoleh bahwa dengan berbahan baku 100% mocal sebagai tepungnya dapat digunakan untuk pembuatan kue. Produk yang dihasilkan mempunyai karakteristik tidak jauh berbeda dengan produk yang dibuat menggunakan tepung terigu tipe berprotein rendah (*soft wheat*). Kue berbahan baku mocal ini mempunyai ketahanan terhadap dehidrasi yang tinggi, sehingga mampu disimpan dalam 3-4 hari tanpa perubahan tekstur yang berarti. Sedangkan pada pembuatan kue kering, memerlukan margarin atau mentega yang lebih banyak dibandingkan tepung terigu untuk mendapatkan tekstur yang baik (Subagio, 2006).

2.2.4 Modifikasi Pati

Pati termodifikasi adalah pati yang gugus hidroksilnya telah diubah lewat suatu reaksi kimia (esterifikasi, sterifikasi atau oksidasi) atau dengan mengganggu struktur asalnya. Pati diberi perlakuan tertentu dengan tujuan untuk menghasilkan sifat yang lebih baik untuk memperbaiki sifat sebelumnya atau untuk merubah beberapa sifat sebelumnya atau untuk merubah beberapa sifat lainnya. Perlakuan ini dapat mencakup penggunaan panas, asam, alkali, zat pengoksidasi atau bahan kimia lainnya yang akan menghasilkan gugus kimia baru dan atau perubahan bentuk, ukuran serta struktur molekul pati (Tharanathan dkk, 2005).

Modifikasi pati dapat dilakukan dengan dua cara yaitu secara fisika dan kimia. Salah satu modifikasi secara fisika adalah pasting yang merupakan proses pembuatan pati menjadi gel atau pasta. Sedangkan modifikasi secara kimia meliputi degradasi dengan asam atau basa, reduksi dan oksidasi, esterifikasi, *cross-link*, halogenasi dan aminasi serta karbamolasi.

Proses modifikasi pati dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu ukuran partikel, temperatur, waktu reaksi, dan perbandingan berat air terhadap pati.

1. Ukuran Partikel

Proses modifikasi pati, ukuran partikel berpengaruh terhadap laju reaksi. Semakin kecil ukuran pati maka semakin cepat reaksi berlangsung karena ukuran partikel yang kecil akan meningkatkan luas permukaan serta meningkatkan kelarutan dalam air (Saraswati, 1982).

2. Temperatur

Reaksi akan berlangsung lebih cepat. Hal ini disebabkan konstanta laju reaksi meningkat dengan meningkatnya temperatur operasi. Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius berikut

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k = Konstanta laju reaksi (mol/jam)

A = Faktor tumbukan

E_a = Energi aktivasi (J/mole)

3. Waktu Reaksi

Waktu reaksi berpengaruh terhadap tekstur pati yang dihasilkan. Waktu reaksi yang terlalu cepat mengakibatkan reaksi belum berjalan sempurna sedangkan jika waktu reaksi terlalu lama mengakibatkan tekstur yang kasar.

4. Perbandingan Berat Air

Perbandingan berat air terhadap pati harus tepat agar pati dapat sempurna terlarut. Perbandingan yang terlalu besar akan menimbulkan pemborosan penggunaan pelarut, sedangkan perbandingan yang terlalu kecil dapat menyebabkan pengendapan pati (Daramola, 2006).

2.3 Cross-linking

2.3.1 Definisi Cross-linking

Cross-linking atau dikenal dengan sebutan ikatan silang dapat digambarkan sebagai ikatan antara dua rantai polimer yang bergabung satu sama lain melalui suatu cabang (*branch*) (Odion, 1991). Ikatan antar polimer ini dapat terjadi dengan bantuan *cross-link agent* yang jumlahnya 2-12% dari jumlah masing-masing komponen polimer yang berikatan (Wenten, 1999).

Cross-linking dalam polimer terjadi ketika ikatan valensi primer terbentuk antara molekul-molekul rantai polimer yang terpisah. Selain ikatan dimana monomer membentuk rantai polimer, ikatan polimer yang lain terbentuk diantara polimer tetangganya. Ikatan ini dapat terbentuk secara langsung diantara rantai tetangganya, atau dua rantai dapat terikat menjadi rantai yang lain. Walaupun tidak sekuat ikatan pada rantai, *cross-link* mempunyai peran yang sangat penting pada polimer. Ketika polimer diregangkan, ikatan *cross-link* mencegah rantai untuk berpisah. Ikatan ini memperkuat, namun ketika tegangan dihilangkan maka struktur akan kembali ke bentuk semula (Umam *et al.*, 2008).

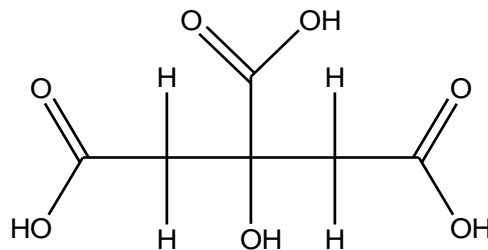
Secara umum ikatan silang dibedakan menjadi 2 yaitu, ikatan silang kimia (*chemical cross-linking*) dan ikatan silang fisika (*physical cross-linking*). Ikatan silang kimia dapat terjadi melalui ikatan kovalen maupun ion. Ikatan silang pada suatu polimer dapat mempengaruhi derajat *swelling*. Ketika terdapat pelarut, suatu polimer ikat silang akan membengkak, pada saat molekul-molekul pelarut menembus jaringannya. Tingkat pembengkakan (*swelling*) ini bergantung pada tingkat pengikatsilangan dan afinitas antara pelarut dan polimer. Ikatan silang fisika terdiri atas ikatan-ikatan silang yang labil secara termal, yaitu ikatan yang putus oleh pemanasan dan mengikat kembali setelah pendinginan (Stevens, 1989).

Cross-link dapat memperbaiki sifat fisik dari pati yang digunakan diberbagai aplikasi. Pati dan produk pati yang telah di *cross-link* dengan agen *cross-link* seperti fosfat oksiklorida, sodium trimetafosfat, sodium tripolifosfat, epikloridin, dan 1,2,3,4-diepoksibutana digunakan untuk memperbaiki sifat mekanik dan stabilitas air dari produk pati (Hirsc&Kokini *et al.*,2002). *Blending* pati dengan polimer sintetik juga dapat memperbaiki sifat fisik dari produk pati seperti film yang terbuat dari *blend* pati

dengan polimer sintetik seperti polietilen, polivinilalkohol dengan densitas rendah. Penggunaan bahan tersebut sebagai agen *cross-link* pada pati relatif beracun, mahal dan tidak memberikan perbaikan sifat yang diinginkan. Selain itu, *blending* polimer sintetik dengan pati pada suhu yang tinggi dapat merusak pati dan mengurangi sifat dasar pati. Oleh karena itu, dikembangkan *cross-link* pati dengan polimer alam yang berasal dari poli(asam karboksilat) misalnya asam sitrat.

2.3.2 *Cross-linker* Asam Sitrat

Asam sitrat merupakan asam organik dengan satu gugus hidroksil dan tiga gugus karboksil ditemukan dalam buah sitrus dan nanas. Rumus kimia asam sitrat adalah $C_6H_8O_7$, nama IUPAC-nya adalah 2-hidroksi-1,2,3-propanatrikarboksilat. Struktur asam sitrat seperti pada gambar 2.6



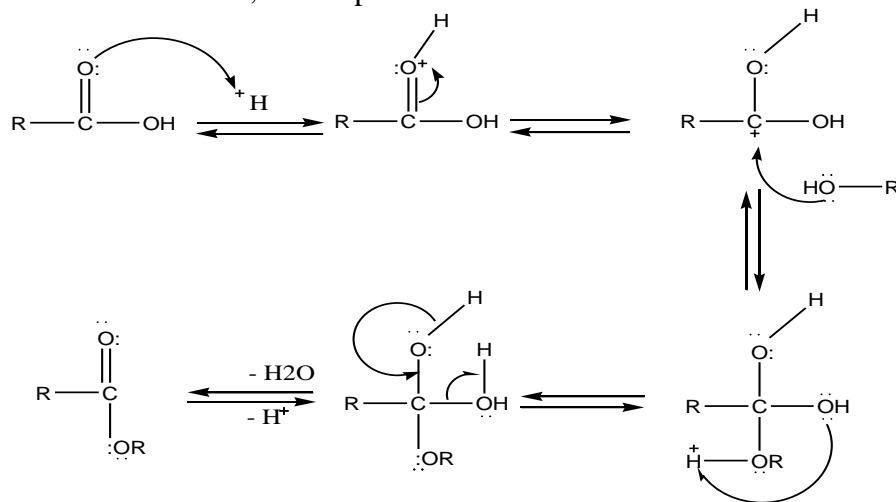
Gambar 2.6 Struktur asam sitrat

Asam sitrat dipilih sebagai agen *cross-link* karena beberapa alasan. Pertama, asam sitrat memiliki banyak gugus karboksilat sehingga dapat menghubungkan antara gugus karboksil dari asam sitrat dengan gugus hidroksil dari pati melalui reaksi esterifikasi dengan hasil samping H_2O . reaksinya seperti pada gambar 2.7 dimana R-OH dapat berupa alkohol maupun pati.

