

## Studi Kinetika Modifikasi Pati Tapioka dengan Kopolimerisasi Cangkok Metil Metakrilat

Helmiyati, Meliyanty

Dept. Kimia, FMIPA-UI, Kampus UI Depok 16424

### Abstrak

Kopolimerisasi cangkok metil metakrilat pada pati tapioka dengan menggunakan larutan kalium permanganat sebagai inisiator telah dipelajari, dan dilakukan dalam atmosfer gas nitrogen, menghasilkan kopolimer pati-ko-metil metakrilat yang lebih hidrofobik. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi pencangkokan metil metakrilat pada pati tapioka, agar diperoleh persamaan laju reaksinya. Penentuan nilai orde reaksi terhadap konsentrasi kalium permanganat, metil metakrilat dan pati, dilakukan dengan metoda laju awal. Variasi terhadap konsentrasi larutan kalium permanganat, monomer, pati, waktu perendaman, temperatur pencangkokan, dan waktu pencangkokan. Kopolimerisasi cangkok metil metakrilat pada pati tapioka berhasil dilakukan dengan kondisi optimum pada konsentrasi larutan  $\text{KMnO}_4$  0,1 N, konsentrasi monomer 25 %, konsentrasi pati  $6.70 \times 10^{-05}$  N, waktu perendaman 30 menit, temperatur pencangkokan  $50^\circ\text{C}$ , dan waktu pencangkokan 2 jam, menghasilkan pencangkokan sebesar 119,87 % w/w. Nilai orde reaksi terhadap konsentrasi kalium permanganat, metil metakrilat, dan pati diperoleh dari penelitian adalah  $\sim 1$ ,  $\sim 1$ , dan  $\sim 2$ . Kopolimerisasi cangkok metil metakrilat pada pati tapioka ditunjukkan dengan munculnya serapan pada  $1728.9 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan vibrasi ulur gugus karbonil senyawa ester metil metakrilat. Kopolimer pati-g-metil metakrilat lebih hidrofobik dari pada pati tapioka.

*Kata kunci: kopolimerisasi cangkok, hidrofobik, orde reaksi*

## 1. PENDAHULUAN

Perkembangan ilmu pengetahuan mengenai polimer memungkinkan modifikasi sifat polimer sesuai dengan tujuan penggunaannya. Polimerisasi cangkok merupakan teknik yang baik untuk memodifikasi sifat kimia dan fisika dari polimer terutama polimer alami. Polimerisasi cangkok menghasilkan pembentukan suatu daerah aktif pada polimer tulang punggung dengan pengaruh dari monomer yang dicangkokkan.<sup>1,2</sup>

Polimer alami yang dipakai pada penelitian ini adalah pati yang berasal dari singkong, atau lebih sering disebut pati tapioka. Pati merupakan sumber polimer alami yang mudah terbiodegradasi secara alami di alam. Molekul pati terdiri atas satuan anhidroglukosa mempunyai banyak gugus hidroksi yang memberikan sifat hidrofilik yang merupakan bagian yang terdispersi pada saat pemanasan dengan air. Ikatan hidrogen antar molekul pati mengurangi pergerakan molekul pati sehingga sulit untuk memproses pati menjadi produk-produk plastik seperti halnya plastik sintetik.<sup>3,4,5,6</sup>

Berbagai penelitian telah dilakukan untuk memodifikasi pati dengan cara polimerisasi cangkok dengan berbagai monomer sintetik, sehingga diperoleh

kopolimer yang luas penggunaannya di industri dan masyarakat, dan limbahnya mudah terurai di alam. Sebagai contoh yaitu: pencangkokan asam akrilat-akrilamida pada pati sebagai superabsorben (Shaojie Lu, et.al, 2002), pencangkokan akrilamida pada pati sebagai flokulan (Rath&Singh,1997), pencangkokan metil metakrilat pada pati sebagai plastik yang mudah dibiodegradasi (Dennenberg&Abbot, 1978).<sup>3,7,8,9</sup>

Sifat pati yang sulit diolah secara termal karena sifat hidrofiliknya diatasi dengan melakukan modifikasi dengan pencangkokan suatu monomer yang bersifat hidrofobik dan termoplastik, dalam hal ini adalah metil metakrilat.

Metil metakrilat merupakan senyawa organik ester tak jenuh. Penggunaan yang lebih luas adalah dalam bentuk polimernya, yaitu polimetil metakrilat (PMMA) yang merupakan padatan termoplastik yang keras dan kaku, yang dikarakterisasi dari kekeringan, transparansi, kestabilan dimensional dan ketahanannya terhadap cuaca dan pengaruh kimiawi.

Ikatan tak jenuh pada metil metakrilat mudah diserang oleh spesies radikal, sehingga dapat dipakai untuk dicangkokkan pada suatu polimer tulang punggung, dalam hal ini adalah pati tapioka, dengan harapan diperoleh suatu kopolimer yang memiliki sifat-sifat yang diharapkan dari asal monomer dan

polimer tulang punggung, sehingga dapat digunakan sesuai dengan tujuannya yaitu menghasilkan suatu kopolimer yang mirip plastik dan mudah terbiodegradasi.<sup>1,4,5,10</sup>

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi polimerisasi cangkok metil metakrilat pada pati tapioka, untuk mendapatkan persamaan laju reaksinya. Polimerisasi cangkok dilakukan dengan menggunakan inisiator redoks  $\text{KMnO}_4$ , dan dalam atmosfer gas nitrogen.<sup>5,11,12,14</sup>

Penentuan nilai orde reaksi terhadap pati, kalium permanganat, dan metil metakrilat dilakukan dengan metoda laju awal. Variasi terhadap konsentrasi larutan kalium permanganat, konsentrasi monomer, pati, waktu perendaman, temperatur pencangkakan, dan waktu pencangkakan dilakukan untuk mempelajari pengaruhnya terhadap proses pencangkakan. Hasil kopolimerisasi cangkok diperiksa dengan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat di dalamnya, perubahan hidrofilitasnya dengan menggunakan alat pengukur sudut kontak.<sup>1,8,10,11,12,19</sup>

## 2. METODE PENELITIAN

### Isolasi Pati Dari Tepung Tapioka<sup>3, 13, 17</sup>

Tepung tapioka didispersikan dalam air, disaring dengan kain dan air saringannya dibiarkan semalam dalam lemari es ( $5^\circ\text{C}$ ). Supernatannya dibuang, kemudian ditambah air kembali, diaduk, dan didiamkan selama 1-2 jam, lalu supernatannya dibuang. Perlakuan diulang beberapa kali, sampai diperoleh supernatan yang jernih. Endapan didispersikan dalam etanol 97%, kemudian disaring dengan penyaring buchner, dikeringkan dalam udara terbuka selama beberapa hari, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu  $60-70^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Pati yang akan digunakan dibersihkan dari lemak dengan soklet menggunakan pelarut heksan selama 2 jam. Pati dikeringkan dalam oven dengan suhu  $60-70^\circ\text{C}$ .

