

Artikel

Kinetika Reaksi Sintesis Karboksi Metil Glukomanan

Rahmawati Andayani, Santi Tri Wijayani, Fadilah

Program Studi Sarjana Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami No. 36 A, Surakarta, Indonesia

E-mail: fadilah_uns@yahoo.com (Corresponding author)

Abstract. Cultivation of porang plants now has a promising prospect because it has a high economic value. Glucomannan content in porang is quite high (15-64% dry base). Glucomannan, the natural polymers contained in porang corms, can be modified by carboxymethylation. The synthesis of carboxy methyl glucomannan took place over two steps, alkalization and carboxymethylation. Alkalization was conducted using NaOH in ethanol 70% as the medium. The carboxymethylation steps was conducted by adding sodium chloroacetate as the reagent. The quality of carboxy methyl glucomannan was determined from its Degree of Substitution (DS). The results showed that the highest degree of substitution was 0.47 with 70% ethanol as medium and at temperature 65°C for 150 minutes reaction time. From the data obtained, it can be seen that the reaction of glucomannan carboxymethylation proceeded at 1st order reaction, with the collision factor value (A) of 491.227 J/mol.K and its activation energy (E_a) of 30,994.59 J/mol.K.

Keywords: Carboxy methyl glucomannan, degree of substitution, 1st order reaction, collision factor, activation energy

EQUILIBRIUM Volume 16 No.1 Januari 2017

Online at <http://equilibrium.ft.uns.ac.id>

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan negara yang mempunyai kekayaan hayati yang besar. Beranekaragam tanaman tumbuh di bumi Indonesia. Salah satunya adalah *Amorphophallus oncophyllus* atau yang lebih dikenal dengan nama porang. Menurut Biro Pembinaan dan Konservasi SDH Perhutani di Indonesia khususnya Jawa Timur telah dibudidayakan tanaman porang di dalam kawasan hutan Perum Perhutani Unit II Jawa Timur seluas 1605,3 Ha. Tanaman porang kini mempunyai prospek yang menjanjikan karena memiliki nilai ekonomi yang bisa dibudidayakan. Kandungan glukomanan dalam umbi porang cukup tinggi (15-64 % basis kering) (Peiying,2002). Dengan menggunakan metode ekstraksi bertingkat dengan perbandingan rasio tepung porang dengan etanol 10g : 1000mL, kadar glukomanan dapat meningkat menjadi 84,05% (Saputro,2014).

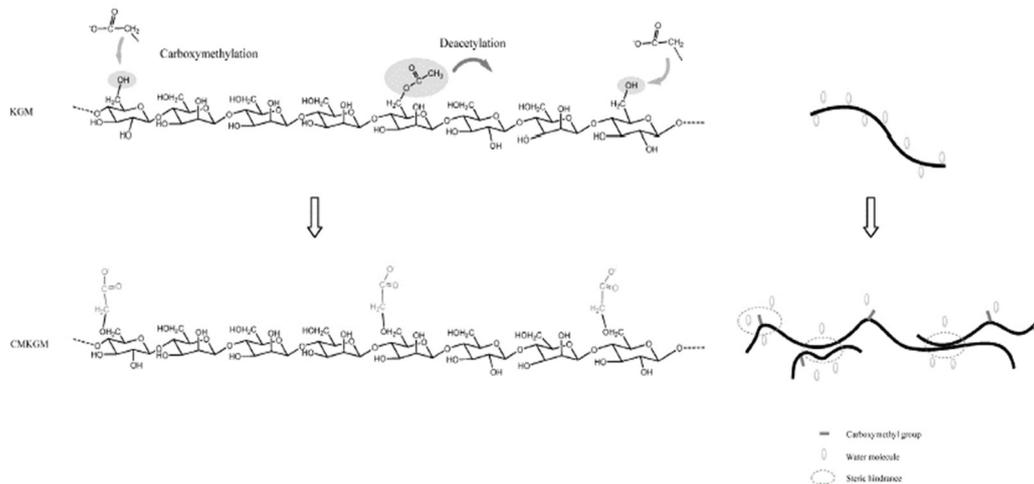
Glukomanan merupakan heteropolisakarida yang mempunyai bentuk ikatan β -1,4-glikosidik (Ratcliffe, 2005). Menurut Parry (2010), glukomannan memiliki gugus asetil setiap 10-19 unit gugus karbon pada posisi C2, C3 dan C6. Glukomannan memiliki bobot molekul relatif tinggi, yaitu 200,000 – 2,000,000 Dalton dengan ukuran antara 0.5 – 2 mm, 10 – 20 kali lebih besar dari sel pati.