Tahap-tahap esterifikasi:

1. Protonasi gugus karbonil, meningkatkan muatan positif atom C karbonil dan menambah keaktifannya terhadap nukleofil.
2. Serangan nukleofil dari alkohol, tahap yang paling menentukan, pembentukan ikatan baru C-O.

3. Kesetimbangan lepasnya dan terikatnya proton dari oksigen. Kedua gugus OH ekuivalen, salah satu diprotonasi.
4. Setelah OH diprotonasi berubah menjadi leaving group yang baik dan lepas sebagai molekul H₂O.
5. Regenerasi katalis asam, H⁺ dilepaskan dan ester dihasilkan.



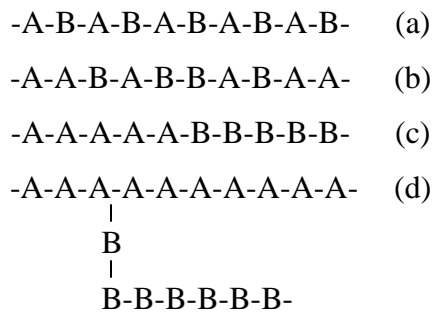
Gambar 2.7 Mekanisme Reaksi Esterifikasi

Interaksi antara asam sitrat dengan pati dapat meningkatkan pertahanan terhadap air dengan cara mengurangi gugus hidroksil dari pati (Borredon *et al.*, 1997). Kedua, gugus karboksilat dari asam sitrat dapat membentuk ikatan yang kuat dengan gugus hidroksil dari pati, sehingga mencegah rekristalisasi dan retrogradasi. Ketiga, asam sitrat tidak beracun sehingga tidak berbahaya bila masuk dalam tubuh (metabolisme asam sitrat atau siklus krebs) (Yang *et al.*, 2004).

Cross-link pati dan asam sitrat lebih mudah dari pada selulosa karena pati dimungkinkan memiliki sejumlah gugus hidroksil dan memiliki jalan masuk yang lebih mudah dari pada selulosa sehingga mampu lebih cepat untuk memperbaiki sifat pati (Yu, Wang dan Ma, 2005).

2.4 Kopolimer

Polimer yang paling sederhana ialah homopolimer yang kesatuan berulangnya mempunyai struktur sama. Homopolimer dapat diberi rumus umum $X(A)_nY$. X dan Y adalah gugus ujung, dan A adalah kesatuan berulangnya. Jadi, polimer seperti polietena dan polikloroetena (polivinil klorida atau PVC) adalah contoh homopolimer. Akan tetapi, jika dua macam atau lebih monomer mempolimer bersama dan menghasilkan polimer yang mengandung lebih dari satu macam kesatuan struktur, maka dapat terbentuk *kopolimer*. Rumus umum kopolimer adalah $X(A)_n(B)_m(C)_l\dots Y$. A,B,C dst menyatakan berbagai kesatuan struktur, bergantung pada monomer yang dipakai. Jika monomer A dan B bereaksi satu sama lain membentuk kopolimer, maka kopolimer yang dihasilkan seringkali memperlihatkan sifat yang sangat berbeda dari campuran fisik homopolimer A dan B. Kadang-kadang sifat baik tiap homopolimer dapat digabungkan atau dipertahankan dalam kopolimer. Hal ini yang menjadi salah satu keuntungan yang diberikan oleh kopolimerisasi (Cowd,1982).



Gambar 2.8 Empat jenis kopolimer: (a) kopolimer alternasi, (b) kopolimer acak, (c) kopolimer blok, (d) kopolimer cangkok (Stevens,1989).

Susunan kopolimer yang mungkin terbentuk dalam struktur polimer ada empat jenis (gambar 2.8). Jika dua unit struktur berselang-seling dalam susunan linier, maka disebut kopolimer alternasi, sedangkan jika distribusinya acak maka disebut kopolimer acak. Susunan (kombinasi) dimana blok-blok A dan B muncul bersama atau blok-blok berselang-seling dalam rangka kopolimernya disebut sebagai

kopolimer blok. Satu polimer dengan polimer lain yang bercabang darinya disebut kopolimer cangkok.

2.5 Hidrogel

Hidrogel adalah polimer hidrofilik yang membentuk jaringan tiga dimensi dan mampu menyerap molekul air dan cairan biologi. Hidrogel banyak diaplikasikan sebagai diapers, sebagai zat tambahan dalam bidang agrikultur, *contact lense*, dan untuk *drug delivery system*. Klasifikasi hidrogel didasarkan pada sumbernya yaitu alami, sintetik dan hidrogel hybrid (terdiri atas molekul alami dan sintetik), berdasarkan sifat dari *cross-link* yaitu kovalen dan fisika gel, berdasarkan sifat dari jaringan yaitu homopolimer, kopolimer, interpenetrasi, atau jaringan ganda. Berdasarkan struktur fisiknya dibedakan menjadi homogen (optik transparan), mikro pori, dan makro pori. Berdasarkan sifat organisme dibedakan menjadi hidrogel *biodegradable* dan *nondegradable* (Kopocek, 2009).

Hidrogel dapat menunjukkan karakteristik *swelling*, didasarkan pada perubahan lingkungan sekitarnya. Ada beberapa faktor yang mempengaruhi respon hidrogel terhadap perubahan lingkungan yaitu, pH, temperatur dan radiasi elektromagnetik. Selain faktor-faktor diatas, rasio *cross-linking agent* dan struktur kimia juga mempengaruhi karakteristik *swelling* hidrogel.

Faktor lain yang mempengaruhi karakter *swelling* hidrogel adalah rasio *cross-linking agent*. Semakin besar rasio *cross-linking agent*, maka struktur hidrogel akan semakin rapat, sehingga molekul air sulit masuk pada hidrogel, akibatnya derajat *swelling* berkurang dibandingkan dengan hidrogel yang sama dengan rasio *cross-linking agent* lebih rendah (Wenten, 1999).

Karakter *swelling* hidrogel juga dipengaruhi oleh struktur kimia dari polimer yang menyusun hidrogel. Hidrogel yang mengandung gugus hidrofilik, karakter *swelling* nya lebih baik dibandingkan dengan hidrogel yang mengandung gugus hidrofobik (Peppas *et al.*, 2000).

2.6 Derajat *Swelling*

Derajat *swelling* didefinisikan sebagai kemampuan suatu gel untuk menyerap cairan sampai terjadi kesetimbangan. Derajat *swelling* yang tinggi mengindikasikan material tersebut telah mengalami perubahan struktural akibat mengadsorpsi cairan. Derajat *swelling* juga berguna untuk mengetahui tingkat hidrofilitas dan hidrofobitas membran.

Uji derajat *swelling* dilakukan dengan merendam membran ke dalam air pada suhu ruang dimana penelitian ini dilakukan sampai tercapai kesetimbangan absorpsi air (berat konstan). Kemudian film diangkat dari air dan derajat pengembangan dihitung dengan persamaan berikut (Padmavathi dan Chatterji dalam Piluharto, 2001).

$$\% \text{ Derajat } Swelling = \frac{\text{Berat Konstan} - \text{Berat Awal}}{\text{Berat Awal}} \times 100\%$$

2.7 Spektroskopi Infra Merah (IR)

Spektroskopi *Infra red* (IR) merupakan salah satu teknik identifikasi yang dapat digunakan untuk analisis senyawa kimia. Saat molekul dikenai radiasi infra merah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getar atom-atom yang saling terikat dalam molekul tersebut sehingga terjadilah vibrasi (Fessenden, 1986). Terdapat dua tipe dari vibrasi molekuler yakni vibrasi ulur (*stretching*) dan vibrasi tekuk (*bending*). Vibrasi ulur adalah suatu perpindahan antar atom searah dengan sumbu *axis* (x) sedangkan vibrasi tekuk adalah perubahan sudut antar dua ikatan. Vibrasi tekuk memiliki empat tipe yaitu *scissoring*, *rocking*, *wagging*, dan *twisting*. IR dapat digunakan untuk menganalisis padatan (serbuk), film atau blok, cairan baik murni maupun campuran dan gas. IR berada di daerah antara 4000 cm^{-1} sampai 400 cm^{-1} . Daerah IR tersebut dibagi menjadi daerah IR dekat antara $14.290\text{-}4.000 \text{ cm}^{-1}$ dan daerah IR jauh antara $700\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ (Silverstein *et al.*, 1981).

Asam karboksilat dan ester sama-sama memiliki serapan gugus C=O namun serapan C=O ester akan bergeser ke bilangan gelombang yang lebih tinggi dari asam karboksilat. C=O asam karboksilat, memiliki serapan yaitu sekitar 1710 cm^{-1} , sedangkan C=O ester memiliki serapan pada frekuensi $1730\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$. Asam karboksilat memiliki serapan gugus O-H sekitar $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ dan melebar karena adanya pengaruh ikatan hidrogen yang kuat. Berbeda dengan serapan O-H fenol dan alkohol sekitar 3300 cm^{-1} . C-O ester akan menyerap sekitar $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ sedangkan C-O alkohol sekitar 1100 cm^{-1} .