### Pembuatan Larutan Monomer

Larutan monomer metil metakrilat dengan konsentrasi tertentu dibuat segar dengan melarutkan monomer metil metakrilat dan asam sitrat sebanyak 0,1013 gram, dalam pelarut campuran metanol : air = 3: 1 dalam labu ukur 25 mL, sehingga diperoleh larutan monomer yang juga mengandung asam sitrat 50 mN.

### Proses Pencangkakan<sup>13,17</sup>

Sebanyak 2,5 gram pati yang telah bersih dimasukkan ke dalam ampul, kemudian direndam dalam 5,00 mL larutan kalium permanganat dengan

konsentrasi tertentu selama beberapa waktu tertentu. Pati yang telah direndam dalam larutan kalium permanganat direaksikan dengan 25,00 mL larutan monomer dengan konsentrasi tertentu. Ampul dipanaskan dalam penangas air pada beberapa variasi temperatur dan waktu tertentu, dengan terus menerus dialiri gas nitrogen. Hasil pencangkakan kemudian dicuci dengan menambahkan metanol sehingga terbentuk endapan campuran pati-g-MMA dan poli(MMA) sebagai homopolimernya. Endapan disaring dengan penyaring buchner, dicuci dengan metanol lalu dikeringkan dalam oven dengan suhu  $60-70^\circ\text{C}$ . Endapan didekantasi dengan aseton untuk menghilangkan homopolimernya, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu  $60-70^\circ\text{C}$ , didinginkan dan ditimbang hingga bobot tetap.

### Pengaruh Konsentrasi Kalium Permanganat

Variasi konsentrasi larutan kalium permanganat dilakukan pada 0,05 N, 0,07 N, 0,09 N, 0,10 N, 0,11 N, 0,13 N, 0,15 N. Parameter lain seperti waktu perendaman, berat pati, konsentrasi monomer, temperatur dan waktu pencangkakan tetap. Proses pencangkakan dilakukan pada 2,5 gram pati, waktu perendaman 30 menit, konsentrasi monomer, waktu pencangkakan 2 jam, temperatur  $50^\circ\text{C}$ , atmosfer gas nitrogen.

### Pengaruh Konsentrasi Monomer

Variasi Konsentrasi monomer metil metakrilat dilakukan pada 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, dan 30%. Parameter lain seperti konsentrasi kalium permanganat, waktu perendaman, berat pati, temperatur dan waktu pencangkakan tetap. Proses Pencangkakan dilakukan pada 2,5 gram pati, konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  0,1 N, waktu perendaman 30 menit, waktu pencangkakan 2 jam, temperatur  $50^\circ\text{C}$ , atmosfer gas nitrogen.

### Pengaruh Jumlah Pati

Variasi jumlah pati dilakukan pada 1 gram, 1,5 gram, 2 gram, 2,5 gram, dan 3 gram. Parameter lain seperti waktu perendaman, konsentrasi kalium permanganat, konsentrasi monomer, temperatur dan waktu pencangkakan tetap. Proses pencangkakan dilakukan dalam konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  0,1 N, waktu perendaman 30 menit, konsentrasi monomer 25%, waktu pencangkakan 2 jam, temperatur  $50^\circ\text{C}$ , atmosfer gas nitrogen.

### Pengaruh Waktu Perendaman dengan Larutan $\text{KMnO}_4$

Variasi waktu perendaman dilakukan pada 15 menit, 30 menit, 45 menit, dan 60 menit. Parameter

lain seperti berat pati, konsentrasi kalium permanganat, konsentrasi monomer, temperatur dan waktu pencangkakan tetap. Proses pencangkakan dilakukan pada 2,5 gram pati, konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  0,1 N, konsentrasi monomer 25%, waktu pencangkakan 2 jam, temperatur  $50^\circ\text{C}$ , atmosfer gas nitrogen.

#### Pengaruh Temperatur Pencangkakan

Variasi waktu pencangkakan dilakukan pada  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , dan  $60^\circ\text{C}$ . Parameter lain seperti berat pati, konsentrasi kalium permanganat, konsentrasi monomer, dan waktu pencangkakan tetap. Proses pencangkakan dilakukan pada 2,5 gram pati, konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  0,1 N, waktu perendaman 30 menit, konsentrasi monomer 25%, waktu pencangkakan 2 jam, atmosfer gas nitrogen.

#### Pengaruh Waktu Pencangkakan

Variasi waktu pencangkakan dilakukan pada 1 jam, 2 jam, 3 jam, dan 4 jam. Parameter lain seperti berat pati, konsentrasi kalium permanganat, konsentrasi monomer, dan waktu pencangkakan tetap. Proses pencangkakan dilakukan pada 2,5 gram pati, konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  0,1 N, waktu perendaman 30 menit, konsentrasi monomer 25%, temperatur pencangkakan  $50^\circ\text{C}$ , atmosfer gas nitrogen.

#### Penentuan Berat Molekul Pati<sup>11,16,19</sup>

Larutan induk pati dibuat dengan melarutkan 1 gram pati dalam 100 mL larutan KOH 0,5 M. Dari larutan induk pati, diambil 1,00, 2,50, 5,00, 7,00, dan 10,00 mL dan diencerkan dengan larutan KOH 0,5 M pada labu ukur 25 mL. 5 mL diambil dari masing-masing larutan dan ditimbang, lalu diuapkan serta ditimbang berat keringnya. 3 mL diambil dari masing-masing larutan dan diukur waktu alirnya dalam alat pengukur kekentalan Oswald.

