

KARAKTERISASI POLISAKARIDA GALAKTOMANAN KOLANG KALING (*Arenga pinnata*) TERIKAT SILANG FOSFAT

Juliati Br. Tarigan¹ dan Djendakita Purba²
Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Sumatera Utara
Jl. Bioteknologi No. 1 Kampus USU, Medan, 20154
Telp. 061-8214290, Fax. 061-8214290
Fakultas Farmasi, Universitas Sumatera Utara
Jl. Tri Dharma No. 5 Kampus USU, Medan, 20155
E-mail : juliati08@yahoo.com

Diterima: 6 November 2014 Diperbaiki: 5 Maret 2015 Disetujui: 15 Mei 2015

ABSTRAK

KARAKTERISASI POLISAKARIDA GALAKTOMANAN KOLANG KALING (*Arenga pinnata*) TERIKAT SILANG FOSFAT. Galaktomanan kolang kaling (GKK) memiliki sifat mengembang yang tinggi dan untuk mengurangi sifat tersebut dapat dilakukan dengan mengubah GKK menjadi galaktomanan terikat silang fosfat (GKKTF). GKKTF diperoleh dari reaksi GKK dengan tri natrium trimetafosfat (TMF) pada perbandingan 1:1 sampai 1:4, yaitu GKKTF₁, GKKTF₂, GKKTF₃, dan GKKTF₄, pada suhu kamar, waktu reaksi 8 jam dan kecepatan pengadukan 1000 rpm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa makin banyak jumlah TMF, tebal film makin meningkat (0,015 – 0,045 mm), ukuran aptikel makin kecil dari 1566 nm menjadi 911 nm, sifat mengembang menurun, stabilitas terhadap panas meningkat dengan suhu endotermis pada 100 °C dan suhu eksotermis 260 – 450 °C. Perubahan derajat kristalinitas dari amorf (GKK) menjadi kristal (GKKTF₃) menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan struktur polimer GKK. Morfologi permukaan berubah dari halus pada film GKK menjadi kasar atau bergelombang pada film GKKTF₃. Terbentuknya ikatan silang pada GKK ditandai dengan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1156 cm⁻¹ (vibrasi *stretching* P=O) dan 972 cm⁻¹ (vibrasi *stretching* P-O-C) serta terjadinya perubahan absorbansi gugus hidroksi yang makin kecil jika jumlah TMF makin besar.

Kata Kunci: galaktomanan kolang kaling, terikat silang, trinatrium trimetafosfat, polisakarida

ABSTRACT

THE CHARACTERIZATION OF PHOSPHATE CROSSLINKED GALACTOMANNAN 'KOLANG KALING' POLYSACCHARIDE. Galactomannan (GKK) has high level of swelling property. This level can be reduced by modification GKK in the form of phosphate crosslinked galactomannan (GKKTF). GKKTF was obtained from reaction of GKK and trisodium trimetaphosphate (TMF) with ratio 1:1 until 1:4 for 8 hours, at room temperature and stirring speed of 1000 rpm resulting GKKTF₁, GKKTF₂, GKKTF₃, and GKKTF₄ (the order based on TMF). The results show that addition of TMF changed the properties of GKK, such as the film thickness increased from 0.015 nm to 0.045 nm, particle size decreased from 1566 nm to 911 nm, swelling degree decreased, and thermal stability increased with endothermis temperature at 100 °C

and exothermic temperature at 260-450 °C. The crystallinity degree changed from amorphous (GKK) to crystal (GKKTF₃) indicated that polymer structure of GKK has changed. SEM images show that GKK has smooth surface, while GKKTF₃ has rough or wavy surface. The crosslink in GKK has been identified with the appearance of peaks at 1156 cm⁻¹ (stretching vibration of P=O) and 972 cm⁻¹ (stretching vibration of P-O-C) and the change of absorbance hydroxyl group that will decrease if the amount of TMF increases.