Tranformasi Fourier adalah suatu konversi matematika yang memungkinkan pemisahan seluruh spektrum sinar infra merah secara bersamaan, kemudian mengubah hasil scanning secara matematika menjadi sebuah panjang gelombang lawan spektra absorbansi. Kombinasi dua fungsi ini menjadikan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) sebagai suatu alat yang dapat digunakan dalam identifikasi dan karakterisasi senyawa organik (Anonim, 2008). Metode FTIR memiliki keunggulan dibandingkan IR biasa. Keunggulannya adanya rasio sinyal terhadap *noise* yang lebih rendah, dapat mendeteksi sinyal-sinyal lemah vibrasi molekul, jumlah sampel yang diperlukan sedikit serta dapat mendeteksi sampel pada absorbansi yang tinggi.

BAB 3. METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan mulai bulan Mei sampai Desember 2011 di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

3.2 Alat dan Bahan

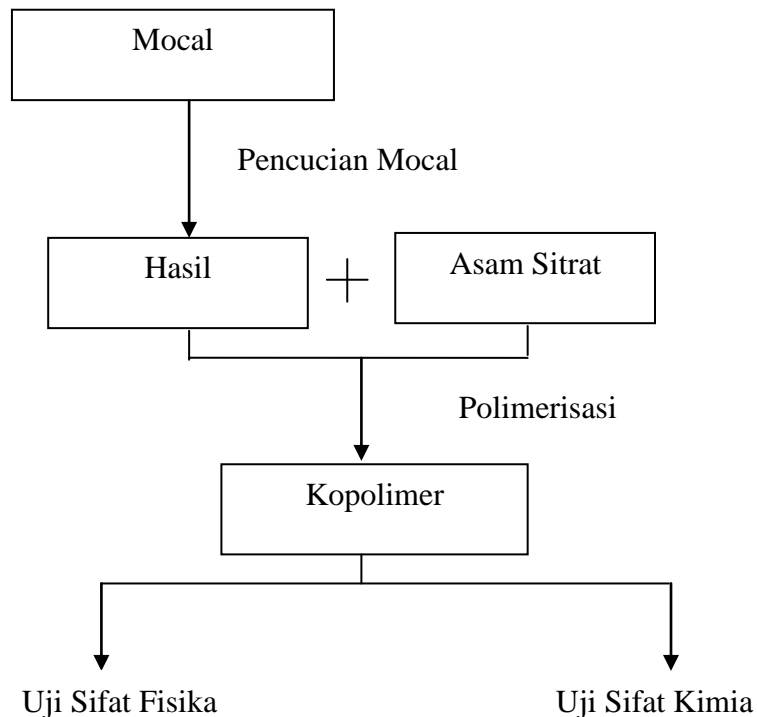
3.2.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah beaker glass, gelas ukur, waterbath, hot plate, termometer, pengaduk, anak stirrer, neraca analitik, erlenmeyer, corong pisah, stopwatch, oven, pH meter 3320 Jenway, desikator dan spektrofometer IR Shimadzu 8400 S.

3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi tepung mocal diperoleh dari Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Jember, asam sitrat pa (*pure analysis*) (BM=210,14) dari Riedl-de Haen, kertas saring, H_3PO_4 dari Merck, KH_2PO_4 dari Merck, KOH dari Riedl-de Haen, HCl 0,2 M dari Merck, KCl 0,2 M dari Riedl-de Haen, dan aquades.

3.3 Diagram Alir Penelitian



3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Pencucian Mocal

Mocal sebanyak 5 g direndam dalam 50 ml air, kemudian diaduk dan didiamkan sampai timbul endapan. Endapan diambil melalui proses filtrasi dilakukan pencucian dengan air berulang-kali dan residunya dikeringkan, kemudian mocal siap digunakan untuk proses kopolimerisasi, seperti yang dilakukan dalam *Direct Acid Hydrolysis Method*, AOAC, (1970).

3.4.2 Kopolimerisasi Mocal dengan Asam Sitrat

Mocal yang telah dicuci, ditimbang sebanyak 5 g, kemudian dicampur dengan 100 ml aquades dan ditambahkan dengan perbandingan komposisi yang berbeda antara mocal/asam sitrat yakni 5,0/0,0 g; 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g; 5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g pada

temperatur ruang lalu dilakukan pengadukan selama 5 menit. Suspensi yang terbentuk dipanaskan dalam waterbath dengan temperatur 90°C selama 30 menit sambil dilakukan pengadukan dengan magnetik stirrer. Sampel dituangkan dalam cetakan. lalu dikeringkan pada temperatur 60°C dalam oven, seperti metode penelitian yang dilakukan oleh Ghanbarzadeh *et al*, (2011).

3.4.3 Penentuan Derajat *Swelling*, Waktu *Swelling* dan Kecepatan *Swelling* dalam Air dan Variasi pH

Masing-masing film dari hasil kopolimerisasi mocol/asam sitrat dengan berbagai komposisi kemudian ditimbang sampai beratnya konstan dan dicatat sebagai berat awal. lalu dibenamkan dalam 2 variasi larutan, A adalah air sedangkan B adalah buffer fosfat pH 1,2; 3; 5 dan 7 pada temperatur ruang sampai terjadi kesetimbangan penyerapan larutan (beratnya konstan), dihitung derajat *swelling* dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\% \text{ Derajat Swelling} = \frac{\text{berat konstan} - \text{berat awal}}{\text{berat awal}} \times 100\%$$

Waktu *swelling* digunakan cara yang sama dengan diatas yaitu film dari kopolimerisasi mocol/asam sitrat dengan berbagai komposisi ditimbang beratnya sampai konstan sebagai berat awal, lalu dibenamkan dalam 2 variasi larutan yaitu air dan buffer. Dilakukan optimasi waktu pembedaman yaitu 5 menit pertama, ditimbang dan dicatat beratnya, ditenamkan kembali 5 menit kedua, ditimbang dan dicatat kembali. Bila berat matriks telah konstan, matriks dengan komposisi yang sama diuji kembali dengan akumulasi optimasi waktu, ditimbang dan dicatat beratnya. Bila berat matriks belum konstan, dilakukan pembedaman kembali dengan waktu yang lebih lama sampai diperoleh berat konstan.

Kecepatan *swelling* menjelaskan banyaknya pelarut yang terserap per satuan waktu. Kecepatan *swelling* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut :

$$\text{Kecepatan Swelling} = \frac{\text{berat akhir} - \text{berat awal (g)}}{\text{waktu (menit)}}$$

3.4.4 Penentuan Struktur

Uji struktur film dari kopolimer mocal/asam sitrat menggunakan spektrofotometer infra merah. Serapan FTIR yang terbentuk dilakukan analisis terhadap gugus OH, C=O, dan C-O ester.

BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Mocal yang digunakan sebagai bahan dasar sintesis kopolimer mocal/asam sitrat berasal dari hasil modifikasi ubi kayu dengan cara fermentasi. Mocal tidak dapat langsung digunakan, sehingga diperlukan proses pencucian mocal. Pencucian dilakukan dengan air berulang kali yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor dan karbohidrat terlarut dari proses pembuatan mocal. Residu dari proses filtrasi mocal digunakan untuk proses selanjutnya sedangkan filtrat yang mengandung pengotor dan karbohidrat terlarut tidak digunakan. Hasil dari pencucian ini diperoleh serbuk mocal yang lebih halus dan bersih, yang ditampilkan pada gambar 4.1. Selanjutnya mocal telah siap digunakan untuk proses kopolimerisasi dengan asam sitrat.

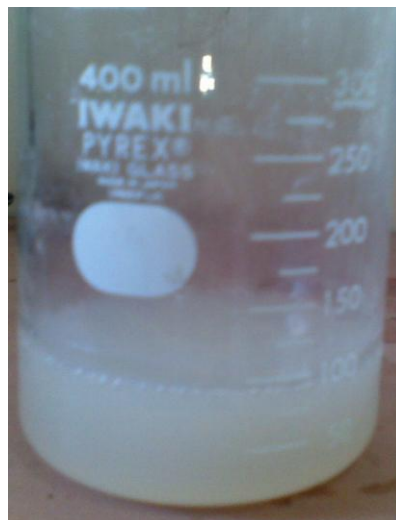


Gambar 4.1 Mocal (a) sebelum pencucian, (b) setelah pencucian

4.1 Kopolimerisasi Mocal dengan Asam Sitrat

Sintesis kopolimer mocal dan asam sitrat dibuat dari 5 g mocal dilarutkan dengan 100 ml aquades kemudian ditambahkan asam sitrat dengan variasi perbandingan komposisi antara mocal/asam sitrat yakni 5,0/0,0 g; 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g;

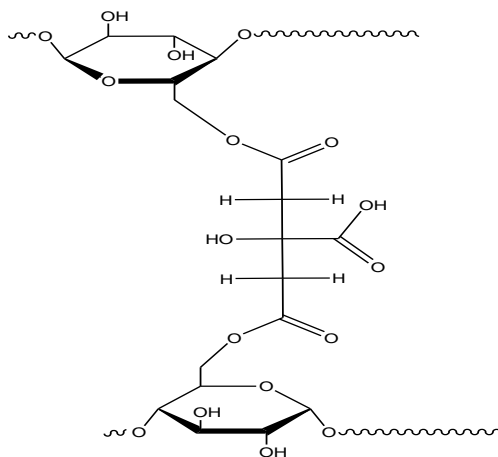
5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g. Asam sitrat digunakan sebagai *cross-linker* karena bersifat tidak beracun dan dapat membentuk ikatan intramolekuler yang kuat dengan gugus hidroksil dari pati (Yang *et al.*, 2004). Pati dalam jaringan tanaman mempunyai bentuk granula-granula pati. Granula pati tersebut bila dilarutkan dalam air akan membentuk suspensi dan bila dipanaskan di atas suhu gelatinasi akan mengalami pembengkakan menjadi suatu hidrogel (gambar 4.2), sehingga meningkatkan viskositas dari pati. Hal ini dapat terjadi karena pati memiliki banyak gugus hidroksil, maka kemampuannya untuk berinteraksi membentuk ikatan hidrogen dengan molekul air semakin besar dan ketika pati dilarutkan dalam air akan terbentuk suspensi. Menurut Winarno (1984), bengkaknya granula pati tersebut diakibatkan oleh energi kinetik molekul-molekul air menjadi lebih kuat dari pada daya tarik menarik antar molekul pati di dalam granula, sehingga molekul air masuk ke dalam granula pati. Hidrogel sebelum dicetak dalam plat kaca perlu dilakukan pencucian dengan aquades berulang-kali untuk menghilangkan asam sitrat yang tidak ikut bereaksi dengan mocal. Hidrogel mocal/asam sitrat ini dicetak pada plat kaca dan dikeringkan pada temperatur 60°C selama 24 jam untuk menguapkan H₂O sehingga didapatkan film yang transparan dan tidak mengganggu dalam hasil karakterisasi sifat kimia dengan uji FTIR.