#### Penentuan Orde Reaksi terhadap konsentrasi Pati, $\text{KMnO}_4$ , dan MMA

Berdasarkan kondisi optimum yang diperoleh, kemudian dilakukan pencangkakan dengan memvariasikan konsentrasi pati, larutan  $\text{KMnO}_4$ , atau metil metakrilat dengan konsentrasi tertentu, sedangkan faktor lainnya tetap.

#### Analisis Gugus Fungsi dengan Spektrofotometer FTIR<sup>2,17</sup>

Sampel pati kering dicampur dengan serbuk KBr, digerus sampai menjadi bubuk halus dan merata. Kemudian pengukuran dilakukan pada daerah panjang gelombang infra merah dengan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam sampel. Analisis dilakukan untuk pati dan pati yang telah tercangkok.

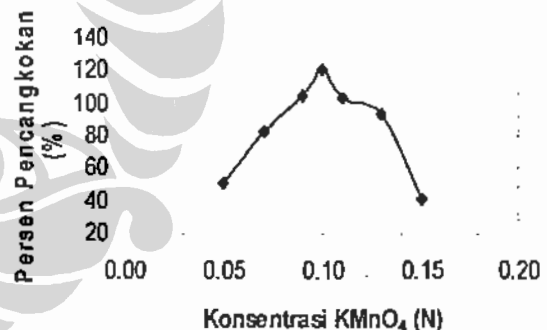
#### Pengujian Hidrofilisitas Kopolimer Dengan Pengukuran Sudut Kontak<sup>11,12</sup>

Kaca dibersihkan dan dibilas dengan akuades dan dikeringkan. Kemudian dibersihkan dari lemak dengan etanol 96%, lalu dikeringkan. Sejumlah sampel didispersikan ke dalam aseton sampai berbentuk bubuk, kemudian dituangkan diatas kaca yang sudah dibersihkan, lalu diratakan dengan roller blade. Kaca dikeringkan di udara terbuka, kemudian sudut kontak permukaan sample diukur dengan alat pengukur sudut kontak. Analisis dilakukan terhadap pati dan kopolimer.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Pengaruh Konsentrasi $\text{KMnO}_4$

Larutan  $\text{KMnO}_4$  merupakan salah satu reaktan yang berpengaruh pada tahapan inisiasi. Pencangkakan metil metakrilat dilakukan pada berbagai konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  untuk mengamati pengaruhnya terhadap hasil pencangkakan. Peningkatan konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  hingga 0,1 N akan menaikkan persen pencangkakan, dan persen pencangkakan menurun pada konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  yang lebih besar dari 0,1 N (Gambar 1).



Gambar 1. Pengaruh konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  terhadap persen pencangkakan

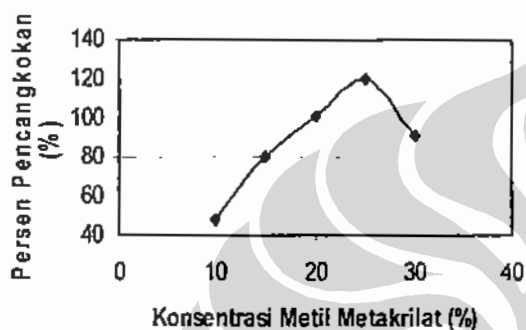
Peningkatan konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  menaikkan jumlah partikel  $\text{MnO}_2$  yang terdeposit pada permukaan pati, yang kemudian akan bereaksi dengan pati menghasilkan inti makroradikal pati dalam tahap inisiasi, dengan demikian semakin banyak monomer yang tercangkok pada inti-inti makroradikal pati, sehingga persen pencangkakan pun semakin meningkat.

Penurunan persen pencangkakan pada konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  yang lebih besar dari 0,1 N disebabkan oleh karena laju difusi monomer yang rendah akibat

kelebihan partikel  $MnO_2$  yang terdeposit pada permukaan pati.

#### Pengaruh Konsentrasi Metil Metakrilat

Pencangkakan metil metakrilat pada pati dilakukan pada berbagai konsentrasi monomer untuk mengamati pengaruhnya terhadap hasil pencangkakan. Pengaruh konsentrasi metil metakrilat terhadap persen pencangkakan dapat terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi metil metakrilat terhadap persen pencangkakan

Peningkatan konsentrasi monomer metil metakrilat menaikkan persen pencangkakan karena jumlah monomer yang tersedia untuk proses propagasi semakin banyak. Jumlah monomer yang berlebihan dalam sistem akan menaikkan proses difusi monomer pada pusat aktif makroradikal pati, sehingga monomer semakin mudah untuk tercangkok pada pati.

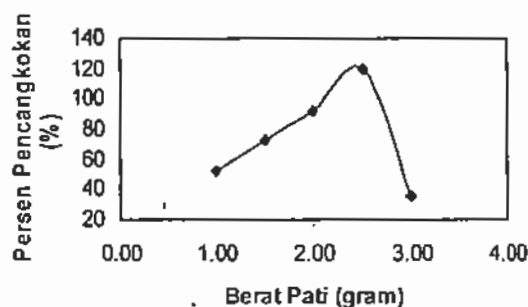
Persen pencangkakan terus naik dengan peningkatan konsentrasi monomer hingga 25%. Peningkatan konsentrasi monomer yang lebih tinggi mengakibatkan menurunnya persen pencangkakan.

Penurunan persen pencangkakan ini dapat disebabkan oleh jumlah monomer yang terlalu tinggi dapat menutupi penuh permukaan inti aktif pati, sehingga proses difusi monomer untuk sampai ke inti aktif makroradikal pati menjadi terhambat. Monomer yang memiliki struktur yang jauh lebih kecil dibandingkan pati, dan memiliki ikatan rangkap, lebih mudah diserang oleh inisiator membentuk inti radikal monomer yang kemudian akan menyerang molekul monomer lain untuk membentuk homopolimer, sehingga semakin tinggi konsentrasi monomer menyebabkan semakin tingginya laju pembentukan homopolimer.

#### Pengaruh Jumlah Pati

Pencangkakan metil metakrilat pada pati dilakukan pada berbagai jumlah pati untuk mengamati

pengaruhnya terhadap hasil pencangkakan. Pengaruh jumlah pati terhadap persen pencangkakan dapat terlihat pada Gambar 3.