Glukomanan mempunyai banyak manfaat, antara lain adalah sebagai bahan dasar pembuatan kosmetik, bahan tambahan pada makanan, dan juga dapat dimanfaatkan sebagai pengobatan. Sebagai bahan tambahan pada makanan, glukomanan dimanfaatkan dalam pembuatan kue, mie, jelly, roti es krim, selai, jus, dan masih banyak lagi. Dalam pembuatan kosmetik, glukomanan dijadikan sebagai bahan tambahan dalam pembuatan sabun pembersih, pasta gigi, shampo, dan masih banyak lagi.

Produksi porang di Indonesia, khususnya di daerah Madiun telah diekspor ke berbagai negara, diantaranya yaitu China, Jepang, dan Taiwan. Namun, porang hanya diekspor dalam bentuk chip ataupun umbi segar. Keadaan demikian membuat nilai jual porang sangat rendah karena kadar glukomanannya sangat kecil yaitu sekitar 64,98%. Umbi porang yang diekspor tersebut, diolah dan diproses lebih lanjut untuk meningkatkan nilai jual dengan meningkatkan kadar glukomanan menjadi >90% dengan bermutu *food grade*. Keadaan yang lebih memprihatinkan lagi yaitu Indonesia masih mengimpor tepung glukomanan untuk memenuhi kebutuhan dalam negeri. Melihat kondisi yang demikian diperlukan suatu cara untuk lebih meningkatkan nilai tambah umbi porang untuk meningkatkan nilai jual tepung glukomanan dalam dunia industri nasional.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis glukomanan menjadi karboksi metil glukomanan dengan variasi dengan variasi jenis media, suhu dan waktu dengan Derajat Substitusi (DS) sebagai parameter. Pada penelitian ini jenis media yang digunakan juga divariasikan untuk mengetahui jenis media terbaik dalam pembuatan karboksi metil glukomanan yang ditinjau dengan parameter derajat substitusi (DS).

Sintesis karboksi metil glukomanan meliputi alkalisasi dan karboksimetilasi. Alkalisasi dilakukan dengan menggunakan NaOH, dengan tujuan mengaktifkan gugus-gugus -OH pada molekul glukomanan, memecah ikatan hidrogen dan mengembangkan molekul glukomanan sehingga memperluas jarak molekul glukomanan. Mengembangnya glukomanan ini akan memudahkan difusi reagen karboksimetilasi yaitu Natrium Kloroasetat. Reaksi karboksimetilasi menentukan karakter karboksi metil glukomanan yang diperoleh, sehingga pada penelitian ini dilakukan variasi suhu dan waktu karboksimetilasi untuk memperoleh karboksi metil glukomanan dengan derajat substitusi (DS) yang sesuai dalam penggunaannya di industri.



Gambar 1. Struktur Glukomanan dan Karboksi metil glukomanan (Xiao, 2013)

Gambar 1 menunjukkan saat reaksi karboksimetilasi gugus -OH pada glukomanan akan tergantikan oleh gugus asetil, sedangkan salah satu ikatan hidrogen pada gugus asetil akan terpecah. Ketika salah satu ikatan hidrogen pada gugus asetil terpecah, molekul glukomanan akan dengan mudah menyatu untuk membentuk struktur bercabang. (Chen dkk, 2011). Hal tersebut terlihat pada Gambar 1 dimana struktur glukomanan mempunyai rantai lurus dan setelah karboksimetilasi struktur karboksi metil glukomanan menjadi bercabang. Perubahan struktur ini berkaitan dengan nilai DS, dimana semakin tinggi nilai DS maka struktur dari karboksi metil glukomanan akan lebih banyak memiliki cabang (Xiao, 2011).