Gambar 4.2 Hidrogel mocal/asam sitrat

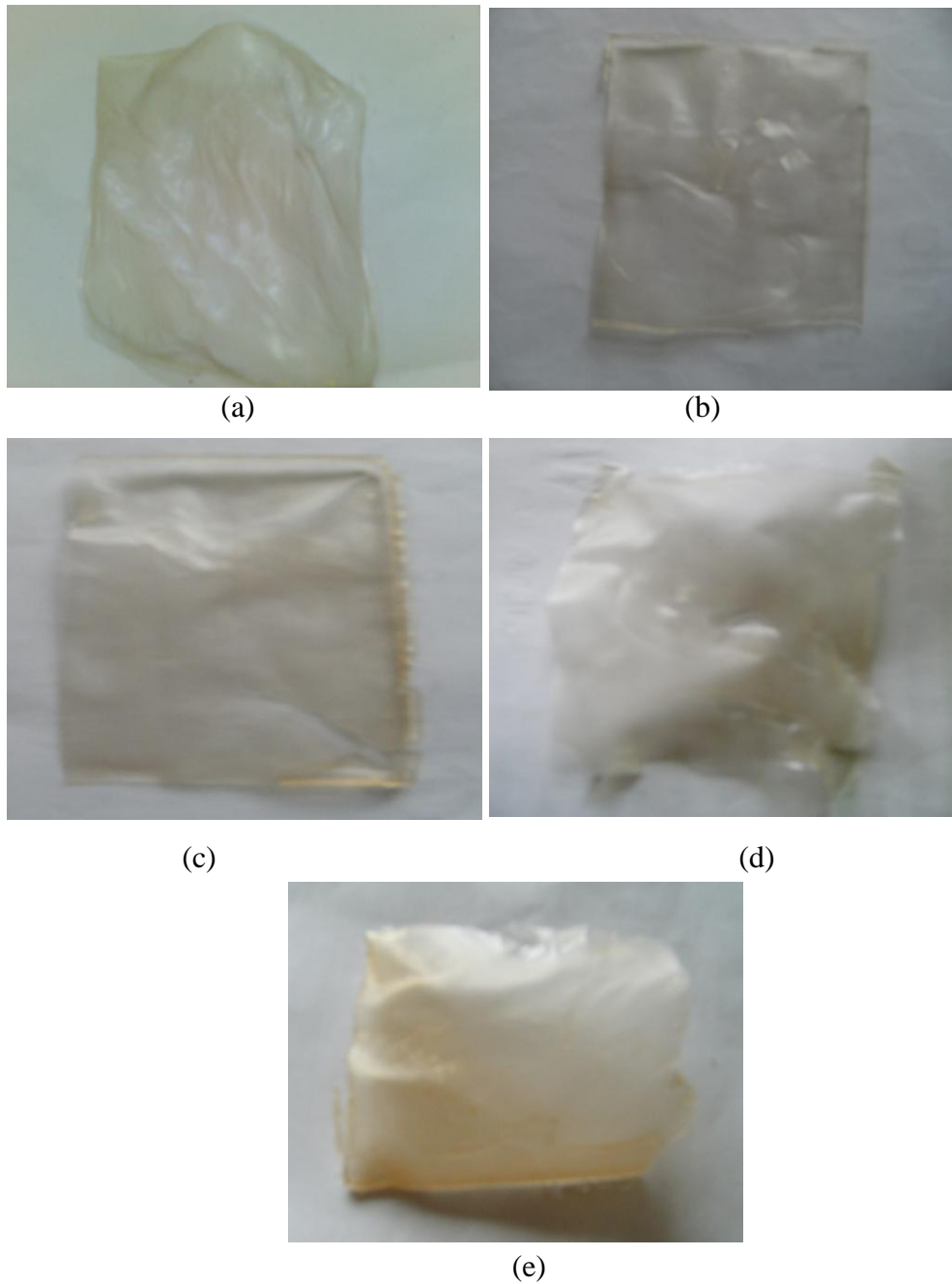
Film yang dihasilkan semua variasi komposisi asam sitrat tampak transparan namun kurang homogen seperti yang terlihat pada gambar 4.4 (e). Film dengan komposisi mocal/asam sitrat 5,0/0,0 g (tanpa asam sitrat) memiliki perbedaan jika dibandingkan film dengan perbandingan komposisi mocal/asam sitrat yakni 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g; 5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g yakni film dengan komposisi mocal/asam sitrat 5,0/0,0 g lebih kaku dan rapuh dibandingkan dengan film dengan penambahan variasi asam sitrat yang lebih liat. Perbedaan tersebut karena ada dan tidak adanya asam sitrat yang berperan sebagai *cross-link*.

Menurut Rojas dan Azevedo (2011), bahwa reaktivitas dari gugus hidroksil (OH) ada pada posisi 2, 3, dan 6 dari unit D-glukosa. Gugus OH pada C-6 D-Glukosa adalah gugus yang paling reaktif (karbon primer), gugus OH pada C-2 D-Glukosa kurang reaktif dan gugus OH pada C-3 D-Glukosa sangat lemah untuk membentuk ikatan karena pengaruh gugus samping molekul oksigen yang saling berinteraksi membentuk ikatan hidrogen. *Cross-link* dapat terbentuk secara langsung melalui gugus OH pada C-6 D-Glukosa diantara rantai tetangganya, atau dua rantai dapat terikat dengan rantai lain yang dapat diilustrasikan pada gambar 4.3. Sehingga akan membentuk suatu polimer jaringan yang dapat meningkatkan berat molekul pati dan juga membuat interaksi antar molekul pati lebih baik bila dibandingkan dengan tanpa *cross-link*.



Gambar 4.3 Ilustrasi *cross-link* antar molekul pati.

Film tersebut selanjutnya dikarakterisasi dengan uji FTIR dan *swelling* untuk mengetahui sifat kimia dan fisika kopolimer mocal dengan variasi komposisi asam sitrat.



Gambar 4.4 Film hasil kopolimerisasi mocal/asam sitrat: (a) 5,0/0,0 g; (b) 5,0/0,4 g; (c) 5,0/0,5 g; (d) 5,0/0,6 g; (e) 5,0/0,7 g.

4.2 Karakteristik Kimia Film Kopolimer Mocal dengan *Cross-link* Asam Sitrat

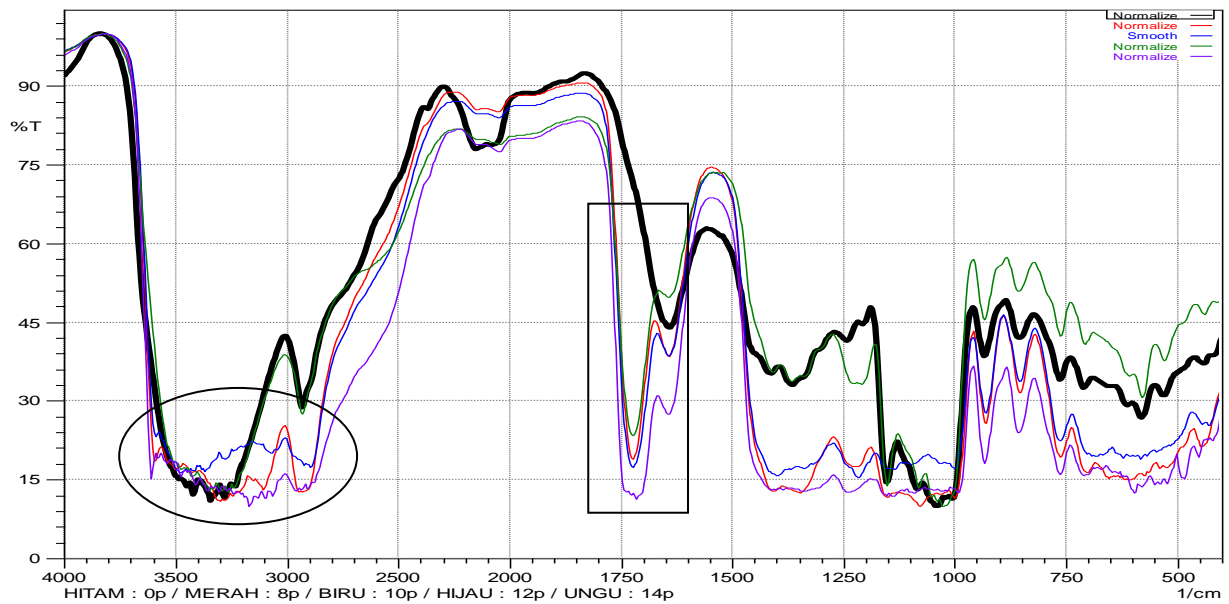
Sifat kimia kopolimer mocal/asam sitrat dikarakterisasi berdasarkan perubahan gugus fungsi melalui uji struktur menggunakan FTIR. Hasil uji FTIR pada gambar 4.5 menunjukkan adanya serapan gugus OH *stretching* dan *bending* pada daerah bilangan gelombang sekitar 3100 cm^{-1} sampai 3600 cm^{-1} dan sekitar 1321 cm^{-1} sampai 1411 cm^{-1} . Sedangkan serapan gugus C=O ester tampak pada bilangan gelombang sekitar 1722 cm^{-1} sampai 1737 cm^{-1} , C-O ester pada daerah sekitar 1218 cm^{-1} sampai 1238 cm^{-1} , C-H *stretching* pada daerah sekitar 2893 cm^{-1} sampai 2945 cm^{-1} .