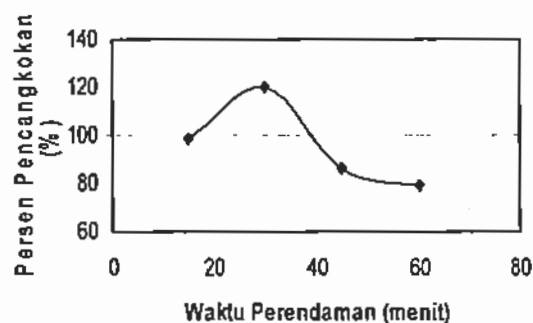
Gambar 3. Pengaruh jumlah pati terhadap persen pencangkakan

Penambahan jumlah pati hingga 2,5 gram meningkatkan persen pencangkakan, karena jumlah pati untuk tahap inisiasi semakin banyak, sehingga meningkatkan jumlah pusat aktif makroradikal pati untuk pembentukan kopolimer pati-g-metil metakrilat.

Penambahan jumlah pati yang lebih dari 2,5 gram menghasilkan penurunan persen pencangkakan. Peristiwa itu dapat terjadi karena jumlah pati yang berlimpah tapi kurangnya jumlah reaktan yang lain seperti jumlah  $KMnO_4$  dan jumlah monomer, sehingga hasil yang diperoleh tidak optimum.

#### Pengaruh Waktu Perendaman

Pati direndam dengan larutan  $KMnO_4$  dalam selang waktu tertentu sehingga diperoleh deposit  $MnO_2$  pada permukaan pati.  $MnO_2$  akan bereaksi dengan molekul pati menghasilkan spesies radikal bebas. Pengaruh lamanya perendaman terhadap persen pencangkakan dapat terlihat pada Gambar 4.



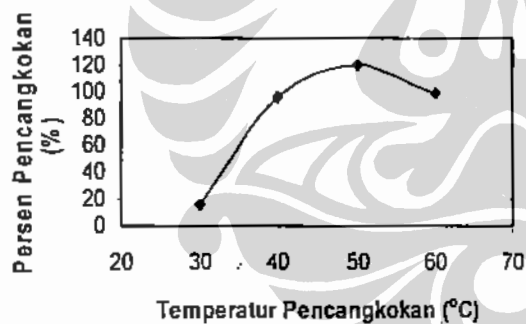
Gambar 4. Pengaruh waktu perendaman terhadap persen pencangkakan

Penambahan waktu perendaman hingga 30 menit menyebabkan kenaikan persen pencangkakan. Pertambahan waktu perendaman menyebabkan semakin banyak  $MnO_2$  yang terdeposit pada permukaan pati, maka semakin banyak inisiator yang akan bereaksi dengan pati menghasilkan makroradikal pati yang kemudian akan menyerang monomer metil metakrilat menghasilkan kopolimer pati-g-metakrilat, sehingga peningkatan waktu perendaman meningkatkan jumlah kopolimer.

Perendaman yang lebih dari 30 menit menghasilkan penurunan persen pencangkakan, karena jumlah  $MnO_2$  pada permukaan pati berlebihan sehingga menghasilkan terlalu banyak makroradikal yang kemudian bertumbukan satu sama lain menyebabkan terhentinya proses penambahan rantai. Penurunan persen pencangkakan dapat juga terjadi karena laju difusi monomer yang rendah akibat kelebihan partikel  $MnO_2$  yang terdeposit pada permukaan pati.

#### Pengaruh Temperatur Pencangkakan

Pencangkakan metil metakrilat pada pati dilakukan pada berbagai temperatur untuk mengamati pengaruh temperatur pada pencangkakan. Pengaruh temperatur pencangkakan terhadap persen pencangkakan dapat terlihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh temperatur pencangkakan terhadap persen pencangkakan

Peningkatan temperatur hingga  $50^{\circ}C$  meningkatkan persen pencangkakan, karena pertambahan temperatur meningkatkan pengembangan molekul pati sehingga  $MnO_2$  dan monomer mudah untuk berdifusi ke molekul pati.

Peningkatan temperatur juga meningkatkan laju inisiasi, propagasi, dan terminasi, sehingga meningkatkan laju pencangkakan secara keseluruhan. K.H. Mostafa berpendapat bahwa kenaikan temperatur hingga  $50^{\circ}C$  akan berpengaruh pada :

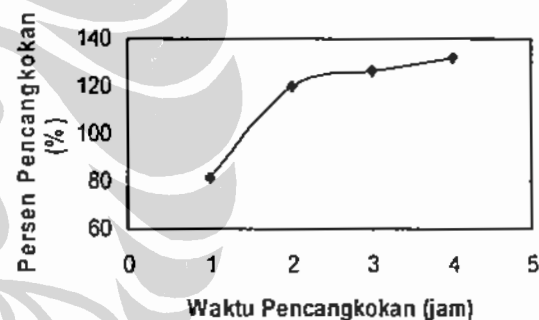
- proses difusi monomer MMA ke dalam matriks pati,

- derajat pengembangan molekul pati,
- mobilitas molekul MMA dan tumbukannya dengan makroradikal pati untuk menginisiasi proses pencangkakan,
- tahapan reaksi propagasi pada reaksi pencangkakan.

Pemanasan pada temperatur  $60^{\circ}C$  menyebabkan turunnya persen pencangkakan, hal ini terjadi karena laju terminasi pada reaksi kopolimerisasi menjadi lebih cepat, dan terbentuknya homopolimer yang banyak pada temperatur yang tinggi. Reaksi homopolimerisasi terjadi karena reaksi pemindahan rantai ke monomer berlangsung sangat cepat, hal ini semakin mudah terjadi pada temperatur tinggi dan tekanan rendah, sehingga temperatur tinggi menghasilkan lebih banyak homopolimer daripada kopolimer.