Pembuatan karboksi metil glukomanan sama dengan pembuatan CMC. Sintesis CMC meliputi alkalisasi dan karboksimetilasi. Alkalisasi dilakukan dengan menggunakan NaOH, dengan tujuan mengaktifkan gugus-gugus OH pada molekul selulosa, memecah ikatan hydrogen dan mengembangkan molekul selulosa sehingga memperluas jarak molekul selulosa. Mengembangnya selulosa ini akan memudahkan difusi reagen karboksimetilasi yaitu Natrium Kloroasetat (Fennema dkk, 1996). Reaksi karboksimetilasi menentukan karakter karboksi metil glukomanan yang diperoleh, sehingga pada penelitian ini dilakukan variasi suhu dan waktu karboksimetilasi untuk memperoleh karboksi metil glukomanan dengan derajat substitusi (DS) yang sesuai.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan adalah glukomanan yang diperoleh dari hasil ekstraksi tepung porang, NaOH 10%, Na-MCA, etanol 96%.

Tahapan penelitian dibagi menjadi 4 bagian, antara lain:

1. Ekstraksi Glukomanan dari Tepung Porang
 - a. Pencucian Tepung Porang dari Pengotornya
Sejumlah 20 gram tepung porang diaduk terlebih dahulu dengan 2000 mL larutan etanol 50% selama 90 menit pada suhu ruang dengan pengaduk magnetik. Setelah itu padatan disaring.
 - b. Ekstraksi Glukomanan dari Tepung Porang
Aquadest 2000 mL dipanaskan sampai suhu 60 °C dengan kecepatan putar pengaduk 400 rpm. Sebanyak 13,3 ml enzim amilase dari sigma yang telah diencerkan dimasukkan ke dalam larutan. Padatan hasil penyaringan dimasukkan ke dalam larutan. Ekstraksi dilakukan selama 120 menit. Setelah proses ekstraksi selesai, padatan sisa dipisahkan dari ekstrak dengan sentrifugasi. Volume ekstrak diukur lalu dimasukkan etanol 96% dengan jumlah volum yang sama dengan ekstrak. Pengendapan dilakukan semalam kemudian disaring. Hasil endapan glukomanan dicuci dengan etanol 96 % kemudian dicuci lagi dengan etanol absolut. Glukomanan basah dikeringkan pada suhu 60°C dalam oven. Hasil glukomanan kering disimpan.
2. Pembuatan Karboksi metil glukomanan
Pembuatan Karboksi metil glukomanan dilakukan dengan 2 tahap yaitu:
 - a. Alkalisasi
5 gram glukomanan dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang sudah berisi media reaksi (air, etanol 70%, etanol 90%) sebanyak 200 ml, kemudian ditambahkan dengan NaOH 10% sebanyak 100 ml pada suhu 30°C kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit untuk mengaktifkan gugus hidroksil (OH) pada glukomanan.
 - b. Karboksimetilasi
Proses hasil alkalisasi dipanaskan lebih dulu sampai 65°C, lalu dimasukkan 5 gram Natrium Kloroasetat yang dilarutkan dalam 20 ml aquadest dengan variasi suhu 65°C dan 45°C selama waktu tertentu. Setelah waktu yang diinginkan selesai, produk karboksi metil glukomanan dipisahkan dari larutan dan selanjutnya dilakukan pencucian dengan menggunakan etanol 80% sebelum dikeringkan.
3. Analisa DS Karboksi metil glukomanan (CMG)
Analisis DS dilakukan dengan terlebih dahulu mengubah CMG menjadi H-CMG. Sejumlah 5 gram CMG ditempatkan di dalam gelas beaker, lalu ditambahkan ke dalamnya HCl 1,8 M sebanyak 50 ml, diaduk dengan magnetic stirrer pada suhu ruangan, reaksi dilakukan selama 30 menit. Hasil padatan H-CMG dipisahkan dari cairannya menggunakan kertas saring, lalu untuk menghilangkan sisa asam, padatan H-CMG dicuci dengan etanol 96% sampai pH mendekati pH etanol. Padatan disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 1 jam. H-CMG yang sudah kering kemudian dititrasi

untuk menghitung banyaknya COOH yang tersubstitusi. Setengah gram H-CMG dimasukkan ke dalam gelas beaker, kemudian ditambahkan NaOH 0,2 M sebanyak 20 ml dan ditambahkan aquadest sampai volume mencapai 100 ml. Dua puluh lima ml dari larutan tersebut diambil dan diencerkan sampai 100 ml kemudian ditambahkan indikator PP untuk selanjutnya dititrasi menggunakan larutan HCl 0,05 M.