Keywords: galactomannan 'kolang kaling', cross-link, trisodium trimetaphosphate, polysaccharide

PENDAHULUAN

Galaktomanan memiliki sifat yang spesifik yakni dapat membentuk larutan yang sangat kental pada konsentrasi yang relatif kecil dan hanya membutuhkan air dalam pembuatan lapisan tipis (film) [1-3]. Galaktomanan kolong-kaling (GKK) adalah poligalaktomanan yang diisolasi dari biji aren setengah matang yang sering disebut sebagai 'kolong-kaling'. GKK terdiri dari rantai utama linier β- (1-4) manosa dan memiliki cabang galaktosa yang terikat pada α-(1-6). GKK memiliki keunikan dibanding dengan galaktomanan lain, yakni memiliki perbandingan manosa:galaktosa 4:3 [4] dan memiliki sifat antioksidan dengan IC₅₀ sebesar 20,45 mg/mL [5]. Senyawa poligalaktomanan yang lain seperti *guar gum* (GG) memiliki perbandingan manosa:galaktosa sebesar 2:1. Perbandingan manosa:galaktosa sangat mempengaruhi kelarutan galaktomanan dan sifat mengembangnya [6].

Galaktomanan gum telah digunakan sebagai pengental pada industri makanan juga sebagai pembawa obat untuk kontrol pelepasan obat [7] dan pembawa obat sampai ke usus besar [8]. Keterbatasan utama dalam merancang material ini sebagai pembawa obat adalah sifat mengembangnya yang tinggi yang mengakibatkan matriknya cepat terbuka sehingga terjadi pelepasan obat lebih awal sebelum sampai ke usus besar. Salah satu cara yang digunakan untuk mengurangi sifat mengembangnya adalah dengan modifikasi kimia [9]. Untuk mengurangi sifat mengembang GKK akan dilakukan modifikasi GKK terikat silang.

Telah dilakukan penelitian glukomanan gum terikat silang fosfat [9,10] dan glutaraldehid [11,12]. Telah disintesis juga glukomanan terikat silang fosfat menggunakan trisodium trimetaphosphate (TMF) [13]. Dalam penelitian ini akan digunakan TMF karena TMF merupakan senyawa yang tidak beracun dan telah diaplikasikan di industri makanan, yaitu pada pati ikat silang fosfat [14]. Penelitian tentang modifikasi GKK menjadi GKK terikat silang fosfat (GKKTF) belum pernah dilakukan. Untuk membuktikan terbentuknya ikat silang pada GKKTF, akan dikarakterisasi sifat mengembang, ukuran partikel termal, morfologi permukaan dan XRD serta perubahan gugus fungsi dengan FT-IR.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Trisodium trimetaphosphate (TMF) diperoleh dari Sigma Aldrich. Kolong-kaling diperoleh dari industri kecil penghasil kolong-kaling di Desa Selesai Kecamatan Selesai Kabupaten Langkat. Indikator pH dan NaOH diperoleh dari E'Merck.

Ekstraksi Galaktomanan dari Kolong Kaling

Ekstraksi galaktomanan dari kolong kaling pada kondisi netral dilakukan sesuai dengan prosedur sebelumnya [1,2]. Sebanyak 20 gr kolong kaling yang telah dirajang, ditambah dengan 150 mL air suling,

dihaluskan dengan blender selama 5 menit, disimpan dalam lemari pendingin selama 24 jam, kemudian disentrifugasi (9500 rpm, 15 menit). Residu dihancurkan dengan bantuan air suling sebanyak ½ dari volume air suling awal, dan disentrifugasi pada kondisi yang sama. Supernatan I dan II digabung dan ditambah etanol 96% dengan perbandingan volume 1:2, kemudian disimpan di lemari pendingin selama 24 jam. Endapan yang terbentuk disaring dengan penyaring vakum. Residu yang diperoleh dicuci dengan etanol 96% dan etanol p.a. Residu yang diperoleh dilarutkan kembali dengan air suling, ditambah dengan reagen Fehling hingga terbentuk endapan kompleks antara galaktomanan dan logam Cu. Endapan yang terbentuk dilarutkan dengan air suling dan dihidrolisis dengan H₂SO₄ 5% dalam etanol. Endapan yang terbentuk disaring dengan penyaring vakum dan dicuci tiga kali dengan etanol p.a.

