



**Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat  
Universitas Katolik Parahyangan**

Jl. Ciumbuleuit 94 Bandung 40141, telp. +62 22 2030918-20 ext 148, 144  
Fax. +62 22 2034847, email: lppm@home.unpar.ac.id

## **LAPORAN PENELITIAN**

# **PENGEMBANGAN BIOMATERIAL BERBASIS GRAFTING VINYL MONOMER PADA PATI SINGKONG**

Oleh:

Ir. Judy R. Witono, M.App.Sc

Angela Justina, ST

Aswin Kuswanto, ST



**JURUSAN TEKNIK KIMIA**

**UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN**

**BANDUNG**

**2011**

## ABSTRAK

Untuk menghasilkan berbagai produk yang menunjang kehidupan manusia, banyak digunakan bahan dasar yang berasal dari minyak bumi. Ketersediaan bahan tsb. di alam terbatas (karena *non-renewable*) dan juga efeknya terhadap lingkungan dan pemakai tidak baik. Hal ini mendorong pengembangan material material baru. Dalam penelitian ini dikembangkan proses grafting dalam menghasilkan suatu biomaterial. Bahan ini dapat mensubstitusi bahan bahan yang berbasis minyak bumi sehingga dapat dihasilkan produk baru yang lebih ramah lingkungan. Sebagai bahan baku alam digunakan pati singkong dan vinil monomer. Untuk mengamati selektivitas grafting, jenis monomer (asam akrilik dan akrilamida), jenis inisiator ( $\text{KMnO}_4$ , ammonium ferro sulfat -  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dan asam askorbat -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dan ratio pati terhadap monomer (2:1; 2:2; 2:3; 2:4) merupakan variabel yang diteliti. Selektivitas grafting diukur dari nilai %*add-on* (ratio monomer yang tergrafting pada makromolekul pati terhadap kopolimer yang terbentuk). Parameter konstan pada reaksi *grafting* ini adalah konsistensi pati sebesar 7,5%, konsentrasi inisiator ( $5 \times 10^{-3}$  mol/kg), temperatur reaksi  $40^\circ\text{C}$  dan waktu reaksi 2 jam. Dalam percobaan ini, analisis *carboxyl content* digunakan untuk menghitung % *add-on*. Grafting pati dengan monomer asam akrilik dapat menghasilkan % *add-on* sampai 32,5 %. Sedangkan produk grafting menggunakan monomer akrilamida, % *add-on* tertinggi yang dihasilkan hanya 13,1 %. Hasil yang didapat ini menunjukkan adanya potensi substitusi bahan alam (pati) ke dalam produk produk sintesis.

## DAFTAR ISI

Abstrak / Ringkasan penelitian .....	i
Daftar Isi .....	ii
BAB I Pendahuluan .....	1
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Tujuan .....	1
1.3. Urgensi penelitian .....	2
BAB II Tinjauan Pustaka .....	3
2.1. Singkong .....	3
2.1.1. Karakteristik Singkong .....	4
2.1.2. Keunggulan Pati Singkong .....	4
2.2. Pati Singkong .....	5
2.3. Metoda Grafting .....	9
2.4. Inisiator .....	9
2.4.1. Persulfate ( $S_2O_8$ ) .....	10
2.4.2. $Fe^{2+}$ - hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) .....	10
2.4.3. Mangan ( $Mn^{4+}$ dan $Mn^{3+}$ ) .....	11
2.4.4. Asam askorbat – hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) .....	11
BAB III Metodologi Penelitian .....	12
3.1. Percobaan Pendahuluan .....	12
3.2. Percobaan Utama .....	13
3.3. Analisis Hasil Polimerisasi Grafting .....	13
BAB IV Hasil dan Pembahasan .....	15
4.1. Kondisi Operasi Reaktor .....	15

4.2. Percobaan Pendahuluan .....	15
4.2.1. Penentuan Kadar Air .....	16
4.2.2. Penentuan Kecepatan Pengadukan .....	16
4.3. Percobaan Utama .....	16
4.4. Analisa .....	18
4.4.1. Grafting Asam Akrilik .....	20
4.4.2. Grafting Akrilamida .....	21
4.5. Validasi Analisa Produk .....	22
4.6. Pengaruh jumlah monomer dan jenis inisiator terhadap % add-on .....	23
BAB V Kesimpulan dan Saran .....	25
Daftar Pustaka .....	26
LAMPIRAN A Analisis <i>Carboxyl Content</i> .....	28
LAMPIRAN B Hasil Antara .....	30

oooooOOOooooo

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Karena jumlah cadangan minyak bumi sebagai bahan baku utama bahan sintetis semakin terbatas dan juga masalah lingkungan yang ditimbulkannya, pergeseran bahan baku industri dari sintetis ke alam saat ini tidak dapat dihindari. Banyak produk industri yang beredar di pasaran saat ini berbasis biomaterial. Hanya karena biomaterial yang dihasilkan merupakan produk hasil *blending*, produk tsb. tidak stabil. Dalam penggunaan di kondisi kondisi yang sangat ekstrem, produk tsb. dapat langsung terdegradasi. Selain itu karakteristik salah satu komponen biasanya sangat menonjol dalam produk tsb. Untuk mengatasi hal tsb. salah satu proses alternatif yang bisa digunakan adalah melalui reaksi grafting, dimana monomer/polimer dicangkokkan pada makromolekul. Proses ini masih memerlukan penelitian lebih jauh karena bekerja dengan bahan alam tidak semudah dengan bahan sintetis. Diversifikasi komposisi dan sifat yang tidak seragam dari bahan alam membuat banyak variabel yang bisa berpengaruh.

Sebagai makromolekul dapat digunakan polimer alam seperti pati. Untuk Indonesia bahan tsb. merupakan bahan yang berlimpah dimana sebagian besar baru untuk konsumsi secara langsung saja. Dari banyak tanaman umbi umbian dan kacang-kacangan (seperti jagung, singkong, ubi, beras), dipilih singkong karena produksinya yang berlimpah (lihat tabel 1.1) dan juga masih mempunyai potensi untuk lebih dikembangkan lagi

**Tabel 1.1 Tabel produksi singkong (per tahun)**

Negara	Jumlah Produksi (ton per tahun)
Brazil	25.554.000
Thailand	13.500.000
Indonesia	13.300.000
Nigeria	11.000.000
India	6.500.000

[Bigcassava.com](http://Bigcassava.com), 2007

### 1.2. Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah

- Memodifikasi pati singkong sehingga siap sebagai bahan baku industri melalui reaksi *grafting* menggunakan asam akrilik dan akrilamida.
- Menentukan jenis inisiator ( $\text{KMnO}_4$ , ammonium ferro sulfat- $\text{H}_2\text{O}_2$ , dan asam askorbat- $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dan ratio pati dan monomer yang dapat mendorong dihasilkannya kopolimer yang mempunyai nilai % *add-on* yang relatif tinggi.

### **1.3. Urgensi Penelitian**

Pemanfaatan pati singkong sebagai bahan baku produk industri mendorong peningkatan nilai tambah dari pati tsb. Dan karena penanaman singkong (bahan baku pati singkong) adalah para petani maka dengan demikian dapat meningkatkan taraf hidup mereka juga.

Karena penelitian reaksi grafting belum terlalu banyak di kembangkan maka diharapkan penelitian ini juga dapat memberikan sumbangsih bagi perkembangan dunia ilmu pengetahuan.

Dalam kerangka global segala sesuatu yang berkaitan dengan pengembangan biomaterial sebagai pengganti bahan bahan sintetis dalam dunia industri akan sangat bermanfaat karena mengurangi penggunaan petroleum dan juga mengurangi dampak kerusakan lingkungan.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Singkong (*Manihot esculenta* Crantz)

Singkong (gambar 2.1) biasa juga dikenal dengan nama ketela pohon atau ubi kayu. Kandungan karbohidrat yang cukup tinggi pada umbi akarnya menyebabkan tanaman ini sering digunakan sebagai makanan pokok pengganti beras. Umbi akar singkong memiliki kandungan karbohidrat yang cukup tinggi, namun kandungan proteinnya rendah. Kandungan protein yang cukup banyak justru berada di bagian daun singkong.



**Gambar 2.1. Singkong**

Singkong memiliki karakteristik, yaitu merupakan umbi atau akar yang panjang dengan fisik bergaris tengah sekitar 2-3 cm dan memiliki panjang 50-80 cm. Daging umbinya berwarna putih kekuning-kuningan. Umbi singkong tidak tahan jika disimpan terlalu lama, meskipun diletakkan di dalam lemari pendingin. Gejala dari kerusakan umbi ditandai dengan keluarnya warna biru yang agak gelap. Hal ini disebabkan karena adanya asam sianida yang terbentuk yang bersifat toksik. Kandungan gizi pada 100 gr singkong [Odigboh (1983)] dapat dilihat pada tabel 2.1.

**Tabel 2.1. Tabel kandungan kalori dan gizi dalam 100 gr singkong**

<b>Komposisi Kimia</b>	<b>Jumlah</b>
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 B2 (mg)	0,03
Niacin (mg)	0,6
Vitamin C (mg)	36
Energi (kal)	146

Berikut ini adalah klasifikasi singkong.

Kingdom	= <i>Plantae</i> (Tumbuhan)
Divisi	= <i>Spermatophyta</i>
Sub-Divisi	= <i>Angiospermae</i>
Kelas	= Magnoliopsida/ <i>Dicotyledoneae</i>
Ordo	= <i>Euphorbiales</i>
Famili	= <i>Euphorbiaceae</i>
Genus	= <i>Manihot</i>
Species	= <i>Manihot esculenta Crantz</i>

### 2.1.1 Karakteristik singkong

Singkong memiliki beberapa karakteristik/ sifat yang membedakan dengan tumbuhan lainnya. Berikut ini adalah karakteristik dari singkong.

1. Singkong memiliki kandungan vitamin C dan karbohidrat yang tinggi, namun kandungan lemak dan protein yang dimilikinya sangat rendah.
2. Singkong memiliki kemampuan untuk berproduksi yang tinggi dan mudah. Jika ditanam dalam kondisi tanah yang kritis, singkong mampu bertahan hidup.
3. Singkong dalam keadaan yang segar jika disimpan selama 2 hari atau lebih akan berubah warna menjadi hitam. Hal ini dikarenakan adanya kerja dari enzim *polifenolase* yang terdapat pada lendir daging singkong sehingga sari yang terdapat dalam daging singkong akan berkurang. Oleh karena itu untuk pemasaran dalam jangka waktu yang cukup lama, maka diperlukan pengolahan terlebih dahulu supaya lebih awet dan tahan lama seperti gaplek dan tapioka.