Perhitungan DS:

Penentuan nilai DS dilakukan seperti yang dilakukan oleh Stojanovic dkk. (2005) dengan menghitung banyaknya COOH yang tersubstitusi ke dalam glukomanan

$$n_{COOH} = (V_b - V) \cdot C_{HCl} \cdot 4 \quad (1)$$

Dengan,

n_{COOH} : mol COOH yang tersubstitusi
 V_b : Volume titrasi blanko
 V : Volume titrasi sampel
 C_{HCl} : Molaritas HCl

Menghitung Derajat Substitusi

$$DS = \frac{162 \times n_{COOH}}{m_{ds} - 58 \times n_{COOH}} \quad (2)$$

Dengan,

DS : Derajat Substitusi
 m_{ds} : Massa sampel CMG kering

3. Hasil dan Pembahasan

Kualitas dari CMG dapat dilihat dari banyaknya gugus karboksil yang menempel pada polisakarida. Pada penelitian ini, banyaknya gugus karboksil yang menempel ditunjukkan dengan nilai Derajat Substitusi (DS). Hasil menunjukkan bahwa nilai DS tertinggi yang diperoleh adalah 0,47. Nilai DS ini didapat dari proses dengan menggunakan medium etanol 70% pada suhu karboksimetilasi 65°C.

Untuk menentukan kinetika reaksi karboksimetilasi glukomanan dilakukan pengujian terhadap 3 model kinetika, yaitu model kinetika reaksi orde 0, model kinetika reaksi orde 1 dan model kinetika reaksi orde 2. Model yang memberikan ralat paling kecil dianggap yang paling mewakili reaksi yang terjadi.

Persamaan kecepatan reaksi untuk orde 0 :

$$d[DS]/dt = k \quad (3)$$

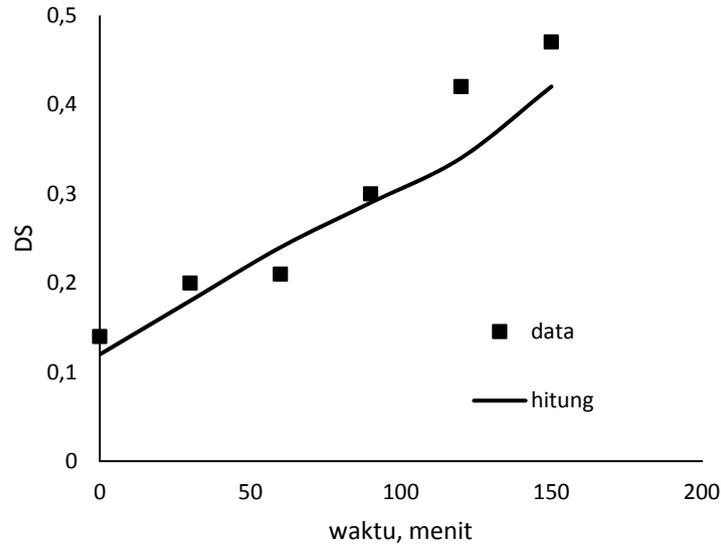
Nilai konstanta kecepatan reaksi diperoleh dengan membuat persamaan (3) menjadi bentuk linier seperti pada persamaan (4) berikut ini.

$$[DS] = [DS_0] + kt \quad (4)$$

Dari plot hubungan DS dengan waktu (t) diperoleh nilai k sebesar 0,002, seperti pada persamaan (5) di bawah ini :

$$[DS] = 0,118 + 0,002t \quad (5)$$

Adapun hasil plot antara DS data dengan DS hitung untuk reaksi orde 0 dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Hubungan antara DS terhadap waktu pada orde 0.