Pembuatan Galaktomanan Kolang Kaling Terikat Silang Fosfat (GKKTF)

GKKTF diperoleh melalui modifikasi prosedur [9]. Ke dalam larutan NaOH pH 12 (100 mL) ditambahkan 0,75 gr GKK. Campuran tersebut diaduk hingga GKK larut dan mengembang, kemudian ditambah dengan TMF 0,75 gr (perbandingan 1:1 = GKKTF₁) yang terlebih dahulu dilarutkan dalam 10 mL air tanpa ion. Campuran diaduk selama 8 jam pada pH = 12 yang dijaga dengan penambahan NaOH 2M, lalu dituang ke plat kaca 13x13 cm² dan dikeringkan pada 45 °C selama 18 jam. Film dicuci dengan air suling dan dikeringkan. Film yang terbentuk dilepas dari cetakan dan disimpan dalam wadah tertutup.

Karakterisasi GKKTF

Perubahan gugus fungsi GKK menjadi GKKTF diidentifikasi menggunakan spektrofotometer *fourier transform infra red*

(FT-IR) merek PerkinElmer pada bilangan gelombang 4000-650 cm⁻¹. Ukuran partikel dicek menggunakan *particle size analyzer* (PSA) 134801 merek Vasco, sedangkan sifat termal diuji dengan *differential thermal analyzer* (DTA) dan *thermal gravimetri analysis* (TGA) SDT Q600. Morfologi permukaan dievaluasi dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) TM 3000 dan sifat kristalinitas dikarakterisasi dengan *wide angle X-ray diffraction* (WAXD).

Ketebalan film diukur pada lima posisi menggunakan jangka sorong, kemudian dihitung rata-ratanya. Prosedur tersebut dilakukan untuk perbandingan 1:@ (GKKTF₂), 1:3 (GKKTF₃), dan 1:4 (GKKTF₄). Uji sifat mengembang GKKTF merupakan modifikasi dari prosedur sebelumnya [11]. Waktu yang digunakan untuk uji ini adalah 30 menit menggunakan pelarut air. Derajat sifat mengembang diperoleh secara gravimetri, yaitu

$$\text{Sifat mengembang} = (w_m - w_a)/w_a \times 100\%$$

dimana w_m adalah berat setelah mengembang dan w_a adalah berat awal.

HASIL DAN PEMBAHASAN .

Penambahan reagen Fehling bertujuan untuk memperoleh galaktomanan yang bebas dari protein dan lemak, karena hanya galaktomanan yang membentuk kompleks dengan reagen Fehling [15]. Makin banyak jumlah TMF, ketebalan film meningkat. Hal ini disebabkan oleh bertambahnya volume campuran. Sifat mengembang dipengaruhi oleh interaksi gugus OH galaktomanan terhadap air. Sifat mengembang GKKTF makin berkurang dengan bertambahnya jumlah TMF (Tabel 1). Hal ini disebabkan oleh terikatnya gugus OH dengan zat pengikat silang sehingga interaksi dengan air berkurang.

Tabel 1. Hasil pengukuran ketebalan film, sifat mengembang, dan ukuran partikel

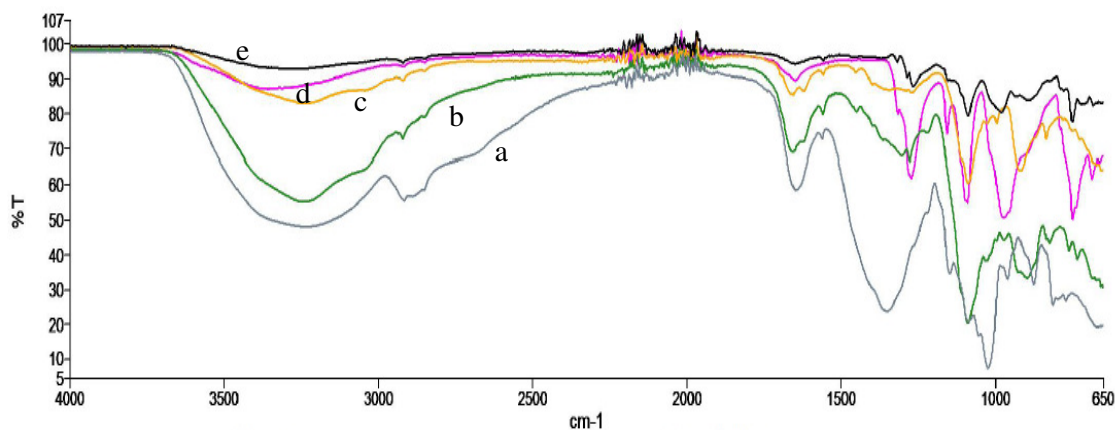
Parameter	Sampel				
	GKK	GKKTF ₁	GKKTF ₂	GKKTF ₃	GKKTF ₄
Ketebalan rata-rata (μm)	25	15	25	25	45
Sifat mengembang (%)	1538	887	759	193	454
Ukuran partikel (nm)	1566	1140	1015	944	911