### 2.1.2 Keunggulan pati singkong

Pati singkong merupakan sumber karbohidrat yang relatif cukup tinggi (lihat tabel 2.2. dibawah) sehingga dapat dipakai untuk kebutuhan bahan pangan ataupun non-pangan. Seperti kebanyakan jenis-jenis pati yang lain, pati singkong memiliki kandungan lemak dan protein yang rendah. Karena kandungan lemak dan protein yang rendah, maka akan sangat membantu dalam proses pengolahan pati. Pengolahan tersebut diantaranya adalah mempercepat tercapainya suhu gelatinasi sehingga proses pengolahan akan menjadi lebih cepat dan dapat berlangsung pada suhu yang relatif rendah.

Kandungan karbohidrat [<http://www.diy.go.id>] pada berbagai jenis tanaman dapat dilihat pada tabel 2.2.

**Tabel 2.2 Tabel kandungan karbohidrat pada berbagai jenis tanaman**

Tanaman	Kandungan Karbohidrat (%)
Ubi Kayu	80,8 – 81,3
Ubi Jalar	77,8
Jagung	80
Sagu	83,9 – 84,2

Selain itu pati singkong memiliki karakteristik yang baik dan menguntungkan, seperti kualitas atau daya rekat yang tinggi. Karena adanya sifat tersebut, maka sangat

memungkinkan untuk penggunaan yang lebih luas lagi. Berbagai industri telah menggunakan pati singkong, seperti industri tekstil (berguna untuk menambahkan kekuatan benang, sehingga mengurangi kerusakan) dan industri pengecapan tekstil (pati singkong digunakan sebagai bahan bantu pewarna).

Karakteristik tersebut salah satunya disebabkan karena kandungan amilopektin dalam pati singkong lebih banyak dibandingkan dengan amilosa. Hal ini menyebabkan keseluruhan sifat dari pati singkong menyerupai amilopektin, yaitu:

1. Jernih  
Dalam bentuk pasta, amilopektin memiliki penampakan yang sangat jernih, sehingga dapat meningkatkan kualitas fisik dari produk akhir.
2. Tidak mudah pecah atau rusak  
Pada suhu normal/ lebih rendah, pasta tidak mudah mengental/ pecah. Stabilitas dari amilopektin pada suhu yang sangat rendah juga sangat tinggi.
3. Suhu gelatinisasi rendah  
Dengan adanya suhu gelatinisasi yang rendah, maka akan menghemat penggunaan energi. Energi yang dibutuhkan tidak terlalu banyak untuk mencapai suhu gelatinisasi, karena pada suhu yang rendah sudah dapat mencapai suhu gelatinisasi.
4. Tidak mudah menggumpal  
Pada suhu normal, pasta dari amilopektin tidak mudah untuk menggumpal dan akan menjadi keras kembali.

## 2.2 Pati

Dalam kehidupan sehari-hari pati merupakan karbohidrat yang penting bagi manusia. Pati biasanya terkandung dalam berbagai macam makanan pokok, seperti beras, jagung, gandum, kentang, dan ubi kayu. Pati dan juga produk turunannya merupakan bahan yang multiguna dan banyak digunakan pada berbagai industri. Penggunaan pati dalam berbagai industri dapat dilihat pada tabel 2.3.

**Tabel 2.3. Tabel jenis industri dan persentase penggunaan pati**

Jenis Industri	Persentase
Industri minuman	29%
Industri makanan dan kertas	28%
Industri confectionery	27%
Industri farmasi	10%
Industri non pangan	4%
Industri makanan ternak	2%

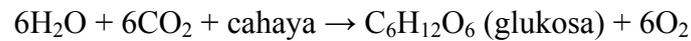
[<http://eekonopianto.blogspot.com>]

Pati dan turunannya memiliki banyak aplikasi, di antaranya pada pembuatan plastik *biodegradable*, super absorben, obat-obatan, detergent yang tidak bersifat toksik, pelumas, pewarna, biopestisida, dll

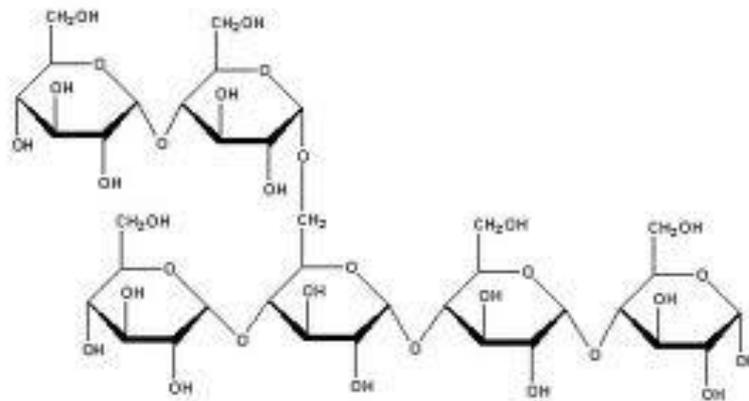
Pati (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> merupakan suatu senyawa karbohidrat kompleks (polisakarida) yang terdiri dari glukosa (monosakarida). Glukosa memiliki sifat yang berbeda dengan pati, glukosa dapat larut dalam air sedangkan pati tidak larut dalam air. Pati

merupakan produk utama yang dihasilkan oleh tumbuhan (dari proses fotosintesis) untuk menyimpan kelebihan glukosa dalam jangka yang cukup panjang.

Proses fotosintesis tumbuhan berlangsung di dalam daun (*plastid*). Reaksi yang terjadi selama proses fotosintesis berlangsung adalah:



Dari reaksi tersebut dapat dilihat bahwa tumbuhan memerlukan karbondioksida, air, dan cahaya untuk memproduksi glukosa. Pati yang terbentuk dapat digunakan oleh tumbuhan sebagai cadangan makan yang biasanya disimpan di dalam umbi, akar (kentang, ketela), batang (sagu), biji (jagung, padi, gandum), dll. Selain tumbuhan, hewan dan manusia juga memerlukan pati untuk cadangan energi. Struktur molekul pati dapat dilihat pada gambar 2.2.



**Gambar 2.2. Struktur molekul pati**

[<http://www.cbu.edu/~seisen/OrganicChemistry.htm>]

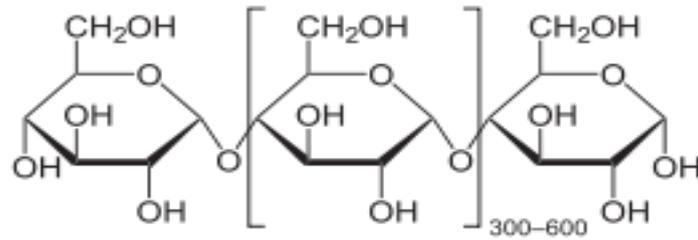
### **Komponen penyusun pati**

Pati terdiri atas 2 komponen utama, yaitu

1. Amilosa
2. Amilopektin

### **Amilosa**

Amilosa merupakan komponen penyusun pati. Amilosa terdiri dari 300-3000 unit glukosa yang berikatan dengan ikatan  $\alpha$ -(1,4)-glikosidik yang berbentuk rantai lurus. Adanya ikatan  $\alpha$ -(1,4)-glikosidik menyebabkan bentuk struktur molekul berbentuk *helix* (spiral). Struktur molekul amilosa dapat dilihat pada gambar 2.3 dan 2.4.



**Gambar 2.3. Struktur molekul amilosa**



**Gambar 2.4. Struktur molekul amilosa bentuk *helix***

[<http://www.warren.usyd.edu.au/bulletin/NO52/ed52art6.htm>]

Jumlah dan berat molekul amilosa berbeda-beda, umumnya kandungan amilosa adalah sebesar 20%-30% dalam pati. Amilosa memiliki sifat yang tidak larut sempurna dalam air, jika larut hanya sampai batas tertentu saja. Untuk meningkatkan derajat kelarutan pada amilosa, dapat dilakukan pemanasan. Dengan dilakukannya pemanasan, maka akan mempercepat kelarutan amilosa dalam air. Jika amilosa direaksikan dengan iodin, maka akan berubah warna menjadi biru. Kandungan amilosa dan komposisi-komposisi lain pada berbagai macam jenis pati dapat dilihat pada tabel 2.3.

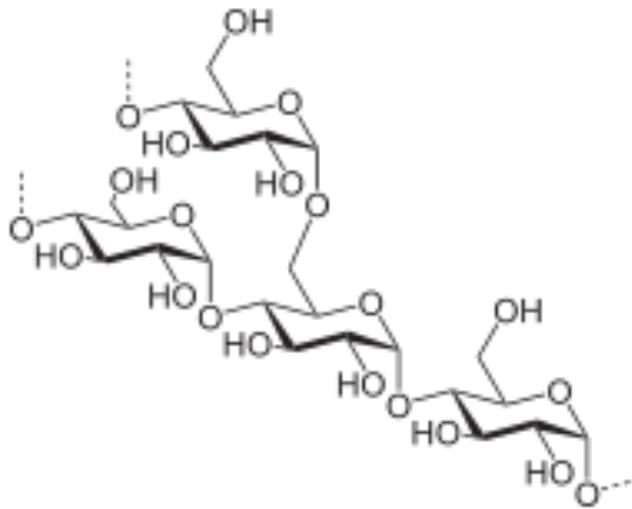
**Tabel 2.4. Tabel kandungan zat pada berbagai jenis pati**

%	<i>Potato</i>	<i>Cassava</i>	<i>Wheat</i>	<i>Corn Starch</i>
<i>Moisture, %</i>	19	13	13	-
<i>Ash, %</i>	0,4	0,2	0,2	-
<i>Protein, %</i>	0,06	0,1	-	0,4
<i>Lipid, %</i>	0,05	0,1	0,8	-
<i>Phosphorus, %</i>	0,08	0,01	0,06	-
<i>Amylose, %</i>	21	17	28	-
<i>Micrograph</i>				

### **Amilopektin**

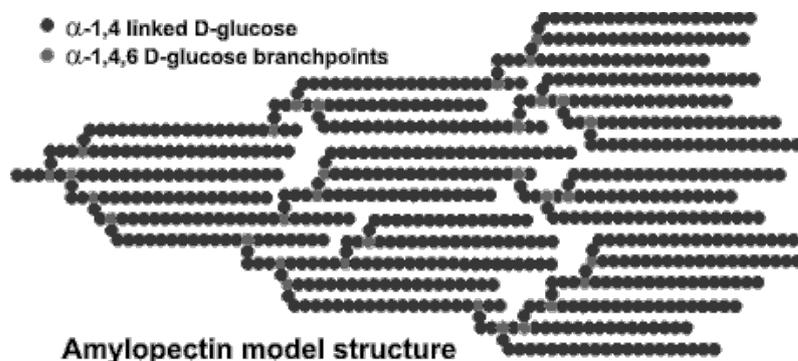
Struktur kimia dari amilopektin jauh lebih kompleks jika dibandingkan dengan amilosa. Hal ini disebabkan karena strukturnya yang bercabang. Amilopektin memiliki jumlah molekul glukosa sekitar 2000-200000 unit, yang lebih banyak jika

dibandingkan dengan amilosa. Amilopektin merupakan suatu polisakarida rantai cabang dengan ikatan  $\alpha$ -(1,6)-glikosidik pada amilosa tipe  $\alpha$ -(1,4)-glikosidik. Struktur molekul amilopektin dapat dilihat pada gambar 2.5.