Persamaan kecepatan reaksi untuk orde 1 :

$$d[DS]/dt = k [DS] \quad (6)$$

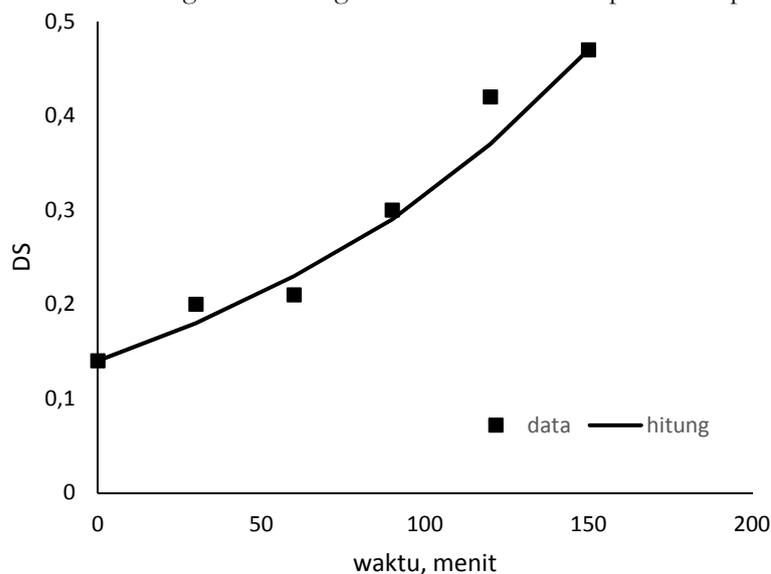
Nilai konstanta kecepatan reaksi diperoleh dengan membuat persamaan (6) menjadi bentuk linier seperti pada persamaan (7) berikut ini.

$$\ln[DS] = \ln[DS_0] + kt \quad (7)$$

Dari plot hubungan $\ln DS$ dengan waktu (t) diperoleh nilai k sebesar 0,008, seperti pada persamaan (8) berikut ini :

$$\ln[DS] = -1,944 + 0,008t \quad (8)$$

Adapun hasil plot antara DS data dengan DS hitung untuk reaksi orde 1 dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan antara DS terhadap waktu pada orde 1.

Persamaan kecepatan reaksi untuk orde 2:

$$\frac{d[DS]}{dt} = k[DS]^2 \quad (9)$$

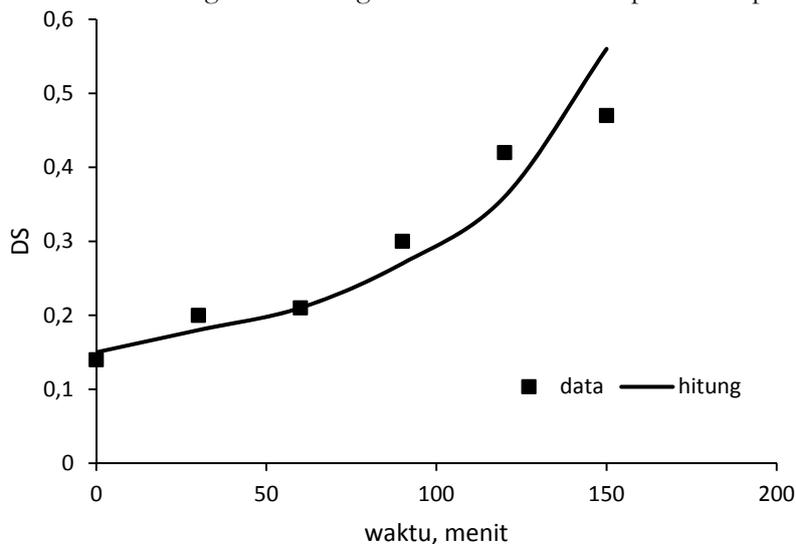
Nilai konstanta kecepatan reaksi diperoleh dengan membuat persamaan (9) menjadi bentuk linier seperti pada persamaan (10) berikut ini.

$$\frac{1}{[DS]} = \frac{1}{[DS_0]} - kt \tag{10}$$

Dari plot hubungan 1/[DS] dengan waktu (t) diperoleh nilai k sebesar 0,032, seperti pada persamaan (11) di bawah ini:

$$\frac{1}{[DS]} = 6,578 - 0,032t \tag{11}$$

Adapun hasil plot antara DS data dengan DS hitung untuk reaksi orde 2 dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Hubungan antara DS terhadap waktu pada orde 2.