Hasil spektra FTIR dengan komposisi mocal/asam sitrat 5,0/0,0 g (tanpa asam sitrat) memiliki kesamaan dengan hasil spektra FTIR dengan komposisi mocal/asam sitrat yakni 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g; 5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g namun memiliki perbedaan lain yang signifikan yang menunjukkan bahwa ada puncak dari gugus karbonil ester pada bilangan gelombang sekitar 1722 cm^{-1} sampai 1737 cm^{-1} . Selain itu, pengaruh semakin banyak penambahan asam sitrat maka gugus C=O ester bertambah. sehingga intensitas serapan C=O ester cenderung semakin tajam dan luas area bertambah. Hal tersebut karena adanya reaksi kimia antara mocal dengan *cross-link* asam sitrat. Spektra FTIR penelitian ini ditampilkan pada gambar 4.5.

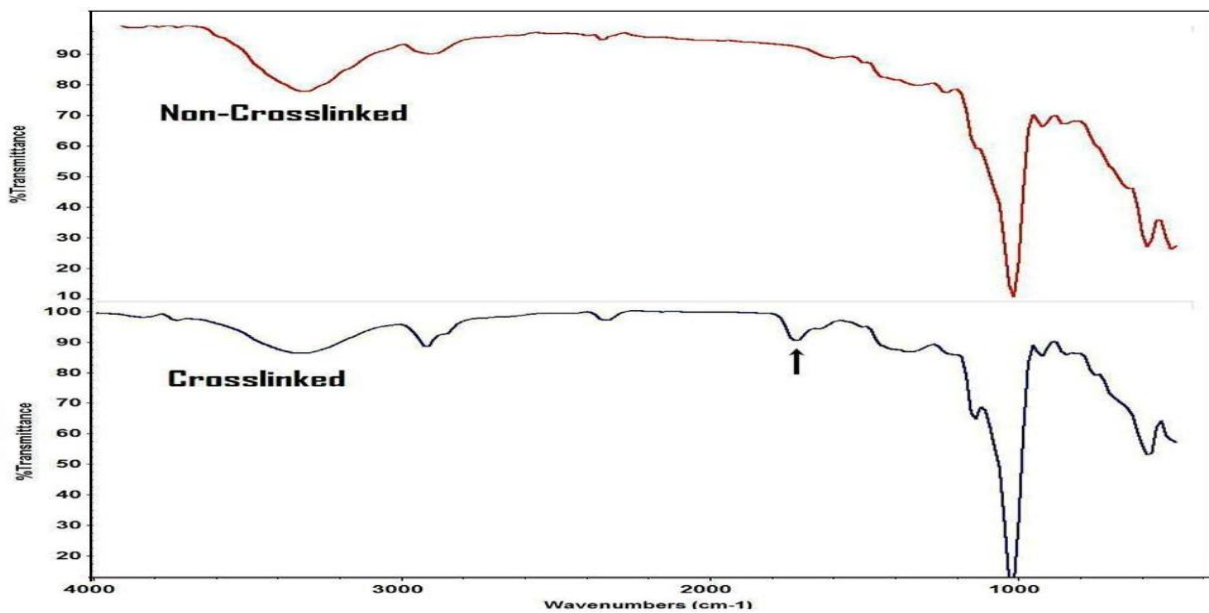
Spektra FTIR pada gambar 4.5 intensitas serapan C=O ester cenderung semakin tajam dengan semakin banyak penambahan asam sitrat, namun terjadi penyimpangan pada spektra hijau yaitu pada komposisi mocal/asam sitrat 5,0/0,6 g. Hal ini dapat dikarenakan sampel yang kurang transparan dan tidak homogen, akibatnya transmittan yang terbaca pada detektor tidak sesuai dengan komposisi sampel sehingga mempengaruhi spektra FTIR.

Perbedaan serapan pada gugus OH bebas dari pati mocal dibandingkan serapan gugus OH karboksilat dari asam sitrat yakni gugus OH bebas dari pati akan menunjukkan serapan yang tajam pada daerah bilangan gelombang sekitar 3300 cm^{-1} yakni pada gambar 4.5 (hitam). Sedangkan serapan gugus OH karboksilat dari asam sitrat akan menunjukkan serapan yang melebar pada daerah bilangan gelombang

sekitar 2500 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} yakni pada gambar 4.5 (merah, biru, hijau dan ungu).



Gambar 4.5 Spektra FTIR hasil penelitian. Hitam: komposisi mocol/asam sitrat 5,0/0,0 g; Merah: komposisi mocol/asam sitrat 5,0/0,4 g; Biru: komposisi mocol/asam sitrat 5,0/0,5 g; Hijau: komposisi mocol/asam sitrat 5,0/0,6 g dan Ungu: komposisi mocol/asam sitrat 5,0/0,7 g.



Gambar 4.6 Spektra FTIR. Sumber Reddy dan Yang (2010)

Spektra FTIR pada penelitian ini (gambar 4.5) kemudian dibandingkan dengan hasil uji FTIR seperti yang dilakukan oleh Reddy dan Yang (2010) pada gambar 4.6. Reddy dan Yang (2010) menggunakan pati jagung yang *dicross-link* dengan asam sitrat, kemudian dilakukan uji struktur menggunakan FTIR. Spektra FTIR pada gambar 4.5 (hitam) yakni komposisi mocal/asam sitrat 5,0/0,0 g dibandingkan dengan spektra pada gambar 4.6 non-*crosslink*. Hasilnya memiliki kesamaan bahwa kedua spektra tersebut tidak menunjukkan adanya serapan gugus ester pada bilangan gelombang sekitar 1724 cm^{-1} . Sedangkan, spektra FTIR pada gambar 4.5 (merah, biru, hijau dan ungu) yang dibandingkan dengan spektra pada gambar 4.6 *cross-link* hasilnya juga memiliki kesamaan bahwa terdapat puncak baru di kedua spektra ini pada bilangan gelombang lebih tinggi yang menunjukkan adanya serapan gugus C=O ester pada bilangan gelombang sekitar 1724 cm^{-1} . Menurut Reddy dan Yang (2010), serapan pada bilangan gelombang 1724 cm^{-1} dapat berasal dari gugus karboksil dan karbonil ester. Namun, ketika film dicuci untuk menghilangkan asam sitrat yang tidak bereaksi maka serapan menampilkan gugus karbonil ester yang terjadi karena adanya ikatan kimia antara asam sitrat sebagai *cross-link* dengan pati.

4.3 Karakteristik Fisika Film Kopolimer Mocal dengan *Cross-link* Asam Sitrat dalam Air dan Variasi pH

Film kopolimerisasi mocal/asam sitrat dilakukan karakteristik fisika uji *swelling* untuk mengetahui sifat fisiknya. Uji *swelling* dilakukan dalam air dan buffer pH 1,2; 3; 5 dan 7. Persen derajat *swelling* film terhadap berbagai variasi konsentrasi *cross-linker* diplotkan pada gambar 4.7

Menurut Stevens (1989), bahwa *cross-link* pada suatu polimer dapat mempengaruhi derajat *swelling*. Faktor - faktor yang mempengaruhi *swelling* tersebut antara lain pH, temperatur, dan radiasi elektromagnetik. Selain itu rasio *cross-linker* dan struktur kimia juga mempengaruhi karakteristik dari *swelling*.