#### Pengaruh Waktu Pencangkakan

Pengaruh waktu pencangkakan terhadap persen pencangkakan dapat dilihat pada gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh waktu pencangkakan terhadap persen pencangkakan

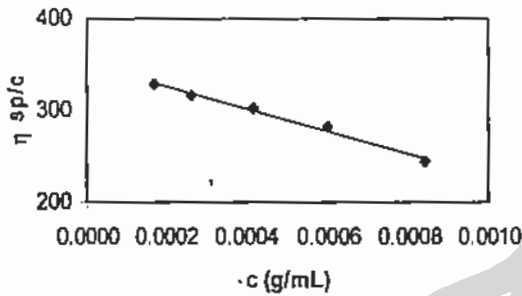
Penambahan waktu pencangkakan meningkatkan besarnya persen pencangkakan, hal ini dapat terjadi karena penambahan waktu pencangkakan memberikan kesempatan pada monomer untuk berdifusi lebih lama, sehingga jumlah monomer yang tercangkok pada tulang punggung pati menjadi bertambah banyak.

Penambahan waktu pencangkakan hingga 2 jam memberikan perubahan persen pencangkakan yang tajam, sedangkan penambahan waktu hingga 3 dan 4 jam memberikan pertambahan persen pencangkakan yang terus naik tapi sedikit landai. Hal ini menunjukkan bahwa waktu optimum pencangkakan metil metakrilat pada pati adalah 2 jam.

#### Penentuan Berat Molekul Pati Tapioka

Berat molekul pati tapioka ditentukan berdasarkan persamaan Mark-Houwink-Sakurada, dengan menggu-

nakan pengukur viskositas Oswald. Hubungan viskositas specific / konsentrasi terhadap konsentrasi dapat dilihat pada gambar 7.



Gambar 7. Kurva hubungan  $c$  (g/mL) dengan  $\eta_{sp}/c$

Dari kurva hubungan konsentrasi larutan pati dengan  $\eta_{sp}/c$ , diperoleh persamaan garis:

$$y = -123620x + 350.94$$

Nilai intersep yang diperoleh merupakan nilai viskositas intrinsik.

$$[\eta] = 350.94$$

Nilai viskositas intrinsik dapat langsung dihubungkan dengan BM polimer dengan persamaan Mark-Houwink-Sakurada. Pada temperatur 25°C, nilai  $a$  dan  $K$  untuk pati dalam larutan KOH 0.5 M adalah 0.76 dan  $8.50 \times 10^{-3}$  mL/g.

$$[\eta] = 8.50 \times 10^{-3} BM^{0.76} = 350.94$$

$$BM = \sqrt[0.76]{350.94 / 8.50 \times 10^{-3}}$$

$$BM = 1184239.118$$

Berat molekul pati dari percobaan adalah 1184239.118 g/mol.

Dengan memperhitungkan berat molekul unit AGU, maka diperoleh jumlah AGU adalah 7310,118 unit dalam tiap molekul pati. Jumlah metil metakrilat yang tercangkok pada kondisi optimum percobaan adalah 14.178,46 unit. Sehingga diperoleh perbandingan jumlah metil metakrilat yang tercangkok pada tiap unit AGU (anhidroglukosa) adalah 2:1.

**Penentuan Orde Reaksi terhadap konsentrasi  $KMnO_4$ , Metil Metakrilat, dan Pati**

Penentuan orde reaksi terhadap konsentrasi  $KMnO_4$ , metil metakrilat, dan pati pada reaksi

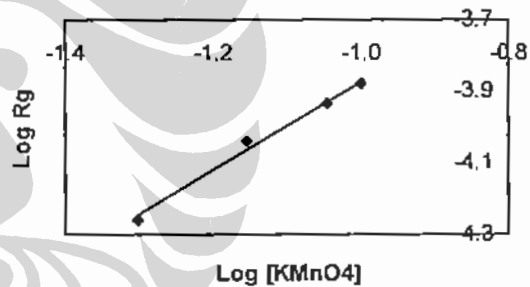
pencangkakan metil metakrilat pada pati tapioka ditentukan berdasarkan persamaan :

$$\text{Log } R_g = \log k + a \log [St-H] + b \log [KMnO_4] + c \log [MMA]$$

Dengan membuat variasi konsentrasi dari salah satu reaktan sedangkan konsentrasi reaktan lainnya tetap, maka alur log  $R_g$  terhadap log konsentrasi reaktan tersebut memberikan nilai orde dari kemiringan kurva. Setelah memperoleh orde reaksi terhadap masing-masing reaktan, maka persamaan laju pencangkakan dari hasil percobaan dapat ditentukan.

**Penentuan Orde Reaksi terhadap Konsentrasi  $KMnO_4$**

Percobaan dilakukan pada konsentrasi monomer 25%, waktu perendaman 30 menit, konsentrasi asam sitrat 50 mN, konsentrasi pati  $6.70 \times 10^{-05}$  N, temperatur pencangkakan 50°C, dan waktu pencangkakan 2 jam, dan konsentrasi  $KMnO_4$  0,05 N, 0,07 N, 0,09 N, 0,10 N. Gambar sebagai berikut



Gambar 8. Kurva hubungan  $\log [KMnO_4]$  terhadap  $\log R_g$

Kurva hubungan antara log laju reaksi pencangkakan dengan log konsentrasi  $KMnO_4$  (Gambar 9) menghasilkan persamaan garis:

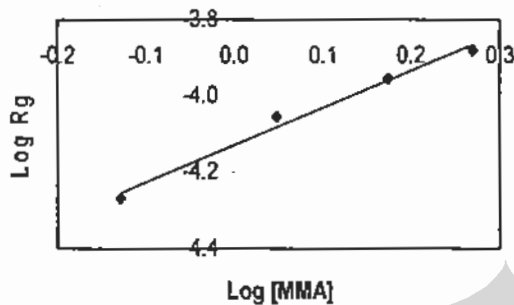
$$y = 1.2406x - 2.6324$$

Kemiringan garis pada kurva tersebut merupakan orde reaksi kopolimerisasi terhadap  $KMnO_4$ . Nilai kemiringan garis pada kurva tersebut adalah 1.2406, sehingga orde reaksi terhadap  $KMnO_4$  dari percobaan mendekati nilai 1.

**Penentuan Orde Reaksi terhadap Konsentrasi Metil Metakrilat**

Percobaan dilakukan pada konsentrasi  $KMnO_4$  0,1 N, waktu perendaman 30 menit, konsentrasi asam sitrat 50 mN, konsentrasi pati  $6.70 \times 10^{-05}$  N, temperatur

pencangkakan 50°C, dan waktu pencangkakan 2 jam, dan konsentrasi metil metakrilat 10%,15%,20%,dan 25%.