Dari ketiga model kinetika yang diuji, kemudian dibandingkan antara DS data dengan DS hitung untuk mengetahui besarnya ralat pada media reaksi etanol 70% dengan suhu 65°C yang disajikan pada Tabel I di bawah ini.

Tabel I. Perbandingan DS data dan DS hitung pada berbagai orde

t (menit)	DS data	DS hitung		
		Orde 0	Orde 1	Orde 2
0	0,14	0,12	0,14	0,15
30	0,20	0,18	0,18	0,18
60	0,21	0,24	0,23	0,21
90	0,30	0,29	0,29	0,27
120	0,42	0,34	0,37	0,36
150	0,47	0,42	0,47	0,56
Ralat (%)		11,09	5,92	10,72

Dari Tabel I terlihat bahwa reaksi karboksimetilasi glukomanan cenderung mengikuti order 1, dengan ralat rerata adalah yang terkecil yaitu sebesar 5,92%.

Pada penelitian ini dilakukan percobaan dengan 2 variasi suhu yaitu pada suhu 65°C dan 45°C. Semakin tinggi suhu maka akan semakin tinggi pula derajat substitusi yang diperoleh. Hal ini seiring dengan persamaan Arrhenius. Pada suhu 45°C didapatkan konstanta kecepatan reaksi sebesar 0,004, sedangkan

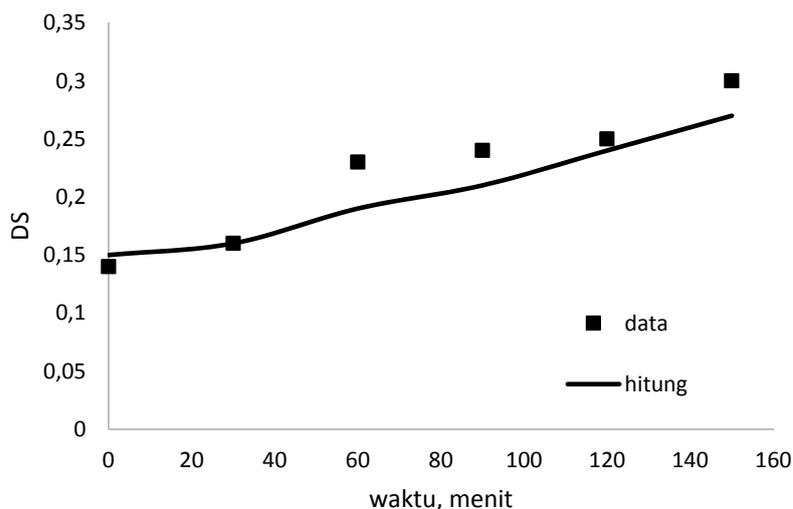
pada suhu 65°C didapatkan konstanta kecepatan reaksi sebesar 0,008. Pada tabel II di bawah ini tersaji perbandingan DS data dengan DS hitung saat suhu 45°C pada berbagai variasi waktu reaksi.

Tabel II. Hubungan DS dengan waktu reaksi (menit) pada suhu reaksi 45°C

Waktu (menit)	DS data	DS hitung
0	0,14	0,15
30	0,16	0,16
60	0,23	0,19
90	0,24	0,21
120	0,25	0,24
150	0,3	0,27