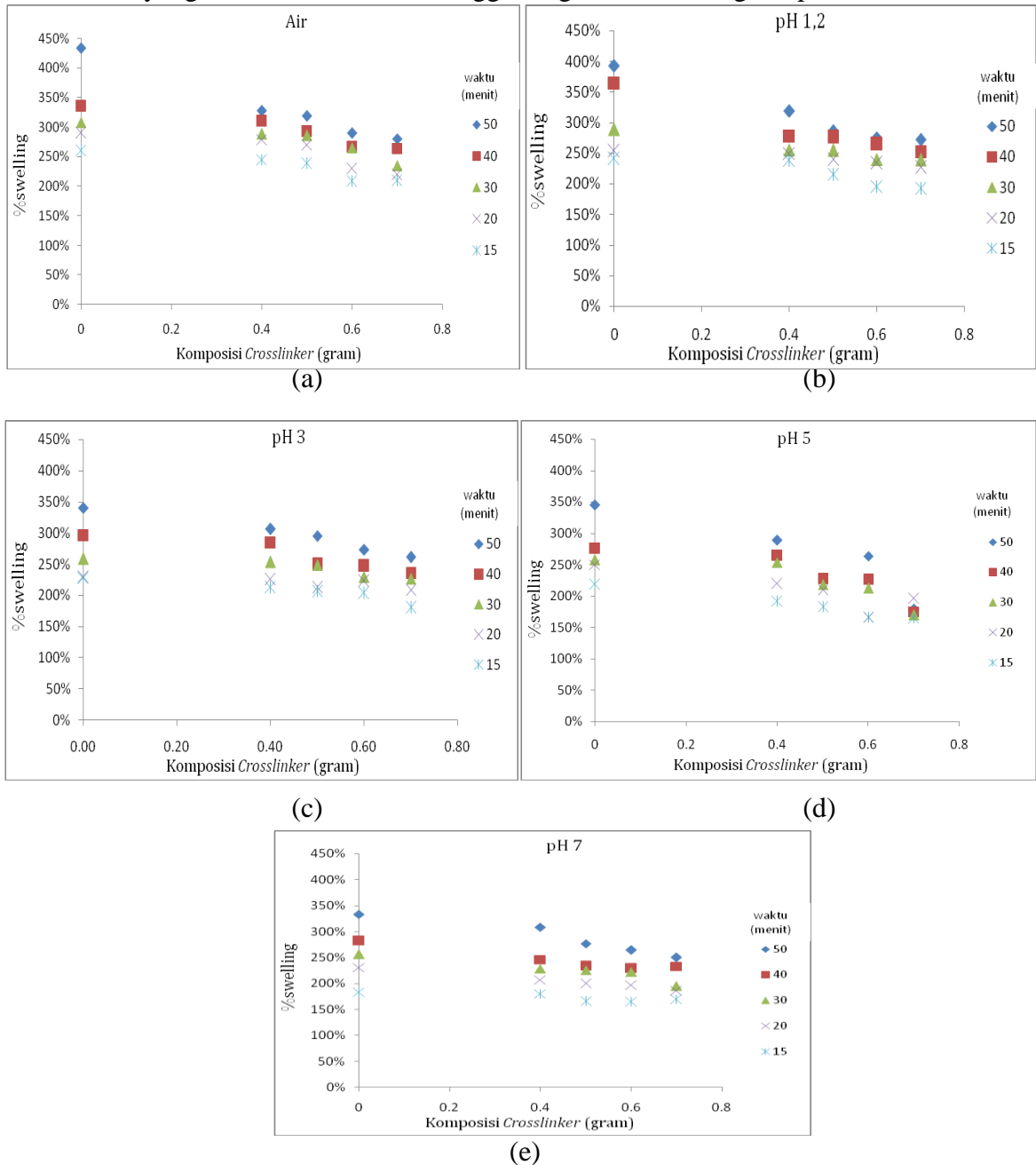
Swelling film hasil kopolimerisasi mocal/asam sitrat saat diuji dalam air terhadap variasi *cross-linker* pada gambar 4.7 (a) menampilkan bahwa derajat

swelling menurun dengan meningkatnya komposisi *cross-linker*. Hal ini terjadi karena semakin besar komposisi *cross-linker*, maka struktur hidrogel akan semakin rapat, menyebabkan difusi air dalam film semakin menurun, akibatnya derajat *swelling* berkurang dibandingkan film dengan komposisi *cross-linker* lebih rendah. Semakin besar komposisi *cross-linker* maka *cross-link* antara mocal dengan asam sitrat semakin banyak sehingga rongga atau pori dari film akan semakin kecil dan rapat yang membentuk keteraturan dari rantai polimer.

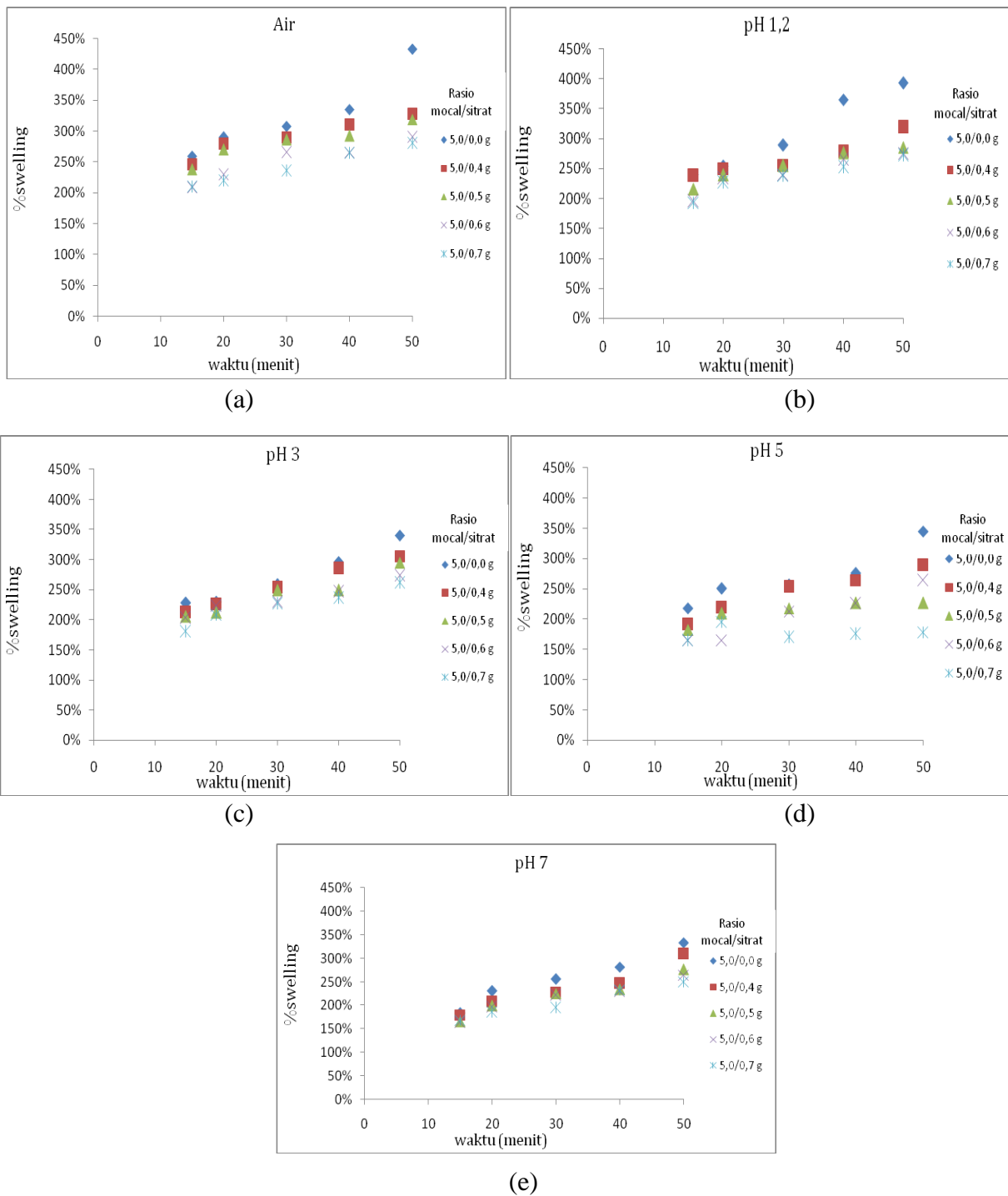
Hasil derajat *swelling* film saat diuji pada buffer pH 1,2; 3; 5 dan 7 dengan perbandingan komposisi mocal/asam sitrat 5,0/0,0 g; 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g; 5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g menunjukkan bahwa derajat *swelling* cenderung menurun dengan meningkatnya komposisi *cross-linker*. Buffer pH 1,2 memiliki derajat *swelling* lebih tinggi dari pada buffer pH 3,5 dan 7, namun derajat *swelling* tidak lebih besar saat diuji dalam air. Perbandingan komposisi mocal/asam sitrat 5,0/0,0 g di semua buffer pH 1,2; 3; 5 dan 7 cenderung memiliki tingkat derajat *swelling* yang paling tinggi dibandingkan komposisi mocal/asam sitrat 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g; 5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g. Komposisi mocal/asam sitrat 5,0/0,0 g terdapat banyak gugus hidroksil bebas yang bersifat polar sehingga proton dari buffer pH 1,2; 3; 5 dan 7 mampu membentuk ikatan hidrogen dengan gugus hidroksil bebas dari mocal. Namun, pada variasi buffer pH 1,2; 3; 5 dan 7 pada komposisi mocal/ asam sitrat 5,0/0,0 g; 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g; 5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g diperoleh tingkat derajat *swelling* yang tidak jauh berbeda. Hal ini dapat dijelaskan bahwa adanya pengaruh ikatan hidrogen yang terjadi antara gugus hidroksil bebas yang tidak *tercross-link* dengan proton dari buffer pH 1,2; 3; 5 dan 7 dan dapat memungkinkan proton dari buffer pH 1,2; 3; 5 dan 7 mengganggu ikatan ester antara mocal dan asam sitrat sehingga terjadi hidrolisis. Ikatan ester yang kuat antara asam sitrat dan mocal menjadikan film mocal yang *dicross-link* dengan asam sitrat pada penelitian ini dapat diasumsikan tahan terhadap keadaan asam.