**Gambar 2.5. Struktur molekul amilopektin**

Cabang amilopektin terdapat setiap 24-30 unit glukosa. Struktur model percabangan dari amilopektin dapat dilihat pada gambar 2.6.



**Gambar 2.6. Struktur percabangan amilopektin**

Fraksi berat amilopektin jauh lebih berat dibandingkan dengan amilosa. Hal ini disebabkan karena molekul glukosa pada amilopektin jauh lebih banyak dibandingkan dengan amilosa. Selain itu, struktur amilopektin yang bercabang juga menyebabkan fraksi beratnya menjadi lebih berat. Jika amilopektin direaksikan dengan iodine, maka akan berubah warna menjadi merah kecoklatan. Struktur granula pati dapat dilihat pada gambar 2.7.



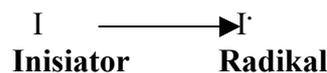
**Gambar 2.7. Granula pati**

### 2.3. Metode *Grafting*

Pati merupakan suatu polimer yang dapat mengalami reaksi penggabungan dengan monomer-monomer lain. Salah satu cara adalah lewat reaksi *grafting* yaitu penggabungan monomer yang bertindak sebagai *side chain* dengan polimer yang bertindak sebagai *back bone*. Metode yang digunakan ada 2, yaitu (1) secara langsung lewat reaksi kimia dan (2) menggunakan radikal bebas.

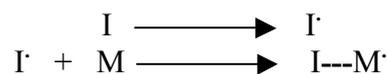
### 2.4. Inisiator

Proses *grafting* monomer dengan menggunakan radikal bebas sudah digunakan dalam industri-industri polimer. Dalam proses *grafting* dengan menggunakan radikal bebas, diperlukan inisiator agar reaksi dapat berlangsung. Jika inisiator berada dalam suatu kondisi tertentu, maka akan terjadi reaksi yang menghasilkan radikal bebas sesuai dengan reaksi:

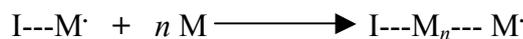


Dalam hal ini terdapat 3 proses yang umum digunakan untuk mensuplai energi yang berguna untuk menghasilkan radikal bebas, yaitu dengan proses thermal, radiasi ultraviolet (uv), dan transfer elektron (proses redoks). Proses redoks merupakan proses yang paling sering digunakan karena penggunaannya lebih mudah jika dibandingkan dengan metode yang lainnya. Secara umum ada 3 mekanisme yang melibatkan suatu inisiator dalam proses polimerisasi, yaitu inisiasi, propagasi, dan terminasi. Berikut ini adalah reaksinya.

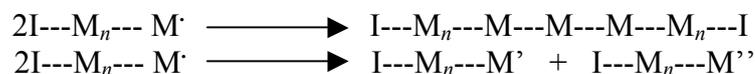
*Initiation*



*Propagation*



*Termination*

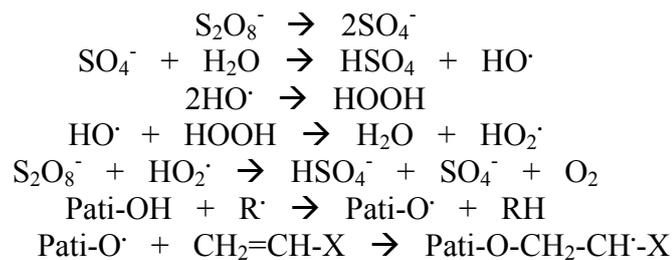


- Inisiasi merupakan tahap penguraian inisiator (pembentukan radikal bebas) dan adisi molekul monomer.
- Propagasi merupakan tahap adisi molekul monomer pada radikal monomer yang terbentuk dalam tahap inisiasi.
- Terminasi merupakan reaksi antara radikal polimer yang terbentuk.

Ada beberapa jenis inisiator yang umum digunakan, yaitu persulfate,  $\text{Fe}^{2+}$  - hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), mangan ( $\text{Mn}^{4+}$  dan  $\text{Mn}^{3+}$ ), dan asam askorbat – hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Di bawah ini akan dijelaskan lebih lanjut mengenai beberapa jenis inisiator yang sering digunakan.

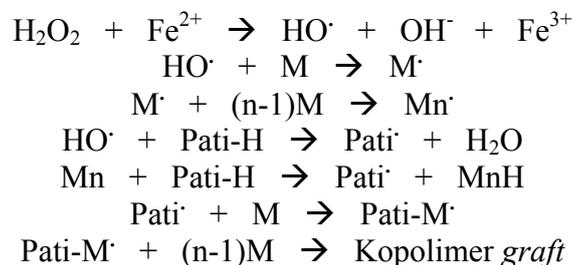
#### 2.4.1. *Persulfate* ( $\text{S}_2\text{O}_8$ )

Untuk inisiator jenis ini memiliki sifat yang larut di dalam air. Jenis persulfate yang umum digunakan adalah *ammonium persulfate* ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) dan *potassium persulfate* ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). *Persulfate* baru akan aktif bekerja sebagai inisiator jika suhu berkisar antara  $70^\circ\text{C}$ - $90^\circ\text{C}$ . Berikut ini adalah mekanisme penggunaan inisiator persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8$ ).

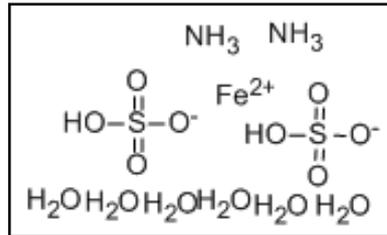


#### 2.4.2. $\text{Fe}^{2+}$ - hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Inisiator jenis ini sangat umum digunakan karena mudah ditemukan dan reaksinya berlangsung lebih mudah.  $\text{Fe}^{2+}$  (didapat dari ammonium fero sulfat) - hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sering digunakan sebagai inisiator pada proses *grafting* pati. Berikut ini adalah mekanisme inisiator  $\text{Fe}^{2+}$  - Hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



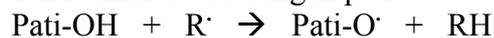
Struktur molekul dari fero ammonium sulfat (FAS) adalah sbb.



### 2.4.3. Mangan ( $Mn^{4+}$ dan $Mn^{3+}$ )

Untuk jenis inisiator mangan biasanya digunakan  $Mn^{4+}$  dan  $Mn^{3+}$ . Mangan bersifat non-toksik/ tidak beracun sehingga aman untuk digunakan. Berikut ini adalah mekanisme dari inisiator mangan ( $Mn^{4+}$  dan  $Mn^{3+}$ ):

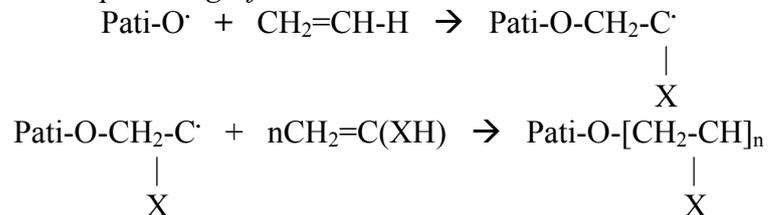
1. Pati yang ingin dimodifikasi dimasukkan terlebih dahulu ke dalam larutan  $KMnO_4$ . Hal ini bertujuan untuk mengendapkan  $MnO_2$ .
2. Pembebasan radikal utama terjadi ketika endapan  $MnO_2$  bereaksi dengan asam. Asam yang sering digunakan adalah asam sulfat, asam sitrat, asam oksalat, dan asam tartarat.
3. Terjadi reaksi antara ion radikal bebas dengan pati.



4.  $Pati-O\cdot$  yang terbentuk akan menyebabkan reaksi antara pati dengan  $Mn^{4+}$  dan  $Mn^{3+}$ .



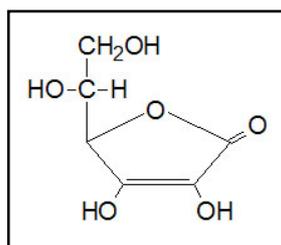
5. Dari bentuk  $Pati-O\cdot$  dapat direaksikan dengan suatu senyawa yang akan menghasilkan kopolimer *graft*.



### 2.4.4. Asam askorbat ( $C_6H_8O_6$ ) – hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ )

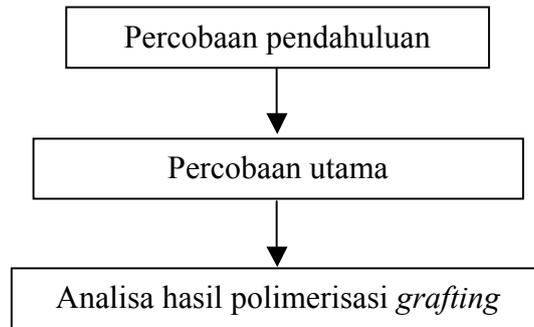
Inisiator asam askorbat biasanya digunakan bersamaan dengan hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ). Asam askorbat mudah untuk digunakan pada saat proses polimerisasi dan bersifat non-toksik. Selain itu asam askorbat juga berperan untuk mengaktifkan radikal bebas pada hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ).

Struktur molekul dari asam askorbat dapat dilihat pada gambar dibawah.