Gambar 9. Grafik hubungan log [MMA] terhadap log Rg

Dengan membuat kurva hubungan antara log laju reaksi pencangkakan dengan log konsentrasi MMA, maka di peroleh persamaan garis:

$$y = 0.9867x - 4.1308$$

Kemiringan garis pada kurva tersebut merupakan orde reaksi terhadap konsentrasi metil metakrilat. Nilai kemiringan garis pada kurva tersebut adalah 0,9867, dapat dikatakan mendekati nilai orde reaksi secara teoritis. Hal ini menunjukkan bahwa perkiraan reaksi secara teoritis mendekati reaksi yang sebenarnya terjadi.

#### Penentuan Orde Reaksi terhadap Konsentrasi Pati

Percobaan dilakukan pada konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  0,1 N, waktu perendaman 30 menit, konsentrasi asam sitrat 50 mN, konsentrasi metil metakrilat 25%, temperatur pencangkakan 50°C, dan waktu pencangkakan 2 jam, dan konsentrasi pati  $2.77 \times 10^{-05}$ ,  $4.11 \times 10^{-05}$ ,  $5.42 \times 10^{-05}$ ,  $6.70 \times 10^{-05}$  N.

Dengan membuat kurva hubungan antara log laju reaksi pencangkakan dengan log konsentrasi pati, maka di peroleh persamaan garis:

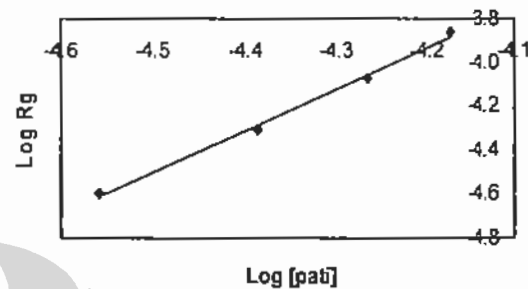
$$y = 1.8932x + 4.0161$$

Kemiringan garis pada kurva tersebut merupakan orde reaksi kopolimerisasi terhadap konsentrasi pati. Nilai kemiringan garis pada kurva tersebut adalah 1.8932, mendekati nilai 2, Nilai orde reaksi dari percobaan ini berbeda dari nilai orde reaksi teoritis dari perkiraan reaksi yang terjadi.

Persamaan laju reaksi berdasarkan percobaan diperoleh dengan memasukkan nilai orde reaksi terhadap konsentrasi pati,  $\text{KMnO}_4$ , dan metil

metakrilat, sehingga diperoleh persamaan laju reaksi kopolimerisasi metil metakrilat pada pati adalah sebagai berikut:

$$R_g = k [\text{pati}]^2 [\text{KMnO}_4] [\text{MMA}]$$



Gambar 10. Grafik hubungan log [pati] terhadap log Rg

#### Penentuan Energi Pengaktifan Reaksi Pencangkakan MMA pada Pati Tapioka

Energi pengaktifan reaksi pencangkakan dapat dihitung berdasarkan persamaan Arrhenius:

$$R_g = A e^{-E_a/RT}$$

Keterangan:

$R_g$  = laju pencangkakan

$E_a$  = energi pengaktifan ( $\text{kal mol}^{-1}$ )

$R$  = konstanta gas ( $1,987 \text{ kal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$T$  = temperatur (K)

$A$  = faktor frekwensi

Bentuk logaritma dari persamaan  $R_g$  adalah sebagai berikut:

$$\log R_g = - E_a/2,303 R (1/T) + 2,303 \log A$$

Log  $R_g$  dialurkan sebagai ordinat dan  $1/T$  sebagai absis, maka akan diperoleh garis lurus yang kemiringannya adalah  $-E_a/2,303R$  dan titik potongnya adalah  $\log A$ , kemudian energi aktifasi dihitung dari nilai kemiringan kurva tersebut.

Hubungan antara log  $R_g$  dengan  $1/T$  merupakan garis lurus dan persamaan garis sebagai berikut:

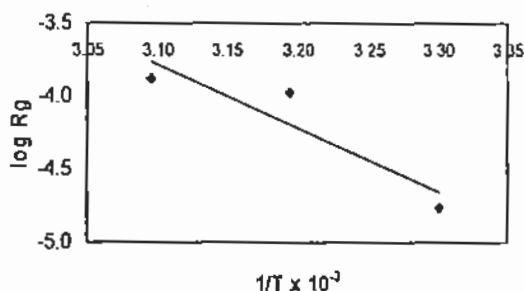
$$y = -4338,7x + 9,6656$$

Energi pengaktifan reaksi pencangkakan dihitung dari nilai kemiringan garis persamaan tersebut.

$$E_a = 19854,1558 \text{ kal/mol} = 19,85 \text{ kkal/mol}$$

Perhitungan energi pengaktifan tersebut menunjukkan bahwa reaksi pencangkakan metil metakrilat pada pati

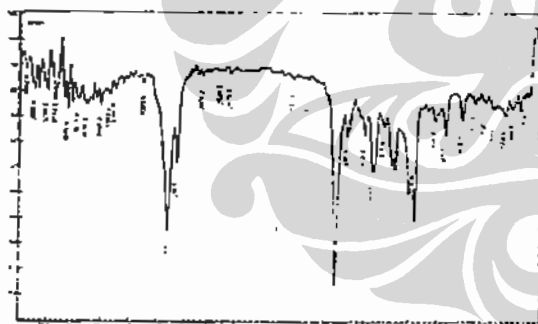
tapioka memerlukan energi minimum sebesar 19,85 kkal/mol.



Gambar 11. Kurva Arrhenius kopolimerisasi cangkak MMA pada pati tapioka

#### Spektrum Serapan IR Metil Metakrilat

Serapan yang tajam pada bilangan gelombang 2923.6  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan vibrasi ulur gugus C-H dari metil pada metil metakrilat, dengan vibrasi tekuknya pada 1378.6  $\text{cm}^{-1}$ . Serapan vibrasi ulur C-C dari metil ini muncul pada bilangan gelombang 1164.7  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan serapan pada 1726.1  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan vibrasi ulur gugus karbonil senyawa ester yang khas milik metil metakrilat.