Makin banyak jumlah TMF, ukuran partikel makin kecil (Tabel 1). Hal ini menunjukkan bahwa makin banyak terbentuk ikatan silang dan interaksi elektronik antara TMF dengan GKK. Terbentuknya ikatan silang fosfat didukung juga dengan spektrum FT-IR (Gambar 1) yang menunjukkan ikatan silang fosfat makin banyak yang ditandai dengan terjadinya penurunan absorbansi vibrasi *stretching* gugus OH.

Gambar 1 menunjukkan vibrasi *stretching* gugus O-H pada bilangan gelombang 3234 cm^{-1} (GKK) dan $3361\text{--}3241\text{ cm}^{-1}$ (GKKTF) yang didukung oleh vibrasi *bending* pada 1646 cm^{-1} (GKK) dan $1655\text{--}1647\text{ cm}^{-1}$ (GKKTF). Pada spektrum tersebut ditunjukkan bahwa makin banyak jumlah TMF yang ditambah maka terjadi penurunan nilai absorbansi vibrasi *stretching* OH. Hal ini membuktikan bahwa makin banyak jumlah TMF yang digunakan maka gugus OH yang bereaksi dengan TMF makin banyak untuk membentuk ikat silang fosfat.

Terbentuknya ikan silang fosfat juga dapat dibuktikan dengan puncak pada bilangan gelombang 1156 cm^{-1} (GKKTF₃) merupakan vibrasi *stretching* P=O alifatik yang didukung oleh puncak pada bilangan gelombang 1271 cm^{-1} (literatur $1299\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) yang merupakan vibrasi untuk ester fosfat. Vibrasi *stretching* P-O-C alifatik yang merupakan puncak kuat terdapat pada bilangan gelombang 972 cm^{-1} (literatur $1050\text{--}970\text{ cm}^{-1}$) dan 747 cm^{-1} (literatur $830\text{--}740\text{ cm}^{-1}$). Munculnya puncak pada bilangan gelombang 1157 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , dan 747 cm^{-1} menunjukkan telah terbentuk ikat silang fosfat pada GKK, puncak bilangan gelombang GKKTF sesuai dengan puncak senyawa glukomanan *konjak* terikat silang fosfat yaitu pada bilangan gelombang 1157 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} , 881 cm^{-1} , 715 cm^{-1} , 536 cm^{-1} dan 507 cm^{-1} [13].

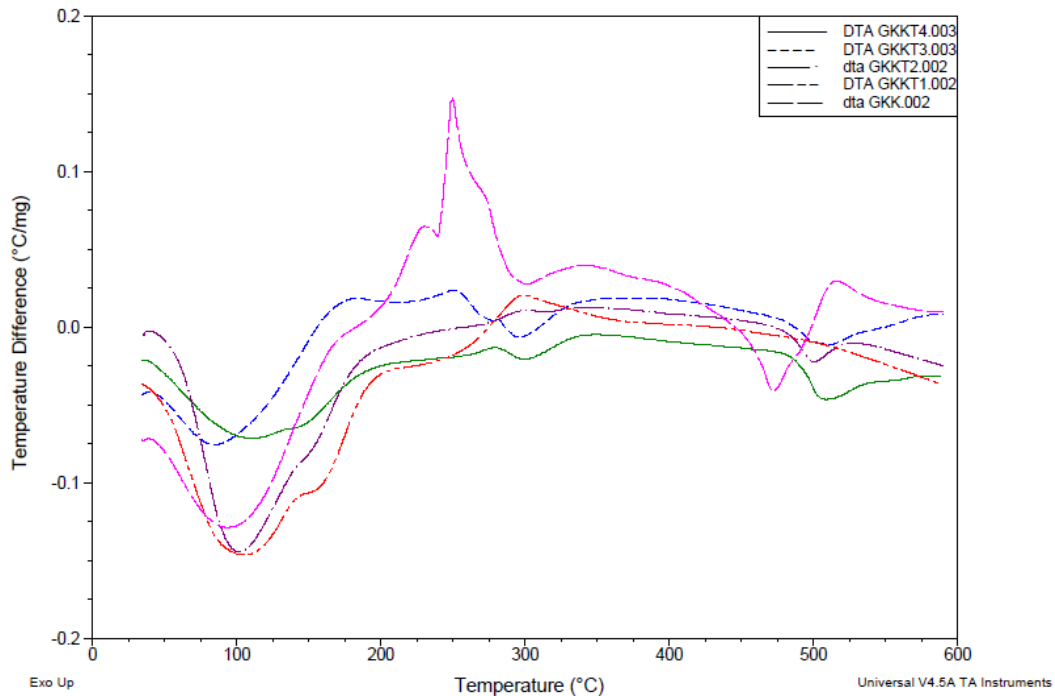
Kurva hasil TGA digunakan untuk menunjukkan berat hilang material akibat adanya pemanasan. Kehilangan berat mulai