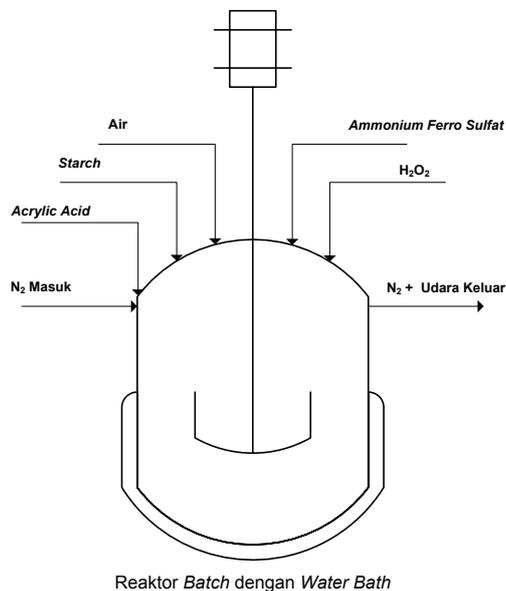
## BAB III METODE PENELITIAN

Secara garis besar penelitian ini akan dibagi atas 2 tahap, yaitu percobaan pendahuluan dan percobaan utama. Berikut ini adalah bagan tahapan dalam penelitian.



**Gambar 3.1. Bagan penelitian**

Berikut adalah set up reactor yang direncanakan akan digunakan untuk rekais grafting.



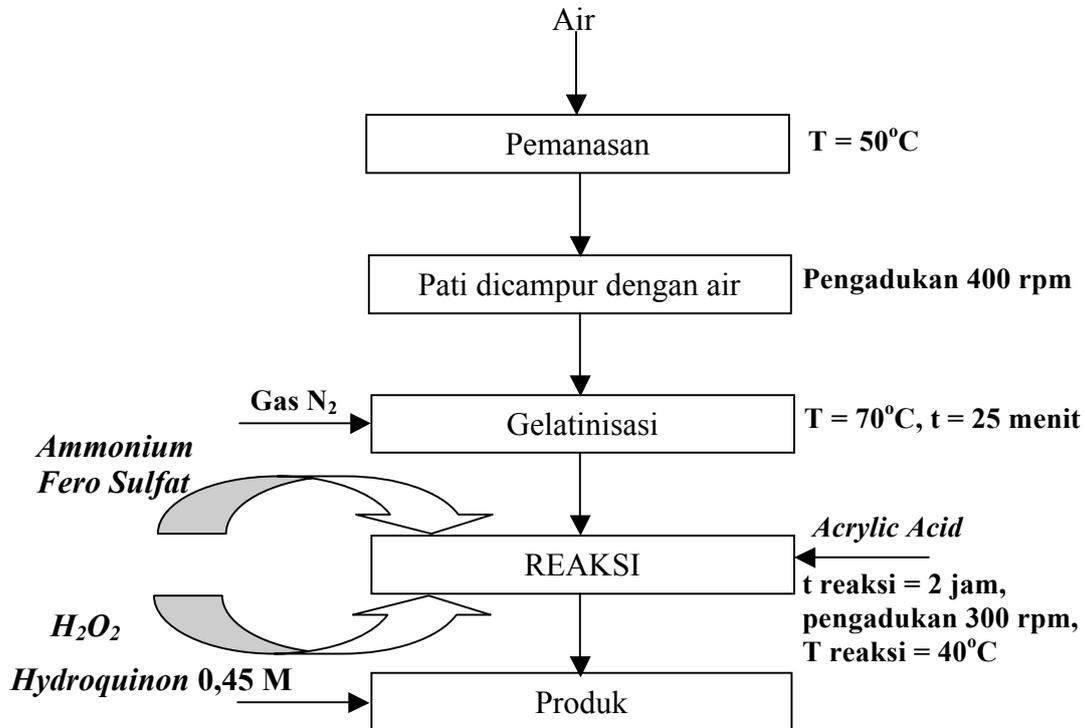
**Gambar 3.2. Rangkaian alat menggunakan reaktor batch dan water bath**

### 3.1. Percobaan Pendahuluan

Pada tahap ini akan dilakukan analisa terhadap bahan baku yang digunakan yaitu pati singkong, meliputi analisa kadar air dan kadar karbohidrat.

### 3.2. Percobaan utama

Diagram alir dari penelitian ini adalah sbb.



**Gambar 3.3. Prosedur penelitian utama**

Dalam penelitian ini akan digunakan 2 jenis vinyl monomer yaitu asam akrilik dan akrilamida. Sedang variasi jenis inisiatornya, adalah:

- Ammonium ferro sulfat (FAS) –  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Pottasium permanganat ( $\text{KMnO}_4$ )
- Asam askorbat /  $\text{H}_2\text{O}_2$

Variabel lainnya adalah mol ratio pati terhadap monomer, yaitu 2:1; 2:2; 2:3; 2:4, Parameter konstan yang diterapkan dalam penelitian ini adalah:

Konsistensi pati	7.5%
Konsentrasi inisiator I	$5 \times 10^{-3}$ mol/kg
Mol ratio konsentrasi inisiator I dan II	1:10
Temperatur reaksi	$40^\circ\text{C}$
Waktu reaksi	120 menit
Kecepatan pengadukan	400 rpm

### 3.3. Analisis hasil polimerisasi *grafting*

Dari proses polimerisasi *grafting* akan diperoleh beberapa jenis produk, seperti *starch-g-acrylic acid* atau *starch-g-acrylamide* (merupakan produk kopolimer *grafting*), homopolimer, dan sisa pereaksi. Produk produk ini akan di pisah pisahkan dan di analisa. Selektivitas reaksi akan dinyatakan dalam % *add-on*, yaitu:

$$\% \text{ add - on} = \frac{\text{massa grafted monomer}}{\text{massa kopolimer}} \times 100\%$$

*% add-on* dihitung berdasarkan analisa carboxyl content dalam kopolimer (lihat lampiran A)

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian yang dilakukan, dibagi ke dalam beberapa tahap, yaitu:

- Percobaan pendahuluan
- Percobaan utama
- Analisa
- Pengolahan data

### 4.1 Kondisi operasi reaktor

Pada percobaan ini digunakan reaktor *batch* berpengaduk dengan kapasitas 1000 ml. Tutup reaktor memiliki 5 lubang, 2 lubang untuk saluran udara, 1 lubang untuk batang pengaduk, 1 lubang untuk memasukkan bahan, dan 1 lubang untuk termometer. Pada percobaan ini digunakan beberapa jenis inisiator yang berguna untuk membentuk radikal bebas, sehingga reaktor harus dioperasikan dengan kondisi bebas oksigen. Jika terdapat oksigen di dalam reaktor, maka oksigen akan mengikat radikal bebas tersebut sehingga akan menghambat reaksi *grafting*. Oleh karena itu, nitrogen dialirkan ke dalam reaktor dengan cara menghubungkan salah satu lubang pada tutup reaktor ke tabung nitrogen menggunakan selang. Nitrogen yang dialirkan ke dalam reaktor memiliki kecepatan alir 1 ml/menit.

Berikut ini adalah gambar reaktor *batch* yang digunakan.



**Gambar 4.1. Reaktor *batch***

### 4.2 Percobaan pendahuluan

Percobaan pendahuluan yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi penentuan kadar air pada pati dan penentuan kecepatan pengadukan. Pati singkong yang digunakan adalah *native tapioca starch* yang diproduksi oleh P.T. Sungai Budi.

#### 4.2.1 Penentuan kadar air

Pada percobaan pendahuluan yang pertama dilakukan penentuan kadar air pada pati singkong dengan menggunakan alat *moisture analyzer*. Alat ini bekerja dengan prinsip penguapan air sehingga akan terjadi pengurangan massa sampel sampai massanya tetap, yang secara langsung akan dikonversi dalam % yang terbaca pada layar monitor.

*Moisture analyzer* di set sampai temperatur 90<sup>0</sup>C dengan menggunakan drying program berupa *standard drying method*. Dari hasil analisa diperoleh kandungan air sebesar 13,39 % dan 13,23 %, dengan rata-rata kandungan air sebesar 13,31 % (selanjutnya akan digunakan dalam perhitungan). Dengan mengetahui kandungan air yang terdapat pada pati, maka selanjutnya dapat ditentukan jumlah pati dan air yang harus dimasukkan ke dalam reaktor. Konsistensi pati dalam campuran dalam penelitian ini dibuat konstan sebesar 7,5 %.



Gambar 4.2. *Moisture analyzer*

#### 4.2.2 Penentuan kecepatan pengadukan

Setelah kadar air pada pati ditentukan menggunakan *moisture analyzer*, maka jumlah pati dan air yang dimasukkan ke dalam reaktor dapat ditentukan jumlahnya. Agar campuran pati dan air teraduk sempurna, maka kecepatan pengadukan yang optimal harus ditentukan terlebih dahulu sebelum reaksi *grafting* dilakukan. Mula-mula kecepatan pengadukan diatur 300 rpm. Pada awalnya dengan menggunakan kecepatan pengadukan 300 rpm ini, campuran air dan pati masih homogen. Namun ketika mencapai suhu gelatinisasi dan campuran mulai membentuk gel, ternyata pada dinding-dinding reaktor terdapat campuran yang tidak teraduk sempurna. Oleh karena itu, kecepatan pengadukan dinaikkan menjadi 400 rpm. Pada kecepatan inilah campuran air dan pati dalam reaktor dapat teraduk sempurna sepanjang proses *grafting*.

#### 4.3 Percobaan utama

Pada percobaan utama akan dilakukan reaksi *grafting* pada pati singkong dengan variasi jenis inisiator, jenis monomer, dan jumlah monomer. Jenis inisiator yang digunakan adalah  $\text{KMnO}_4$ , *ammonium ferro sulfat* (FAS) -  $\text{H}_2\text{O}_2$  dan asam askorbat -  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Konsentrasi inisiator dibuat konstan, yaitu sebesar  $5 \times 10^{-3}$  mol/l campuran. Untuk inisiator yang menggunakan peroksida, jumlah ratio mol  $\text{H}_2\text{O}_2$

terhadap inisiator utama sebesar 10:1 mol. Sedangkan jenis monomer yang digunakan ada 2 macam yaitu asam akrilik dan akrilamida. Untuk perbandingan mol (pati : monomer), digunakan 3 variasi yaitu 2:1; 2:2; 2:4.

Dari kadar air pati yang telah ditentukan sebelumnya, maka dapat diperoleh jumlah pati dan air yang harus dimasukkan ke dalam reaktor. Konsistensi pati yang digunakan dalam penelitian ini konstan sebesar 7,5%. Sehingga jumlah pati yang digunakan adalah sebanyak 43,3 gram dan air yang digunakan sebanyak 456,7 gram dengan kapasitas total 500 gram campuran. Alat yang digunakan pada percobaan ini berupa reaktor *batch* berpengaduk. Jenis pengaduk yang digunakan adalah pengaduk jenis turbin dengan kecepatan putaran sebesar 400 rpm.