Hasil derajat *swelling* terhadap waktu perendaman pada air maupun pada variasi buffer pH 1,2, 3, 5 dan 7 pada gambar 4.8 menunjukkan kenaikan derajat *swelling* dengan semakin lamanya waktu perendaman, yakni sampai 50 menit. Waktu

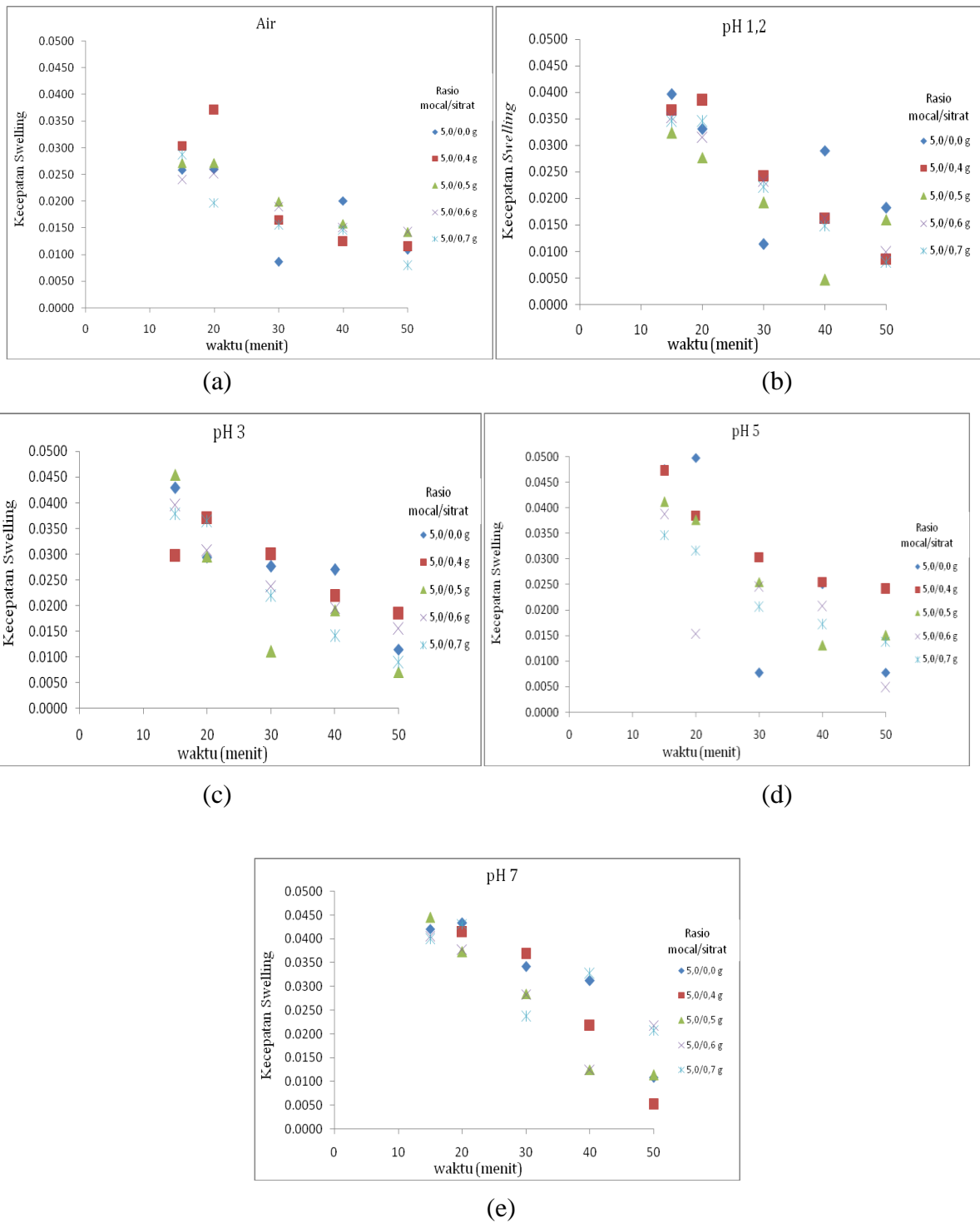
optimum belum dapat dicapai karena film mocal masih memiliki banyak gugus hidroksil yang bersifat hidrofilik sehingga sangat mudah mengikat pelarut.



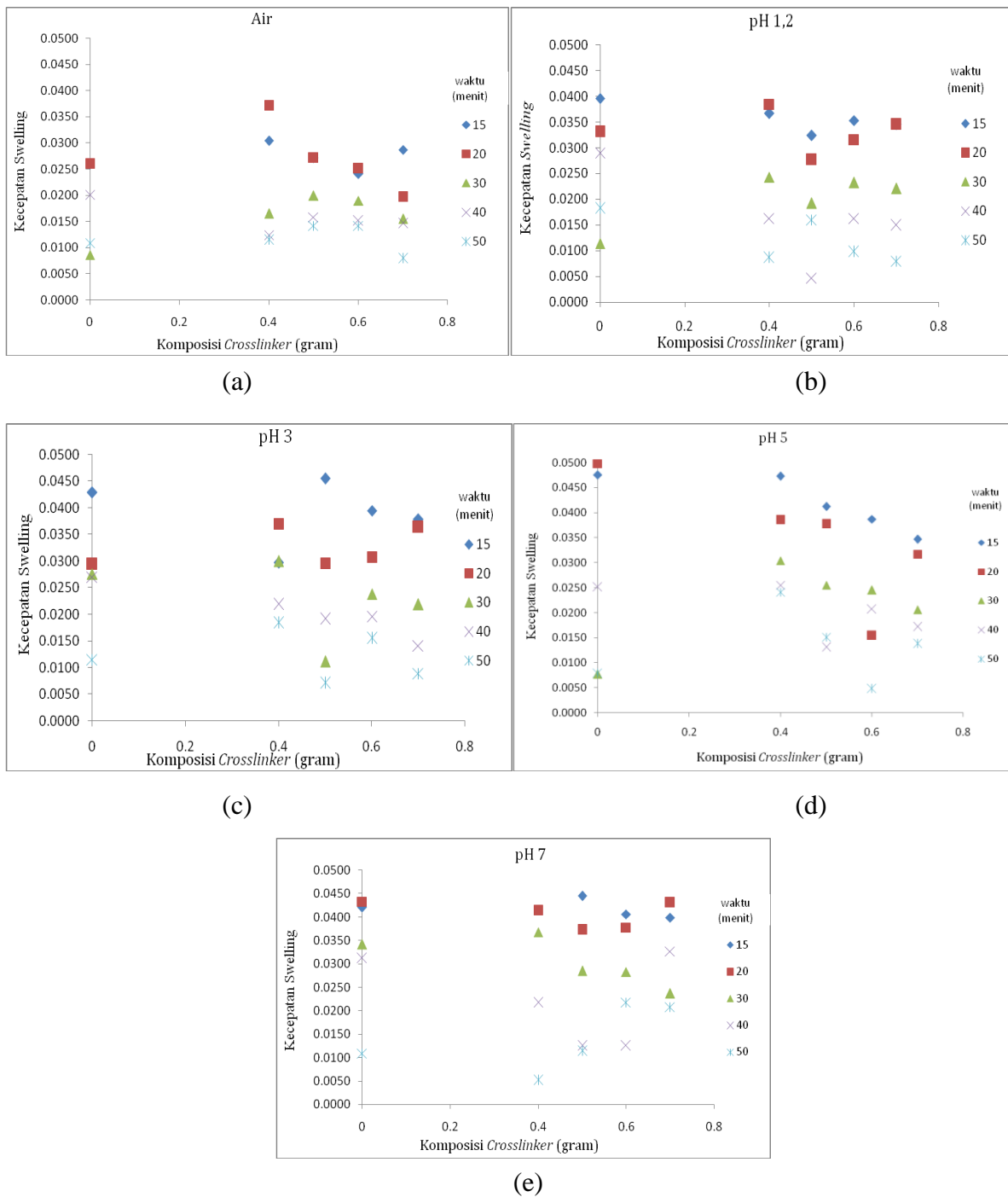
Gambar 4.7 Persen derajat *swelling* film terhadap variasi komposisi *cross-linker* dalam (a) air, (b) buffer pH 1,2; (c) buffer pH 3; (d) buffer pH 5; (e) buffer pH 7.



Gambar 4.8 Persen derajat *swelling* film terhadap waktu perendaman dalam (a) air, (b) buffer pH 1,2; (c) buffer pH 3; (d) buffer pH 5; (e) buffer pH 7.



Gambar 4.9 Kecepatan *swelling* film terhadap waktu perendaman dalam (a) air, (b) buffer pH 1,2; (c) buffer pH 3; (d) buffer pH 5; (e)buffer pH 7.