Gambar 12. spektrum serapan IR Metil metakrilat

#### Spektrum Serapan IR Pati Tapioka

Spektrum serapan IR pati tapioka dapat dilihat pada Gambar 13 yang menunjukkan gugus fungsi khas pati. Puncak serapan pada 3189,7  $\text{cm}^{-1}$ , 3450,0  $\text{cm}^{-1}$ , dan 3533.6  $\text{cm}^{-1}$ , yang melebar antara 3000 hingga 3600  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan dari vibrasi ulur gugus alkohol (-OH). Puncak tertinggi pada 3189.7  $\text{cm}^{-1}$  merupakan vibrasi -OH milik gugus -CH<sub>2</sub>-OH. Keberadaan gugus alkohol ini juga ditunjukkan oleh serapan di daerah sidik jari, yaitu di 1005.2, 1075.4, dan 1147.7  $\text{cm}^{-1}$ , yang merupakan

serapan gugus C-O dari gugus alkohol pada atom C nomor 6, 2, dan 3 milik satuan unit anhidroglukosa.

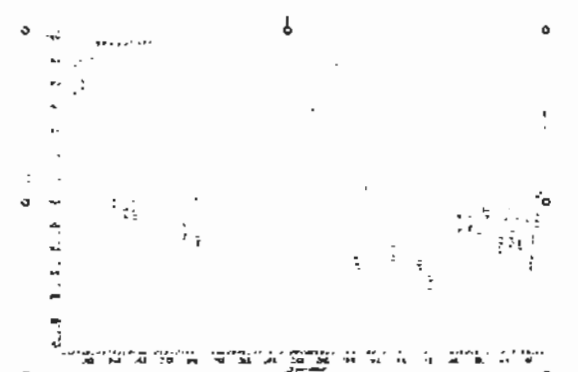
Gambar 13. spektrum serapan IR Pati Tapioka

Serapan pada 2933.2  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan vibrasi ulur C-H, dan serapan vibrasi ulur gugus C-C terdapat pada bilangan gelombang 1005.2  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan serapan pada bilangan gelombang 1645.2  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan vibrasi ulur karbonil dari gugus aldehid unit monomer anhidroglukosa.

#### Spektrum Serapan IR Kopolimer pati-g-MMA

Spektrum serapan IR kopolimer pati-g-metil metakrilat dapat terlihat pada gambar 14, secara umum serapan yang terjadi mirip dengan serapan IR milik pati. Pada gambar terlihat bahwa masih terdapat puncak serapan pada 3271.3  $\text{cm}^{-1}$ , 3433.7  $\text{cm}^{-1}$ , dan 3529.4  $\text{cm}^{-1}$ , yang melebar antara 3000 hingga 3600  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan dari vibrasi ulur gugus alkohol (-OH).

Keberadaan gugus alkohol dari pati ini juga menunjukkan bahwa ikatan yang terjadi antara pati dan metil metakrilat bukanlah pada gugus alkohol dari pati, sesuai dengan usulan reaksi kopolimerisasi K.H. Mostafa<sup>13</sup>.



Gambar 14. spektrum serapan IR pati-g-MMA



Selain itu, masih terdapat juga serapan pada bilangan gelombang  $1651.3\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan vibrasi ulur gugus karbonil dari aldehid milik satuan glukosa pati.

Serapan tajam yang timbul pada  $2947.7\text{ cm}^{-1}$  merupakan serapan vibrasi ulur gugus metil dari metil metakrilat, dan juga muncul serapan tajam pada bilangan gelombang  $1728.9\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi ulur gugus karbonil senyawa ester. Kedua serapan tersebut menunjukkan bahwa metil metakrilat telah tercampok pada pati tapioka.

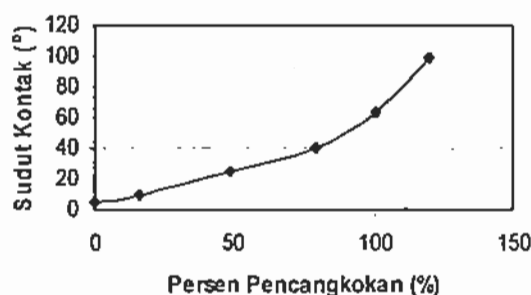
#### Pengujian Hidrofilisitas dengan Pengukuran Sudut Kontak

Pengujian hidrofilisitas pati dan kopolimer pati-g-metil metakrilat dengan menggunakan alat *contact angle meter* dilakukan untuk mengamati perubahan sifat hidrofilisitas karena adanya monomer metil metakrilat yang tercampok pada pati.

Pengujian sudut kontak ini dilakukan dengan menggunakan air akuades sebagai bahan pengujian hidrofilisitas bahan. Semakin kecil sudut kontak antara air dengan, bahan maka bahan ini bersifat hidrofil, dan semakin besar sudut kontak, maka bahan ini semakin bersifat hidrofobik. Ikatan yang terjadi dalam pembasahan suatu bahan oleh air dapat disebabkan oleh gaya tarik dipole dan ikatan hidrogen.

Pati mudah dibasahi oleh air terlihat dari sudut kontak yang kecil dan mudah dibasahi oleh air. Pembasahan pati oleh air ini terjadi karena adanya gugus hidroksi (-OH) yang memungkinkan untuk terbentuknya ikatan hidrogen antara permukaan pati dengan air.

Metil metakrilat yang merupakan ester larut dalam pelarut organik dan sulit larut dalam air ( $1,5\text{ mg}/100\text{ mL}$  air), karena bentuk ester dari metil metakrilat ini tidak memiliki gugus untuk berikatan hidrogen dengan air, sehingga metil metakrilat hanya terdispersi dalam air.



Gambar 15. Pengaruh Persen pencangkakan terhadap sudut kontak

Sifat hidrofobik metil metakrilat ini berpengaruh pada kopolimer yang dihasilkan dari pencangkakan metil metakrilat pada pati. Walaupun kopolimer ini masih memiliki gugus hidroksi (gambar. 14) yang memungkinkan kopolimer ini untuk berikatan hidrogen dengan air, tetapi metil metakrilat yang tercampok pada tulang punggung pati menghalangi interaksi antara molekul air dengan gugus hidroksi milik pati, sehingga hidrofilisitas pati-g-metil metakrilat ini lebih kecil dari pada pati.