Reaktor diletakkan dalam suatu waterbath yang dilengkapi dengan pemanas/thermostat. Dalam proses reaksi *grafting*, diperlukan kondisi bebas oksigen. Hal ini dapat dicapai dengan mengalirkan gas nitrogen ke dalam reaktor yang berguna untuk mendorong keluar oksigen. Berikut ini adalah gambar rangkaian alat yang digunakan.



**Gambar 4.3. Rangkaian alat percobaan**

Reaksi *grafting* pada pati singkong diawali dengan proses gelatinisasi pada suhu 70°C selama 25 menit. Kemudian suhu reaksi diturunkan sampai 40°C dengan kecepatan pengadukan dibuat konstan sebesar 400 rpm dan waktu reaksi selama 2 jam. Setelah 2 jam, reaksi *grafting* dapat dihentikan dengan menambahkan hydroquinon 0,45 M sebanyak 0,1 ml dan membuka katup-katup pada saluran udara agar oksigen dapat masuk ke dalam reaktor. Setelah reaksi dihentikan, maka akan diperoleh produk *grafting*. Produk *grafting* memiliki karakteristik yang menyerupai gel. Produk hasil reaksi *grafting* dapat dilihat pada gambar dibawah ini.



**Gambar 4.4. Produk reaksi *grafting* pati menggunakan inisiator KMnO<sub>4</sub>**



**Gambar 4.5. Produk reaksi *grafting* pati menggunakan inisiator FAS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**



**Gambar 4.6. Produk reaksi *grafting* pati menggunakan inisiator Asam Askorbat-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Dari gambar-gambar di atas dapat terlihat bahwa hasil/ produk dari reaksi *grafting* bermacam-macam. Untuk inisiator KMnO<sub>4</sub> memberikan warna coklat agak kehitaman pada produk *grafting*, hal ini disebabkan karena adanya kandungan mangan pada KMnO<sub>4</sub> yang berwarna kecoklatan. Untuk inisiator *ammonium ferro sulfat* - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> akan memberikan warna oranye pada produk *grafting*, hal ini disebabkan karena adanya kandungan besi/ ferro. Untuk inisiator asam askorbat - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> akan memberikan warna putih.

Secara fisik, produk *grafting* yang menggunakan inisiator KMnO<sub>4</sub> memiliki wujud yang menyerupai cairan. Sedangkan produk *grafting* yang menggunakan inisiator *ammonium ferro sulfat* (FAS) - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan asam askorbat - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> memiliki wujud seperti gel. Setelah seluruh produk *grafting* diperoleh maka dapat dilakukan pengolahan sampel terlebih dahulu sebelum dilakukan analisa.

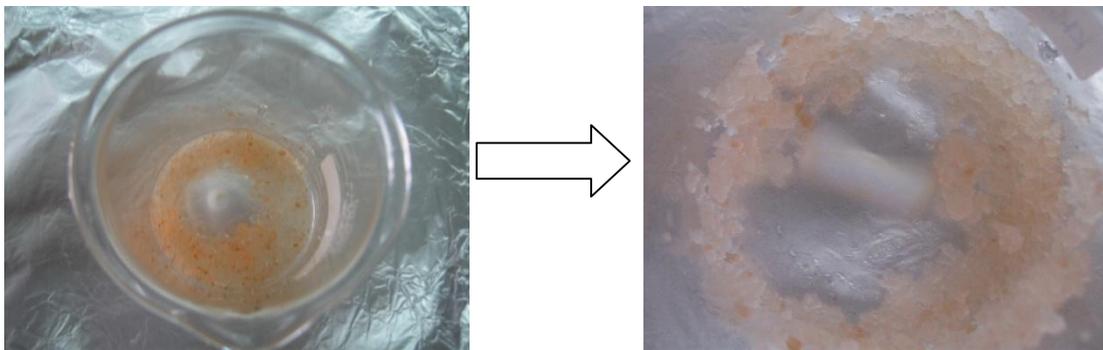
#### **4.4 Analisa**

Untuk mengetahui jumlah monomer yang dapat tergrafting pada backbone molekul pati digunakan cara analisa gugus karboksil yang terdapat pada produk *grafting*. Metode ini menggunakan prinsip titrasi. Sebelum dilakukan analisa, sampel harus diolah terlebih dahulu karena dalam keadaan tercampur dengan monomer yang tidak bereaksi dan homopolymer sebagai hasil samping.. Pengolahan sampel ini juga bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang terbawa dalam pereaksi dan garam dari inisiator.

Setelah kopolimer (yang berupa padatan) terpisah dari homopolimer dan monomer yang tidak bereaksi (yang berupa larutan) selanjutnya sampel padat dikeringkan dalam oven vakum dengan temperatur 60<sup>0</sup>C. Hal ini bertujuan untuk

menguapkan aseton yang masih tertinggal dalam sampel. Setelah itu sampel dapat dianalisa menggunakan metode carboxyl content.

Sampel yang sudah kering kemudian digerus supaya lebih merata ukurannya dan selanjutnya dicampurkan dengan HCl dan diaduk selama 15 menit. Penambahan HCl ini bertujuan untuk memutuskan ikatan  $-COOH$  yang terdapat pada pati hasil *grafting*. Selanjutnya sampel dibilas menggunakan air supaya sampel terbebas dari HCl. Setelah itu sampel ditambahkan sejumlah air dan dipanaskan yang selanjutnya dapat dititrasi dengan menggunakan larutan NaOH. Sebelum digunakan, larutan NaOH harus distandarisasi terlebih dahulu untuk mengetahui molaritasnya secara tepat. Pada titik akhir titrasi akan diperoleh volume NaOH yang digunakan untuk menetralkan gugus  $-COOH$  yang ada dalam sampel. Dengan data inilah nilai % hidroksil dalam kopolimer dapat diperoleh. Proses pencampuran sampel dengan HCl dan sampel setelah analisa dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



**Gambar 4.7. Proses pencampuran sampel dengan HCl**



**Gambar 4.8. Sampel setelah titrasi**

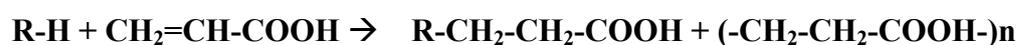
Dari hasil analisa carboxyl content dapat diperoleh nilai % COOH dan kemudian % *add-on* dapat dihitung. Berikut ini adalah hasil % COOH dan % *add-on* dari produk *grafting* dengan menggunakan inisiator dan monomer yang berbeda.

**Tabel 4.1. Tabel hasil analisa sampel**

<b>Run</b>	<b>Monomer</b>	<b>Inisiator</b>	<b>% -COOH</b>	<b>% Add on</b>
1	Asam akrilik (2:1)	KMnO <sub>4</sub>	0,5	6,0
2	Asam akrilik (2:3)	KMnO <sub>4</sub>	1,2	13,7
3	Asam akrilik (2:4)	KMnO <sub>4</sub>	1,6	18,8
4	Asam akrilik (2:1)	FAS - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,6	18,2
5	Asam akrilik (2:2)	FAS - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,1	13,6
6	Asam akrilik (2:4)	FAS - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,4	32,5
7	Asam akrilik (2:1)	As. askorbat – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0	21,3
8	Asam akrilik (2:2)	As. askorbat – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,9	11,1
9	Asam akrilik (2:4)	As. askorbat – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,1	31,0
10	Akrilamida (2:1)	KMnO <sub>4</sub>	0,8	9,8
11	Akrilamida (2:2)	KMnO <sub>4</sub>	0,9	10,9
12	Akrilamida (2:4)	KMnO <sub>4</sub>	1,1	13,1
13	Akrilamida (2:1)	FAS-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,7	8,9
14	Akrilamida (2:2)	FAS-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,7	9,3
15	Akrilamida (2:4)	FAS-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,9	11,3
16	Akrilamida (2:1)	As. askorbat – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,8	10,0
17	Akrilamida (2:2)	As. askorbat – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,9	11,2
18	Akrilamida (2:4)	As. askorbat – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0	12,1

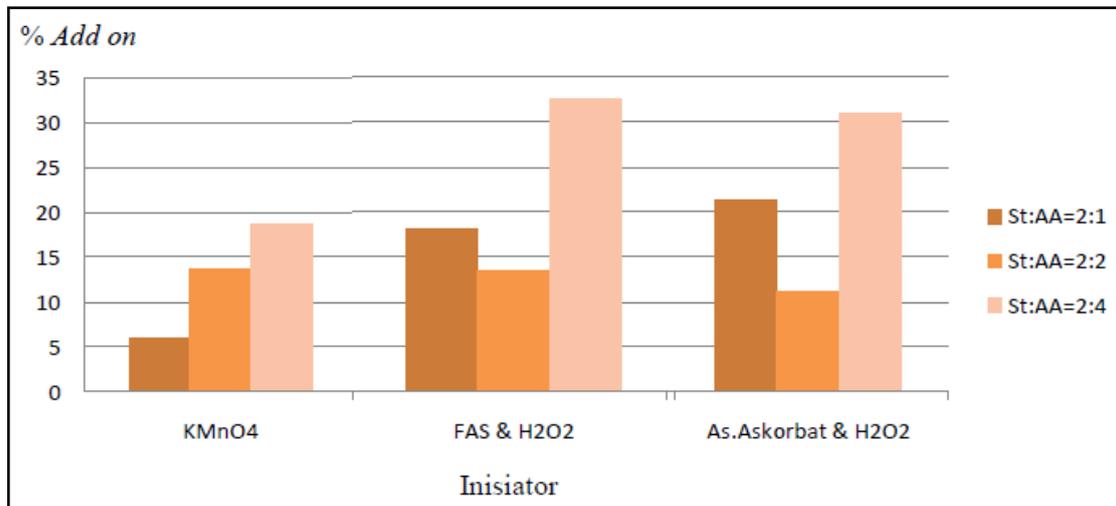
#### 4.4.1 *Grafting* asam akrilik

Asam akrilik memiliki rumus kimia C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> atau CH<sub>2</sub>=CH-COOH. Reaksi antara asam akrilik dengan pati adalah sebagai berikut.



Dari reaksi tersebut dapat dilihat bahwa hasil produk *grafting* R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH mengandung gugus hidroksil yang bersifat hidrofilik. Untuk reaksi antara asam akrilik

dan pati digunakan 3 jenis inisiator. Perbandingan antara % *add-on* dari berbagai jenis inisiator dapat dilihat pada grafik di bawah.