Gambar 4.10 Kecepatan swelling film terhadap variasi komposisi *cross-linker* dalam (a) air, (b) buffer pH 1,2; (c) buffer pH 3; (d) buffer pH 5; (e) buffer pH 7.

Kecepatan *swelling* menjelaskan banyaknya pelarut yang terserap per satuan waktu. Kecepatan *swelling* pada semua film hasil kopolimerisasi mocol/asam sitrat dalam air dan variasi pH pada gambar 4.9 (a), (b), (c), (d) dan (e) cenderung menurun dengan semakin lama waktu *swelling*. Hal ini disebabkan oleh kemampuan absorpsi film terhadap pelarut semakin kecil. Bila interaksi antara polimer dengan pelarut semakin kuat maka massa dari film bertambah yang menyebabkan film tercerai berai (tersolvasi). Tingkat kecepatan *swelling* pada air dan variasi pH menunjukkan perbedaan yakni mengalami kenaikan dan penurunan tiap waktu.

Variasi *cross-linker* pada film dengan komposisi mocol/asam sitrat yakni 5,0/0,4 g; 5,0/0,5 g; 5,0/0,6 g; 5,0/0,7 g menunjukkan ada pengaruh terhadap kecepatan *swelling* (gambar 4.10) yakni mengalami kenaikan dan penurunan dari masing-masing film dengan variasi *cross-link* dalam air dan buffer pH 1,2; 3; 5 dan 7. Kecepatan *swelling* terhadap variasi *cross-linker* ini juga dipengaruhi oleh kemampuan absorpsi film, dimana ada pengaruh ikatan hidrogen yang terjadi antara gugus hidroksil bebas dengan gugus hidrogen dari air, sedangkan dalam buffer adanya pengaruh interaksi proton dengan gugus hidroksil bebas dari pati atau dapat memungkinkan proton dari buffer tersebut mengganggu ikatan ester antara mocol dan asam sitrat sehingga terjadi hidrolisis.

BAB 5. PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Pada penelitian ini dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Sintesis kopolimer mocal/asam sitrat diperoleh dengan melarutkan mocal kemudian direaksikan dengan asam sitrat sebagai *cross-link*. Suspensi yang terbentuk dipanaskan dengan temperatur 90°C selama 30 menit.
2. Karakteristik sifat kimia kopolimer mocal yang *dicross-link* dengan asam sitrat menggunakan FTIR menunjukkan intensitas serapan gugus C=O ester yang semakin tajam dengan bertambahnya *cross-linker*. Karakteristik sifat fisika kopolimer mocal yang *dicross-link* dengan asam sitrat menunjukkan bahwa semakin banyak komposisi *cross-linker* maka derajat *swelling* makin menurun. Sedangkan pada pH 1,2 memiliki derajat *swelling* lebih tinggi dari pada pH 3,5 dan 7. Uji *swelling* pada air dan variasi pH terhadap kecepatan *swelling* makin menurun dengan semakin lama waktu *swelling* sedangkan kecepatan *swelling* mengalami kenaikan dan penurunan terhadap variasi komposisi *cross-linker*.

5.2 Saran

1. Perlu dilakukan penambahan jumlah asam sitrat untuk mengetahui hingga berapa banyak asam sitrat perlu ditambahkan agar memperoleh film yang baik.
2. Perlu dilakukan penambahan bahan kimia lainnya untuk meningkatkan sifat mekanik dari mocal yang *dicross-link* dengan asam sitrat.
3. Perlu dilakukan waktu *swelling* lebih lama dengan selang waktu perendaman yang lebih singkat agar memperoleh waktu optimum.

DAFTAR PUSTAKA

- AOAC, 1970. *Official Methods of Analysis of The Association of Official Analytical Chemists Association of Official Analytical Chemists*, Washington, DC.
- Anonim. 2008. *Memahami Arti Sebuah Spektrum Infra Merah*. <http://www.chem-is-try.org>.
- Borredon, E., Biklaris, D., Peinos, J., Panayiotou, C. 1997. Properties of Fatty Acid Esters of Strach and Their Blends with LDPE, *J. Appl. Polm. Sci.* 65, 705-721.
- Chan, H. T., JR. 1983. *Handbook of Tropical Foods*. Marcel Dekker Inc., New York and Bassel.
- Cowd, M. A. 1982. *Kimia Polimer*. Bandung: Penerbit ITB.
- Daramola, B. and Osanyinlusi, S.A. 2006. Investigation on Modification of Cassava Starch Using Active Components of Ginger Roots (*Zingiber officinale* Roscoe), *African Journal of Biotechnology*, 5, 917-920.
- Fessenden, Ralp J., and Joan, S, Fessenden. 1986. *Kimia Organik jilid 3*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Ghanbarzadeh, Babak., Almasi, Hadi., Entezami, Ali A. 2011. Improving The Barrier and Mechanical Properties of Corn Strach-Based Edible Films: Effect of Citric Acid and Carboxymethyl Cellulose. *Industrial Crops and Product*, 33, 229-235.
- Grahito, A. 2007. Root And Tuber Crops. <http://indonesian-foodforage.blogspot.com> [27 Februari 2009].
- Hawa, Tidar Aden. 2008. *Perubahan Karakteristik Fisikokimia Mocal selama Fermentasi*. Jember: Fakultas Teknik Pertanian, Universitas Jember.
- Hirsch, J. B., & Kokini, J.L. 2002. Understanding The Mechanism of Cross-linking Agents (POCl₃, STMP dan EPI) through Swelling Behaviour and Pasting Properties of Cross-linked Waxy Maize Straches. *Cereal Chemistry*, 79 (1), 102-107.
- Kopecek, Jindrich. 2009. Hydrogels: From Soft Contact Lenses and Implants to Self-Assembled Nanomaterials. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47, 5929-5946.

- Lehninger, A., L. 1982. *Dasar-Dasar Biokimia*. Penerjemah: M. Thenawijaya. Jakarta: Erlangga.
- Odion, George. 1991. *Principles of Polymerization*. Third Edition. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Piluharto, B. 2001. *Study Awal Penggunaan Nata De Coco Sebagai Membran Ultrafiltrasi*. Tesis. Bandung: ITB.
- Peppas, N. A., P. Bures, W. Leobandung and H. Ichikawa. 2000. Hydrogel in Pharmaceutical Formulation. Review Article. *In European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 27-46.
- Phillips, G. O., & P. A. Williams. 2000. *Starch. Dalam: Handbook of Hydrocolloids*. CRC Press, Cambridge, London.
- Reddy, Narendra., & Yang, Yiqi. 2010. Citric Acid Cross-linking of Starch Films. *Food Chemistry*, 118, 702-711.
- Rojas, J., & Azevedo, E. 2011. Functionalization and Crosslinking of Microcrystalline Cellulose In Aqueous Media: A safe and Economic Approach. Review Article. *International Journal of Pharmaceutical Science Review and Research*. 8, 28-36.
- Rubatzky, V. E., & M. Yamaguchi. 1995. *Sayuran Dunia 1*. Penerjemah: Catur Herison. Bandung: Penerbit ITB.
- Rukmana, R.H. 1997. *Ubi Kayu, Budidaya dan Pasca Panen*. Yogyakarta: Kanisius.
- Salunkhe, D. K., & S. S. Kadam. 1998. *Handbook of Vegetable Science and Technology : Production, Composition, Storage, and Processing Food Science and Technology*. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hongkong.
- Samsuri, Bilal. 2008. *Penggunaan Pragensinasi Pati Singkong Suksinat*. Jakarta: UI Press.
- Saraswati. 1982. *The Problems to be Solved in Starch Processing Technologies in Indonesia*, BPPT.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1981. *Spectrometric Identification of Organic Compounds Fourth Edition*. USA : John Wiley and Sons : 59-63
- Skoog, Douglas A. 1998. *Principles Instrumental Analysis*. 5th edition. New York: John Wiley and Sons.

- Soetanto, Edi. 2001. *Membuat Patilo dan Kerupuk Ketela*. Yogyakarta: Kanisius.
- Stevens, Malcolm. P. 1989. *Kimia Polimer*. Terjemahan Lis Sopyan dari Polymer Chemistry: An Introduction. Jakarta: Pradya Paramita.
- Subagio. 2006. Ubi Kayu Substitusi berbagai Tepung-tepungan. *Food Review*, 1 (3),18-22.
- Suprapti, M.L. 2002. *Tepung Kasava Pembuatan dan Pemanfaatannya*. Yogyakarta: Kanisius.
- Tharanathan., Rudrapatman. 2005. Strach-Value Addition by Modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 371-384.
- Umam *et al.*, 2008. *Struktur Kimia dan Sifat Polimer*. www.jaketkuning.com.
- Wargiono. J dan Barret Dianne. 1989. *Budaya Ubi Kayu*. Jakarta: PT Gramedia.
- Wenten, I.G. 1999. *Teknologi Membran Industrial, Kumpulan Makalah*. Bandung: ITB.
- Winarno, F.G. 1984. *Kimia Pangan dan Gizi*. Jakarta: PT Gramedia Pustaka Utama.
- Yang, J., Webb, A., Ameer, G., 2004. Novel citric acid-based biodegradable elastomers for tissue engineering. *Adv. Mater.* 16, 511–516.
- Yu, J., Wang, N., & Ma, X. 2005. The Effects of Citric Acid on The Properties of Thermoplastics Strach Plasticized by Glycerol. *Strach/Starke*, 57, 494-504.