Sudut kontak meningkat sesuai dengan semakin tingginya persen pencangkakan, hal ini menunjukkan semakin kecilnya hidrofilisitas bahan sehingga semakin sulit untuk dibasahi. Semakin banyak metil metakrilat yang tercampok pada pati, maka permukaan pati yang memiliki keaktifan hidrofilik terhadap air semakin terhalangi oleh monomer.

Peningkatan persen pencangkakan menghasilkan sudut kontak yang semakin mendekati nilai sudut kontak plastik. Hal ini menunjukkan bahwa salah satu sifat fisik pati-g-metil metakrilat semakin mendekati sifat plastik, yaitu hidrofobik.

Sifat hidrofobik metil metakrilat ini berpengaruh pada kopolimer yang dihasilkan dari pencangkakan metil metakrilat pada pati. Walaupun kopolimer ini masih memiliki gugus hidroksi (gambar. 14) yang memungkinkan kopolimer ini untuk berikatan hidrogen dengan air, tetapi metil metakrilat yang tercampok pada tulang punggung pati menghalangi interaksi antara molekul air dengan gugus hidroksi milik pati, sehingga hidrofilisitas pati-g-metil metakrilat ini lebih kecil dari pada pati.

Sudut kontak meningkat sesuai dengan semakin tingginya persen pencangkakan, hal ini menunjukkan semakin kecilnya hidrofilisitas bahan sehingga semakin sulit untuk dibasahi. Semakin banyak metil metakrilat yang tercampok pada pati, maka permukaan pati yang memiliki keaktifan hidrofilik terhadap air semakin terhalangi oleh monomer.

Peningkatan persen pencangkakan menghasilkan sudut kontak yang semakin mendekati nilai sudut kontak plastik. Hal ini menunjukkan bahwa salah satu sifat fisik pati-g-metil metakrilat semakin mendekati sifat plastik, yaitu hidrofobik.

#### 4. KESIMPULAN

Kopolimerisasi cangkok metil metakrilat pada pati tapioka berhasil dilakukan, dengan kondisi optimum, menghasilkan pencangkakan sebesar 119,87% dan persamaan laju reaksi kopolimerisasi cangkok metil metakrilat pada pati tapioka adalah:

$$R_g = k [\text{pati}]^2 [\text{KMnO}_4] [\text{MMA}]$$

Energi pengaktifan reaksi kopolimerisasi cangkok metil metakrilat pada pati tapioka adalah 19,85 kkal/mol. Kopolimerisasi cangkok metil metakrilat pada pati tapioka ditunjukkan dengan munculnya serapan pada  $1728.9\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan vibrasi ulur gugus karbonil senyawa ester metil metakrilat. Kopolimer pati-g-metil metakrilat lebih hidrofobik dari pada pati tapioka.

## DAFTAR ACUAN

- [1] Athawale, v.d. dan S.c. Rathi. 1997. Syntheses and Characterization of Starch-Poly(methacrylic acid) Graft Copolymer. *Journal of Applied Science*, Vol.66, p. 1399-1403.
- [2] Stevens, Malcom P. 2001. *Kimia Polimer*, di Indonesiakan oleh Dr.Ir.Iis Sopyan, M.Eng. PT. Pradya Paramita.
- [3] Anonimus. 2000. *Penawaran Teknologi Hasil Riset Unggulan Terpadu: Tepung Tapioka*. Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (PDII-LIPI), hlm. 1-4.
- [4] Gao, Jianping, Jiugao Ju, dan Tong Lin. 1996. Biodegradable Thermoplastik Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.62, p.1491-1494.
- [5] Gao, Jianping, et.al. 1994. Graft Copolymers of Methyl Methacrylate onto Canna Starch Using Manganic Pyrophosphate as an Initiator, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 53, p.1091-1102.
- [6] Rath, S.K. dan R.P. Singh. 1998. On the Characterization of Grafted and Ungrafted Starch, Amylose, and Amylopektin. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.70, p. 1795-1810.
- [7] Lu, Shaojie, Menglin Duan, dan Songbai Lin. 2003. Synthesis of Superabsorbent Starch-graft-Poly(potassium acrylate-co-acrylamide) and Its Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Vo. 88, p. 1536-1542.
- [8] Rath, S.K. dan R.P. Singh.1997. Flocculation Characteristic of Grafted and Ungrafted Starch, Amylose, and Amilopektin. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, p. 1721-1729.
- [9] Dennenberg, R.J., Bothast, dan Abbott. 1978. A New Biodegradable Plastic made from Starch Graft Poly (methyl acrylate) Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 22, p. 456-465.
- [10] Faridah Tulkotimah. 1997. Pembuatan Kopolimerisasi Cangkok Metil Akrilat pada Pati Singkong Menggunakan Inisiator Ceric Ammonium Sulfat. Skripsi S-1 yang tidak dipublikasikan. Universitas Indonesia. Depok.
- [11] Atkins, P.W. 1997. *Kimia Fisika*, Jilid 2, Edisi Kedua. Penerbit Erlangga, Jakarta.
- [12] Muthia Widyarningsih. 2003. Studi Fenomena Pengukuran Sudut Kontak. Skripsi S-1 yang tidak dipublikasikan. Universitas Indonesia. Depok.
- [13] 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, p. 263-269.
- [14] John, W. N. 1991. *The Chemistry of Polymer*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [15] Fessenden & Fessenden. 1997. *Kimia Organik* Jilid 2, Edisi Ketiga, alih bahasa oleh Aloysius Hadyana Pudjaatmaka. Jakarta, Pen. Airlangga.
- [16] Brandrup, j. dan E.H. Immergut. 1989. *Polymer Handbook, III<sup>rd</sup> Ed.* John Wiley & Sons.
- [17] Eneng Nurlaelah. 2001. Kopolimerisasi Cangkok Metil Metakrilat pada Pati Tapioka dengan Inisiator Kalium Permanganat. Skripsi S-1 yang tidak dipublikasikan. Universitas Indonesia. Depok.
- [18] Hendayana, Sumar, et.al. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*, Edisi kesatu. IKIP Semarang Press, Semarang.
- [19] Purnama Riyanti. 2000. Kopolimerisasi Cangkok Metil Metakrilat pada Serat Nilon 6 dengan Inisiator Ion Permanganat. Skripsi S-1 yang tidak dipublikasikan. Universitas Indonesia. Depok.