**Gambar 4.9. Grafik perbandingan % *add-on* terhadap jenis inisiator menggunakan monomer asam akrilik**

Dari grafik tersebut dapat dilihat bahwa inisiator *ammonium ferro sulfat* (FAS) -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> memberikan nilai % *add-on* yang paling tinggi jika dibandingkan dengan kedua jenis inisiator yang lain. Untuk inisiator KMnO<sub>4</sub> nilai % *add-on* yang dihasilkan paling rendah. Hal ini dapat disebabkan karena pada inisiator *ammonium ferro sulfat* dan asam askorbat menggunakan zat tambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang dapat memicu terbentuknya radikal bebas dengan baik. Sedangkan untuk KMnO<sub>4</sub> tidak menggunakan zat tambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sehingga terbentuknya bagian yang aktif hanya melalui reaksi redoks biasa. Pada inisiator KMnO<sub>4</sub>, MnO<sup>4-</sup> akan berubah menjadi Mn<sup>2+</sup> yang akan memicu terbentuknya bagian yang aktif pada pati. Sedangkan pada inisiator *ammonium ferro sulfat* dan asam askorbat menggunakan zat tambahan berupa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang akan membentuk radikal bebas.

Untuk inisiator KMnO<sub>4</sub> nilai % *add-on* paling tinggi dicapai ketika menggunakan asam akrilik dalam jumlah 2x jumlah mol AGU pati. Hal ini juga dialami untuk inisiator *ammonium ferro sulfat* - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan asam askorbat-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Jumlah monomer yang banyak dalam campuran dapat menambah jumlah radikal bebas sehingga kemungkinan terjadinya proses *grafting* menjadi lebih besar.

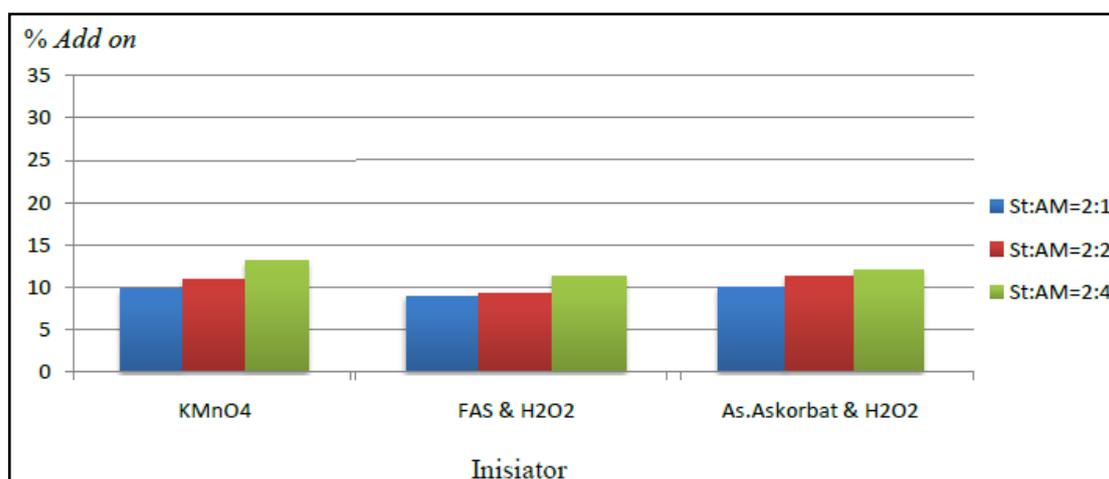
#### 4.4.2 *Grafting* akrilamida

Akrilamida memiliki rumus kimia C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO atau CH<sub>2</sub>=CH-CONH<sub>2</sub>. Reaksi antara akrilamida dengan pati adalah sebagai berikut.



Untuk reaksi antara akrilamida dengan pati juga digunakan 3 jenis inisiator yaitu KMnO<sub>4</sub>, *ammonium ferro sulfat* - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dan asam askorbat-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pengaruh jenis

inisiator terhadap % *add-on* pada reaksi *grafting* menggunakan akrilamida dapat dilihat pada grafik di bawah ini.



**Gambar 4.10. Grafik perbandingan % *add-on* terhadap jenis inisiator menggunakan monomer akrilamida**

Dari grafik di atas dapat dilihat bahwa ketiga inisiator hampir memberikan nilai % *add-on* yang sama. Untuk reaksi *grafting* akrilamida pada pati singkong menggunakan inisiator KMnO<sub>4</sub> memberikan nilai % *add-on* yang paling tinggi jika dibandingkan dengan dua inisiator lainnya. Untuk inisiator asam askorbat-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nilai % *add on* yang diperoleh hampir mendekati nilai % *add on* yang diperoleh pada KMnO<sub>4</sub>.

Pada inisiator KMnO<sub>4</sub>, *ammonium ferro sulfat* - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dan asam askorbat-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> semakin banyak jumlah monomer akrilamida yang digunakan, maka semakin besar nilai % *add-on* yang diperoleh.

#### 4.5 Validasi analisa produk

Validasi dari analisa produk *grafting* bertujuan untuk mengetahui seberapa besar % error dari analisa yang digunakan. Berikut ini adalah tabel validasi analisa untuk masing-masing monomer yang dihitung berdasarkan neraca massa (tabel 4.2 dan 4.3).

Dari tabel validasi analisa produk *grafting* menggunakan asam akrilik dapat dilihat bahwa rata-rata persen kesalahan untuk analisa produk adalah sebesar 16,8%. Sedangkan untuk monomer akrilamida, rata-rata kesalahan untuk analisa produk adalah sebesar 26,4 %. Hal ini menunjukkan bahwa analisa *carboxyl content* lebih sesuai digunakan pada produk *grafting* menggunakan monomer asam akrilik dari pada monomer akrilamida.

**Tabel 4.2. Tabel validasi analisa produk *grafting* menggunakan monomer asam akrilik**

RUN	St-g-PAA (gr)	Grafted copolymer (gr)	Pati kering (gr)	Δ(gr)	% ERROR
2	0,68	0,007812	0,56	0,112188	16,5
3	0,80	0,012834	0,5946	0,192566	24,1
4	0,96	0,015624	0,8609	0,083476	8,7
5	0,99	0,01116	0,8683	0,11054	11,2
6	1,27	0,042408	0,7662	0,461392	36,3
7	0,90	0,017856	0,7739	0,108244	12,0
8	0,93	0,00837	0,8652	0,05943	6,4
9	0,70	0,021762	0,5435	0,134738	19,3
<b>Rata-rata</b>					<b>16,8</b>

**Tabel 4.3. Tabel validasi analisa produk *grafting* menggunakan monomer akrilamida**

RUN	St-g-PAM (gr)	Grafted copolymer (gr)	St kering (gr)	Δ (gr)	% ERROR
10	0,84	0,006696	0,7086	0,124704	15,0
11	0,95	0,00837	0,7383	0,20333	21,4
12	0,85	0,008928	0,7	0,141072	16,6
13	1,01	0,007254	0,5218	0,480946	47,6
14	1,21	0,008928	0,8759	0,325172	26,9
15	1,71	0,015066	0,8365	0,858434	50,2
16	1,03	0,00837	0,8355	0,18613	18,1
17	1,17	0,010602	0,9793	0,180098	15,4
18	1,64	0,015624	1,1934	0,430976	26,3
<b>Rata-rata</b>					<b>26,365</b>

#### 4.6 Pengaruh jumlah monomer dan jenis inisiator terhadap % *add-on*

Variasi selanjutnya yang dilakukan adalah variasi jumlah monomer yang ditambahkan dan variasi jenis inisiator. Jenis inisator yang digunakan adalah  $\text{KMnO}_4$ , *ammonium ferro sulfat* (FAS) –  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dan asam askorbat –  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Perbandingan mol antara pati dan monomer adalah 2:1, 2:2, dan 2:4. Konsentrasi inisiator yang digunakan adalah sebesar  $5 \times 10^{-3}$  mol/ 1 liter campuran. Jumlah pati dibuat konstan, sedangkan jumlah monomer yang dibuat berubah-ubah. Berikut ini adalah variasi jumlah monomer yang dilakukan.

**Tabel 4.4. Tabel jenis dan jumlah monomer yang digunakan**

Monomer	Jumlah
Asam akrilik	9,3 ml
	18,6 ml
	37,2 ml
Akrilamida	9,6 gr
	19,2 gr
	38,3 gr

Jumlah monomer yang ikut bereaksi jelas mempengaruhi keberhasilan reaksi *grafting* dan produk yang dihasilkan. Berdasarkan grafik 4.1. dan grafik 4.2. dapat dilihat bahwa monomer asam akrilik memberikan nilai % *add-on* yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan monomer akrilamida. Pada produk *grafting* menggunakan monomer asam akrilik % *add-on* paling besar adalah 32,5 % dengan menggunakan inisiator *ammonium ferro sulfat*-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sedangkan pada monomer akrilamida, % *add-on* paling besar adalah 13,1 % dengan menggunakan inisiator KMnO<sub>4</sub>.

Perolehan % *add-on* dari produk *grafting* yang menggunakan monomer asam akrilik lebih besar dibandingkan dengan menggunakan monomer akrilamida. Walaupun demikian belum dapat disimpulkan bahwa asam akrilik lebih bisa ter-*grafting* pada pati singkong jika dibandingkan dengan akrilamida. Salah satu alasan adalah karena cara analisa yang digunakan untuk menentukan % *add-on* berdasarkan analisa *carboxyl content*. Untuk monomer asam akrilik (-COO<sup>-</sup>) dapat diikat sempurna dengan Na<sup>+</sup> pada saat titrasi. Sedangkan untuk monomer akrilamida ikatan antara ion -CO<sup>-</sup> dengan Na<sup>+</sup> tidak sekuat ikatan ion pada asam akrilik.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan beberapa hal, yaitu:

- Inisiator *ammonium ferro sulfat*-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> memberikan nilai % *add-on* paling besar pada produk *grafting* dari monomer asam akrilik.
- Inisiator KMnO<sub>4</sub> memberikan nilai % *add-on* paling besar pada produk *grafting* menggunakan monomer akrilamida.
- Secara keseluruhan, produk *grafting* menggunakan monomer asam akrilik memberikan nilai % *add-on* lebih tinggi jika dibandingkan dengan menggunakan monomer akrilamida.
- Metode analisa *carboxyl content* untuk produk *grafting* monomer asam akrilik memberikan hasil yang lebih akurat jika dibandingkan dengan produk *grafting* monomer akrilamida.

#### 5.2. Saran

Saran yang dapat diberikan setelah penelitian ini dilakukan adalah sebagai berikut:

- Untuk dapat membandingkan reaksi *grafting* pada asam akrilik dan akrilamida pada pati singkong secara lebih akurat sebaiknya digunakan metode lain selain *carboxyl content* untuk meminimalkan % eror.
- Untuk menentukan aplikasi dari material ini maka perlu dilakukan juga analisa terhadap karakteristik produk sebagai fungsi dari % *add-on* nya..