**Gambar 1.** Spektrum FT-IR (a) GKK, (b) GKKTF₁, (c) GKKTF₂, (d) GKKTF₃, (e) GKKTF₄

Karakterisasi Polisakarida Galaktomanan Kolang Kaling (*Arenga pinnata*) Terikat Silang Fosfat (*Juliati Br. Tarigan*)

terjadi pada 100°C karena terjadi penguapan air yang merupakan suhu endotermis (Gambar 2 dan Tabel 2). Kehilangan berat tahap kedua terjadi pada 250-450°C (suhu eksotermis), merupakan proses yang kompleks termasuk dehidrasi dan depolimerisasi.

bahwa ikat silang yang terjadi antara TMF dan GKK dapat meningkatkan stabilitas GKKTF dalam kondisi pemanasan tinggi.



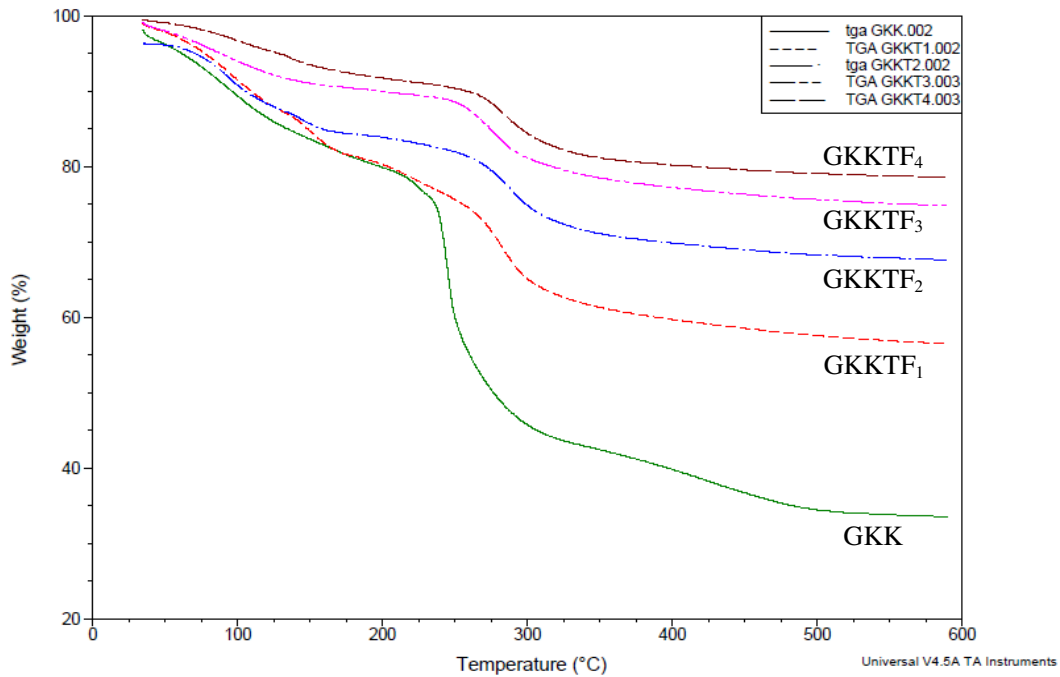
Gambar 2. DTA GKK dan GKKTF

Tabel 2. Hasil Analisis DTA

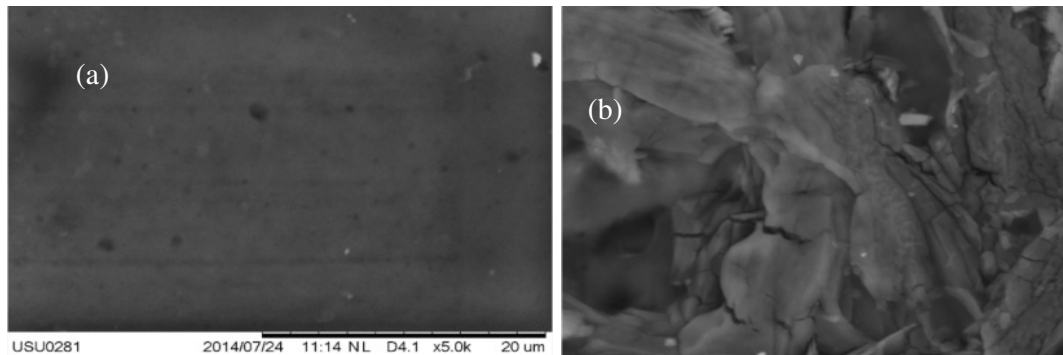
Parameter	Sampel				
	GKK	GKKTF ₁	GKKTF ₂	GKKTF ₃	GKKTF ₄
Suhu Endotermis (°C)	110	100	100	100	100
Suhu Eksotermis (°C)	240; 260; 590	280; 410	430	270; 450	260; 450