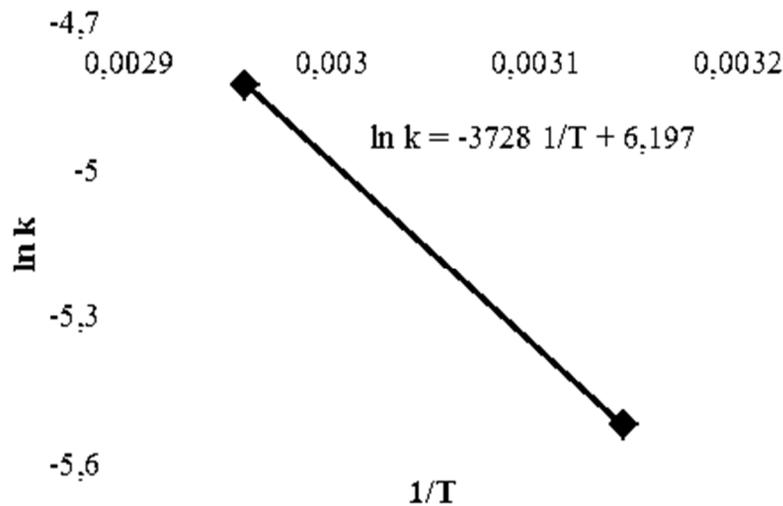
Dari data DS yang ada maka akan didapatkan konstanta kecepatan reaksi pada orde 1 untuk suhu 45°C dan 65°C. Untuk mendapatkan nilai-nilai konstanta pada persamaan Arrhenius, maka dibuat grafik hubungan $\ln k$ terhadap $1/T$ yang ditunjukkan pada Gambar 6. Persamaan yang didapatkan kemudian dianalisis seperti pada persamaan Arrhenius di bawah ini :

$$\ln k = -3728 \frac{1}{T} + 6,197 \tag{12}$$



Gambar 5. Hubungan antara DS terhadap waktu pada suhu 45oC.

Dari hasil analogi dan perhitungan, maka didapatkan energi aktivasi (E_a) sebesar 491,273 J/mol.K dan faktor tumbukan (A) sebesar 30.994,59 J/mol.K.



Gambar 6. Hubungan ln k terhadap 1/T

4. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa karboksimetilasi glukomanan berlangsung dengan mengikuti reaksi orde 1 dengan nilai faktor tumbukan (A) sebesar 491,273 J/mol.K dan energi aktivasinya (Ea) sebesar 30.994,59 J/mol.K.

Pustaka

- Fennema, O. R., M. Karen, and D. B. Lund. 1996. Principle of Food Science. The AVI Publishing, Connecticut
- Saputro, E.A., dan Lefiyanti, O. 2014. Pemurnian Tepung Glucomanan dari Umbi Porang Menggunakan Proses Ekstraksi/Leaching Dengan Larutan Etanol Secara Bertingkat. RAPI XVIII. Surakarta
- Parry, J. 2010. Konjac glucomannan. In A. Imeson (Ed.), Food stabilisers, thickeners and gelling agents, Blackwell Publishing Ltd. Singapore
- Nwokocha, L.M., and Ogunmola, G.B. 2008. Carboxymethylation of Cassava Starch in Different Solvents and Solvent-Water Mixtures: Optimization of Reaction Conditions. Cassava Starch. 8: 1581-1585.
- Stojanovic, Z., K. Jeremic, S. Jovanovic, and M. D. Lechner. 2005. A Comparison of Some Methods for the Determination of the Degree of Substitution of Carboxymethyl Starch. Starch/Starke. 57: 79-83.
- Xiao, M., S. Dai, L. Wang, X. Ni, W. Yan, Y. Fang, H. Corke, and F. Jiang. 2013. Carboxymethyl modification of konjacglucomanan affects water binding properties. Carbohydrate Polymers 130: 1-8.
- Chen, J., Li, J., and Li, B. 2011. Identification of molecular driving forces involved in the gelation of konjacglucomanan-based films by alkali and sodium carboxymethylcellulose. Food Research International, 35 : 829-836.
- Bhattacharyya, D., Singhal, R. S., Kulkarni, P. R. 1995. Physicochemical properties of carboxymethyl starch prepared from corn and waxy amaranth starch. Carbohydr. Polym. 27: 167-169.
- Lawal, O. S., Lechner, M.D., Hartmann, B., Kulicke, W. M. 2007. Carboxymethyl cocoyam starch: Synthesis, characterization and influence of the reaction parameters. Starch/Starke. 59: 224-233.
- Sangseethong, K., P. Chatakanonda, R. Wansuksri, and K. Sriroth. 2013. Influence of reaction parameters on carboxymethylation of rice starches with varying amylose contents. Carbohydrate Polymers. 115: 186-192.
- Spychaj, T., K. Wilpiszewska, and M. Zdanowicz. 2012. Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application. Starch/Starke. 65: 22-33