## Daftar Pustaka

1. Alexander, R.J. & Zobel, H.F. (1994). “*Developments In Carbohydrate Chemistry*”, American Association of Cereal Chemists, Inc.
2. Athawale, V.D. & Lele, V. (1998). “*Graft Copolymerization onto Starch. II. Grafting of Acrylic Acid and Preparation of It’s Hydrogels*”, Carbohydrate Polymers, Vol. **35**:21-27.
3. Billmeyer, F.W. (1994). “*Textbook of Polymer Science 3<sup>th</sup> Edition*”, John Wiley and Sons.
4. Buchholz, F.L. & Graham, A.T. (1998). “*Modern Superabsorbent Polymer Technology*”, John Wiley and Sons.
5. Drapcho, C., Nhuan, N.P., & Walker, T.H. (2008). “*Biofuels Engineering Process Technology*”, The McGraw-Hill Companies, Inc.
6. Fleck, H.R. (1946). “*The Theory of Polimerization*”, Temple Press.
7. Hashem, A., Afifi, M.A., & Hebeish, A. (2005). “*Synthesis, Characterization, and Saponification of Poly(AN)-Starch Composites and Properties of their Hydrogels*”, American Journal of Applied Sciences, Vol. **2**:614-621.
8. Holler, S.W. (1996). “*Fundamentals of Analytical Chemistry 7<sup>th</sup> Edition*”, Saunders College Publishing.
9. Kiatkamjornwong, S., Chomsaksakul, W., & Sonsuk, M. (2000). “*Radiation Modification of Water Absorption of Cassava Starch by Acrylic Acid/ Acrylamide*”, Radiation Physics and Chemistry, Vol. **59**:413-427.
10. Kiatkamjornwong, S., Mongkolsawat, K., & Sonsuk, M. (2002). “*Synthesis and Property Characterization of Cassava Starch Grafted Poly[Acrylamide-*

- co-(Maleic Acid)] Superabsorbent Via g-Irradiation*”, Polymer, Vol. **43**:3915-3924.
11. Lee, J.S., Kumar, R.N., Rozman, H.D., & Azemi, B.M.N. (2005). “*Pasting, Swelling, and Solubility properties of UV Initiated Starch-graft-poly(AA)*”, Food Chemistry, Vol. **91**:203-211.
  12. Mostafa, K.H.M. (1995) “*Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Starch Using Potassium Permanganate Acid (Redox System)*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. **56**:263-269.
  13. Rosen, S.L. (1993). “*Fundamental Principles of Polymeric Materials 2<sup>nd</sup> Edition*”, John Wiley and Sons.
  14. Sangsirimongkolying, R., Damronglerd, S., & Kiatkamjornwong, S. (1999). “*Pilot-Scale Production of Highly Water Absorbing Polymer From Native Cassava Starch by Hydrogen Peroxide-Ascorbic Acid Initiation*”, Science, Vol. **24**:1-12.

## LAMPIRAN A

### ANALISIS CARBOXYL CONTENT

#### B.1 Alat

- ✓ *Water bath*
- ✓ Buret
- ✓ Gelas kimia 100 mL
- ✓ Kertas saring
- ✓ *Magnetic stirrer*

#### B.2 Reagen

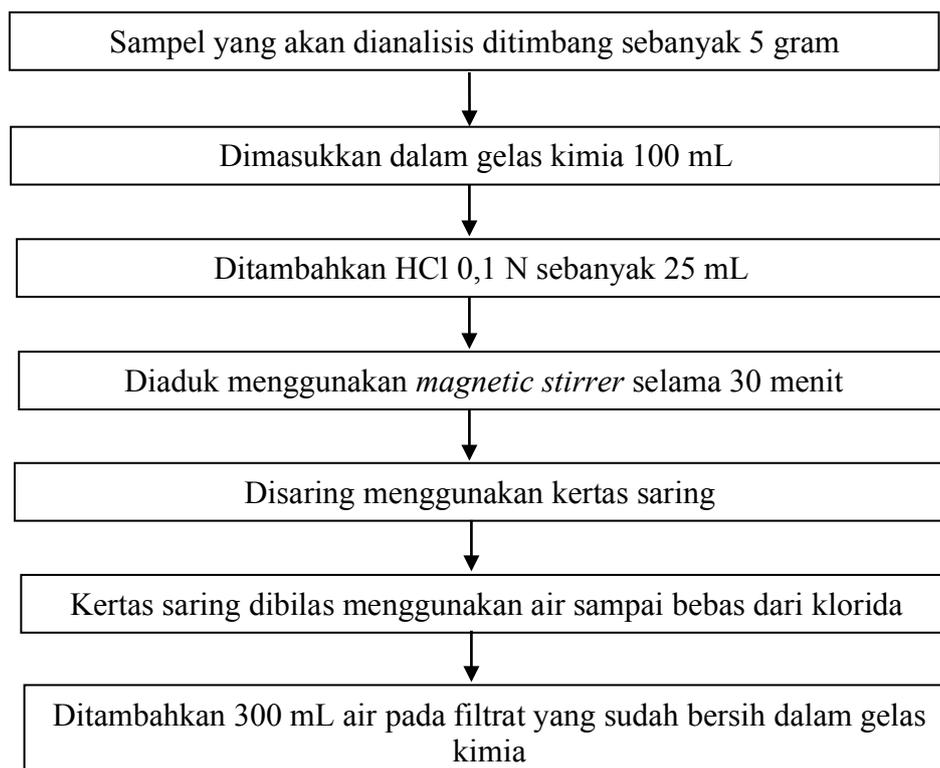
- ✓ HCl 0,1 N
- ✓ NaOH 0,1 N
- ✓ *Phenolphthalein* 1 gram
- ✓ Etanol 90%
- ✓ AgNO<sub>3</sub> 0,1%

#### B.3 Prinsip

Gugus karboksil (-COOH) yang terbentuk pada hasil reaksi *grafting* dianalisa dengan menggunakan titrasi.

#### B.4 Cara Kerja

Cara kerja dari metode *carboxyl content* dapat dilihat pada gambar C.1.





**Gambar A.3 Prosedur Analisis Gugus Karboksil**

### B.5 Perhitungan

Dari hasil titrasi akan diperoleh volume NaOH 0,1 N yang digunakan. Kandungan gugus karboksil pada hasil reaksi *grafting* dan derajat substitusi dapat dihitung menggunakan persamaan berikut.

$$COOH\% = \frac{(100 \times N \times V \times M)}{(1000 \times w)} - c$$

Keterangan:

- V = Volume NaOH yang digunakan untuk titrasi
- N = Normalitas NaOH
- M = Berat molekul (-COOH) = 45
- w = Berat sampel
- c = Koreksi untuk lemak (untuk pati singkong c = 0)

## LAMPIRAN B

### HASIL ANTARA

#### C.1 Analisa kadar air pada pati

Run	Kadar air (%)
1	13,39
2	13,23
Rata-rata	13,31

#### C.2 Analisa carboxyl content

##### **RUN 1 (Inisiator KMnO<sub>4</sub> 0,395 gr; St:AA=2:1; AA=9,3 ml)**

Massa sampel	= 0,96 gr	(Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 4,8 ml	
Volume air	= 57,6 ml	
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M	
Volume NaOH 0,1 N	= 0,8 ml	(Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 0,465 %</b>	
Berat grafted copolymer	= 0,004464 gr	
Berat pati kering	= 37,5 gr	
Berat grafted copolymer total	= 2,37207102 gr	
$\rho$ asam akrilik	= 1,046 gr/cm <sup>3</sup>	
Volume asam akrilik	= 9,3 ml	
Massa asam akrilik	= 9,7278 gr	
Berat total	= St + AA + KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O = 510,1228 gr	
<b>% Add ons</b>	<b>= 5,949204441 %</b>	

##### **RUN 2 (Inisiator KMnO<sub>4</sub> 0,395 gr; St:AA=2:2; AA=18,6 ml)**

Massa sampel	= 0,68 gr	(Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 3,4 ml	
Volume air	= 40,8 ml	
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M	
Volume NaOH 0,1 N	= 1,4 ml	(Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 1,148823529 %</b>	
Berat grafted copolymer	= 0,007812 gr	
Berat pati kering	= 37,5 gr	
Berat grafted copolymer total	= 5,972166011 gr	
$\rho$ asam akrilik	= 1,046 gr/cm <sup>3</sup>	
Volume asam akrilik	= 18,6 ml	
Massa asam akrilik	= 19,4556 gr	
Berat total	= St + AA + KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O = 519,8506 gr	
<b>% Add ons</b>	<b>= 13,73790763 %</b>	

##### **RUN 3 (Inisiator KMnO<sub>4</sub> 0,395 gr; St:AA=2:4; AA=37,2 ml)**

Massa sampel	= 0,80 gr	(Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 4 ml	

Volume air	= 48 ml
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M
Volume NaOH 0,1 N	= 2,3 ml (Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 1,60425 %</b>
Berat grafted copolymer	= 0,012834 gr
Berat pati kering	= 37,5 gr
Berat grafted copolymer total	= 8,651819714 gr
$\rho$ asam akrilik	= 1,046 gr/cm <sup>3</sup>
Volume asam akrilik	= 37,2 ml
Massa asam akrilik	= 38,9112 gr
Berat total	= St + AA + KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O = 539,3062 gr
<b>% Add ons</b>	<b>= 18,74643246 %</b>

**RUN 4 (Inisiator FAS/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,975 gr/ 1,68 ml; St:AA=2:1; AA=9,3 ml)**

Massa sampel	= 0,96 gr (Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 4,7 ml
Volume air	= 56,4 ml
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M
Volume NaOH 0,1 N	= 2,8 ml (Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 1,6275 %</b>
Berat grafted copolymer	= 0,015624 gr
Berat pati kering	= 37,5 gr
Berat grafted copolymer total	= 8,34176427 gr
$\rho$ asam akrilik	= 1,046 gr/cm <sup>3</sup>
Volume asam akrilik	= 9,3 ml
Massa asam akrilik	= 9,7278 gr
Berat total	= St + AA + FAS + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = 512,5508 gr
<b>% Add ons</b>	<b>= 18,19686568 %</b>