Kurva TGA menunjukkan bahwa semua sampel stabil hingga 200°C, dengan kecepatan maksimum dekomposisi pada 260°C (Gambar 3). Dari Gambar 3 ditunjukkan bahwa makin tinggi suhu yang digunakan pada proses pemanasan maka berat hilang makin besar. Makin banyak jumlah zat pengikat silang, maka berat hilang makin menurun (Gambar 3). Hal ini menunjukkan

Analisis berat hilang menunjukkan bahwa kehilangan berat pada GKKTF₄ tidak jauh berbeda dengan GKKTF₃, kemungkinan disebabkan oleh pembentukan reaksi intrakrosling antara rantai polisakarida yang mengganggu ikatan hidrogen dapat melemahkan struktur polimer terikat silang dan sedikit mempengaruhi stabilitas terhadap panas [11].



Gambar 3. TGA GKK dan GKKTF



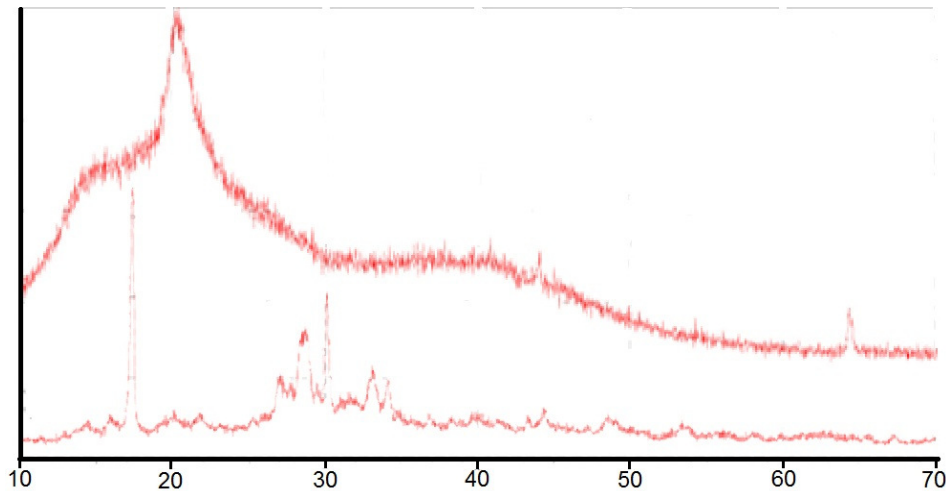
Gambar 4. Foto SEM morfologi permukaan (a) GKK dan (b) GKKTF₃

Hasil foto SEM (Gambar 4) menunjukkan terjadi perubahan morfologi permukaan film. Permukaan GKK halus sedangkan pada GKKTF₃ kasar dan bergelombang, yang menunjukkan telah terbentuknya ikat silang antara GKK dan TMF.