**RUN 5 (Inisiator FAS/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,975 gr/ 1,68 ml; St:AA=2:2; AA=18,6 ml)**

Massa sampel	= 0,99 gr (Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 4,95 ml
Volume air	= 59,4 ml
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M
Volume NaOH 0,1 N	= 2 ml (Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 1,127272727 %</b>
Berat grafted copolymer	= 0,01116 gr
Berat pati kering	= 37,5 gr
Berat grafted copolymer total	= 5,887504218 gr
$\rho$ asam akrilik	= 1,046 gr/cm <sup>3</sup>
Volume asam akrilik	= 18,6 ml
Massa asam akrilik	= 19,4556 gr
Berat total	= St + AA + FAS + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = 522,2786 gr
<b>% Add ons</b>	<b>= 13,56958489 %</b>

**RUN 6 (Inisiator FAS/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,975 gr/ 1,68 ml; St:AA=2:4; AA= 37,2 ml)**

Massa sampel	= 1,27 gr (Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 6,35 ml
Volume air	= 76,2 ml

Konsentrasi NaOH	= 0,124 M
Volume NaOH 0,1 N	= 7,6 ml (Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 3,339212598 %</b>
Berat grafted copolymer	= 0,042408 gr
Berat pati kering	= 37,5 gr
Berat grafted copolymer total	= 18,08965666 gr
$\rho$ asam akrilik	= 1,046 gr/cm <sup>3</sup>
Volume asam akrilik	= 37,2 ml
Massa asam akrilik	= 38,9112 gr
Berat total	= St + AA + FAS + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = 541,7342 gr
<b>% Add ons</b>	<b>= 32,54140742 %</b>

**RUN 7 (Inisiator As.Askorbat/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,440 gr/ 1,68 ml; St:AA=2:1; AA= 9,3 ml)**

Massa sampel	= 0,90 gr (Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 4,5 ml
Volume air	= 54 ml
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M
Volume NaOH 0,1 N	= 3,2 ml (Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 1,984 %</b>
Berat grafted copolymer	= 0,017856 gr
Berat pati kering	= 37,5 gr
Berat grafted copolymer total	= 10,15839347 gr
$\rho$ asam akrilik	= 1,046 gr/cm <sup>3</sup>
Volume asam akrilik	= 9,3 ml
Massa asam akrilik	= 9,7278 gr
Berat total	= St + AA + As.Askorbat + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = 512,0158 gr
<b>% Add ons</b>	<b>= 21,31501449 %</b>

**RUN 8 (Inisiator As.Askorbat/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,440 gr/ 1,68 ml; St:AA=2:2; AA= 18,6 ml)**

Massa sampel	= 0,93 gr (Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 4,7 ml
Volume air	= 56 ml
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M
Volume NaOH 0,1 N	= 1,5 ml (Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 0,9 %</b>
Berat grafted copolymer	= 0,00837gr
Berat pati kering	= 37,5 gr
Berat grafted copolymer total	= 4,6956924 gr
$\rho$ asam akrilik	= 1,046 gr/cm <sup>3</sup>
Volume asam akrilik	= 18,6 ml
Massa asam akrilik	= 19,4556 gr
Berat total	= St + AA + As.Askorbat + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = 521,7436 gr
<b>% Add ons</b>	<b>= 11,12836911 %</b>

**RUN 9 (Inisiator As.Askorbat/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,440 gr/ 1,68 ml; St:AA=2:4; AA= 37,2 ml)**

Massa sampel	= 0,7 gr (Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 3,5 ml
Volume air	= 42 ml
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M
Volume NaOH 0,1 N	= 3,9 ml (Hasil titrasi)

<b>% COOH</b>	<b>= 3,108857143 %</b>
Berat grafted copolymer	= 0,021762 gr
Berat pati kering	= 37,5 gr
Berat grafted copolymer total	= 16,82510999 gr
$\rho$ asam akrilik	= 1,046 gr/cm <sup>3</sup>
Volume asam akrilik	= 37,2 ml
Massa asam akrilik	= 38,9112 gr
Berat total	= St + AA + As.Askorbat + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = 541,1992 gr
<b>% Add ons</b>	<b>= 30,97114758 %</b>

**RUN 10 (Inisiator KMnO<sub>4</sub> 0,395 gr; St:AM=2:1; AM=9,59 gr)**

Massa sampel	= 0,84 gr	(Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 4,2 ml	
Volume air	= 50,4 ml	
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M	
Volume NaOH 0,1 N	= 1,2 ml	(Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 0,797142857 %</b>	
Berat grafted copolymer	= 0,006696 gr	
Berat pati kering	= 37,5 gr	
Berat grafted copolymer total	= 4,065309 gr	
Massa acrylamide	= 9,59 gr	
Berat total	= St + AM + KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O = 509,985 gr	
<b>% Add ons</b>	<b>= 9,780533569 %</b>	

**RUN 11 (Inisiator KMnO<sub>4</sub> 0,395 gr; St:AM=2:2; AM=19,17 gr)**

Massa sampel	= 0,95 gr	(Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 4,75 ml	
Volume air	= 57 ml	
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M	
Volume NaOH 0,1 N	= 1,5 ml	(Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 0,881052632 %</b>	
Berat grafted copolymer	= 0,00837 gr	
Berat pati kering	= 37,5 gr	
Berat grafted copolymer total	= 4,577641105 gr	
Massa acrylamide	= 19,17 gr	
Berat total	= St + AM + KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O = 519,565 gr	
<b>% Add ons</b>	<b>= 10,87903453 %</b>	

**RUN 12 (Inisiator KMnO<sub>4</sub> 0,395 gr; St:AM=2:4; AM=38,34 gr)**

Massa sampel	= 0,85 gr	(Setelah pengeringan)
Volume HCl 0,1 N	= 4,25 ml	
Volume air	= 51 ml	
Konsentrasi NaOH	= 0,124 M	
Volume NaOH 0,1 N	= 1,6 ml	(Hasil titrasi)
<b>% COOH</b>	<b>= 1,050352941 %</b>	
Berat grafted copolymer	= 0,008928 gr	
Berat pati kering	= 37,5 gr	
Berat grafted copolymer total	= 5,658618918 gr	
Massa acrylamide	= 38,34 gr	
Berat total	= St + AM + KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O = 538,735 gr	

**% Add ons = 13,11121407 %**

**RUN 13 (Inisiator FAS/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,975 gr/ 1,68 ml; St:AM=2:1; AM=9,59 gr)**

Massa sampel = 1,01 gr (Setelah pengeringan)  
Volume HCl 0,1 N = 5,1 ml  
Volume air = 60,6 ml  
Konsentrasi NaOH = 0,124 M  
Volume NaOH 0,1 N = 1,3 ml (Hasil titrasi)  
**% COOH = 0,718217822 %**  
Berat grafted copolymer = 0,007254 gr  
Berat pati kering = 37,5 gr  
Berat grafted copolymer total = 3,680241487 gr  
Massa acrylamide = 9,59 gr  
Berat total = St + AM + FAS + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 512,413 gr  
**% Add ons = 8,936910893 %**

**RUN 14 (Inisiator FAS/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,975 gr/ 1,68 ml; St:AM=2:2; AM=19,17 gr)**

Massa sampel = 1,21 gr (Setelah pengeringan)  
Volume HCl 0,1 N = 6,05 ml  
Volume air = 72,6 ml  
Konsentrasi NaOH = 0,124 M  
Volume NaOH 0,1 N = 1,6 ml (Hasil titrasi)  
**% COOH = 0,73785124 %**  
Berat grafted copolymer = 0,008928 gr  
Berat pati kering = 37,5 gr  
Berat grafted copolymer total = 3,851502307 gr  
Massa acrylamide = 19,17 gr  
Berat total = St + AM + FAS + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 521,989 gr  
**% Add ons = 9,314056546 %**

**RUN 15 (Inisiator FAS/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,975 gr/ 1,68 ml; St:AM=2:4; AM=38,34 gr)**

Massa sampel = 1,71 gr (Setelah pengeringan)  
Volume HCl 0,1 N = 8,6 ml  
Volume air = 102,6 ml  
Konsentrasi NaOH = 0,124 M  
Volume NaOH 0,1 N = 2,7 ml (Hasil titrasi)  
**% COOH = 0,881052632 %**  
Berat grafted copolymer = 0,015066 gr  
Berat pati kering = 37,5 gr  
Berat grafted copolymer total = 4,767930853 gr  
Massa acrylamide = 38,34 gr  
Berat total = St + AM + FAS + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 541,163 gr  
**% Add ons = 11,28025611 %**

**RUN 16 (Inisiator As.Askorbat/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,440 gr/ 1,68 ml; St:AM=2:1; AM=9,59 gr)**

Massa sampel = 1,03 gr (Setelah pengeringan)  
Volume HCl 0,1 N = 5,2 ml  
Volume air = 61,8 ml  
Konsentrasi NaOH = 0,124 M  
Volume NaOH 0,1 N = 1,5 ml (Hasil titrasi)

**% COOH** = **0,812621359 %**  
 Berat grafted copolymer = 0,00837 gr  
 Berat pati kering = 37,5 gr  
 Berat grafted copolymer total = 4,159629961 gr  
 Massa acrylamide = 9,59 gr  
 Berat total = St + AM + As.Askorbat + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 511,878 gr  
**% Add ons** = **9,984798149 %**

**RUN 17 (Inisiator As.Askorbat/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,440 gr/ 1,68 ml; St:AM=2:2; AM=19,17 gr)**

Massa sampel = 1,17 gr (Setelah pengeringan)  
 Volume HCl 0,1 N = 5,9 ml  
 Volume air = 70,2 ml  
 Konsentrasi NaOH = 0,124 M  
 Volume NaOH 0,1 N = 1,9 ml (Hasil titrasi)  
**% COOH** = **0,906153846 %**  
 Berat grafted copolymer = 0,010602 gr  
 Berat pati kering = 37,5 gr  
 Berat grafted copolymer total = 4,725211723 gr  
 Massa acrylamide = 19,17 gr  
 Berat total = St + AM + As.Askorbat + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 521,458 gr  
**% Add ons** = **11,19049859 %**

**RUN 18 (Inisiator As.Askorbat/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,440 gr/ 1,68 ml; St:AM=2:4; AM=38,34 gr)**

Massa sampel = 1,64 gr (Setelah pengeringan)  
 Volume HCl 0,1 N = 8,2 ml  
 Volume air = 98,4 ml  
 Konsentrasi NaOH = 0,124 M  
 Volume NaOH 0,1 N = 2,8 ml (Hasil titrasi)  
**% COOH** = **0,952682927 %**  
 Berat grafted copolymer = 0,015624 gr  
 Berat pati kering = 37,5 gr  
 Berat grafted copolymer total = 5,150470654 gr  
 Massa acrylamide = 38,34 gr  
 Berat total = St + AM + As.Askorbat + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 540,628 gr  
**% Add ons** = **12,07599957 %**