Gambar 5 memperlihatkan telah terjadi perubahan sifat amorf (GKK) menjadi kristal (GKKTF₃)

KESIMPULAN

Telah terbentuk ikat silang posfat antara GKK dan TMF, yaitu makin banyak TMF, ketebalan film meningkat, ukuran partikel mengecil, sifat mengembang menurun, meningkatnya stabilitas terhadap panas, makin kasar dan bergelombangnya permukaan GKKTF₃, dan sifat kristalinitas berubah dari amorf (GKK) menjadi bentuk Kristal (GKKTF₃).



Gambar 5. Spektrum XRD (a) GKK (b) GKKTF₃

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kami ucapkan atas bantuan dana yang diberikan untuk terselenggaranya penelitian ini, kepada Dirjen DIKTI dan Rektor USU melalui DIPA USU Tahun anggaran 2014, sesuai dengan surat perjanjian pelaksanaan penugasan penelitian Hibah Bersaing Nomor: 1082/UN5.1.R/KEU/2014, tanggal 17 Pebruari 2014.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. M. A. CERQUEIRA, A. M. LIMA, B. W. S. SOUZA, J. A. TEIXEIRA, R. A. MOREIRA, and A. A. VICENTE, *J. Agric. Food Chem.*, **57** (2009) 1456
- [2]. M. A. CERQUEIRA, A. M. LIMA, J. A. TEIXEIRA, R. A. MOREIRA, and A. A. VICENTE, *J. Food Eng.*, **94** (2009) 372
- [3]. M. A. CERQUEIRA, B. W. S. SOUZA, J. T. MARTINS, J. A. TEIXEIRA, and A. A. VICENTE, *Food Res. Int.*, **43** (2010) 2031
- [4]. J. Br. TARIGAN, *Karakterisasi Edible Film Yang Bersifat Antioksidan dan Antimikroba Dari Galaktomanan Kolang-kaling (Arenga Pinnata) Yang Diinkorporasi Dengan Minyak Atsiri Daun Kemangi (Ocimum Bacilicum L.)*. Disertasi Doktor. FMIPA, Universitas Sumatera Utara (2012)
- [5]. J. Br. TARIGAN, T. BARUS, J. KABAN, and MARPONGAHTUN, *Characteristic and Study of Antioxidant Activity Galactomannan from 'Kolang-kaling' (Arenga pinnata)*, Proceeding of MAMIP, Asian International Conference on Material, Minerals and Polymer (2012)
- [6]. H. NEUKOM, *Lebensm. Wiss. Technol.*, **22** (1993) 41
- [7]. S. K. BAVEJA, K. V. RANGGA RAO, J. ARORA, N. K. MATHUR, and V. K. VINAYAK, *Ind. J. Chem.*, **30** (1991) 133
- [8]. A. RUBENSTEIN and I. GLIKO-KABIR, *Pharm. Sci.*, **5** (1995) 41.
- [9]. I. GLIKO-KABIR, B. YAGEN, A. PENHASI and A. RUBENSTEIN, *J. Controlled Release*, **63** (2000) 121
- [10]. I. GLIKO-KABIR, B. YAGEN, M. BALUOM and A. RUBENSTEIN, *J. Controlled Release*, **63** (2000) 129
- [11]. I. GLIKO-KABIR, A. PENHASI and A. RUBENSTEIN, *Carbohydr. Res.*, **316** (1999) 6
- [12]. S. R. KUMAR, T. PIYUSH, R. SUMAN and T. AKANKSHA, *Chem. Pharm. Bull.*, **59** (2011) 185
- [13]. L. G. CHEN, Z. L. LIU, Y. J. CHEN and R. X. ZHUO, *Chin. Chem. Lett.*, **16** (2005) 1652

- [14]. R. L. WHISTLER, J. N. BeMILLER and E. F. PASCHALL, *Starch Chemistry and Technology*, second edition, Academic Press, Inc. (1984)
- [15]. N. I. SMIRNOVA, N. M. MESTECHKINA and V. D. SHERBUKHIN, *Appl. Biochem. Microbiol.*, **40** (2004) 517