

KARAKTERISTIK KARET ALAM TERGRAFTING PATI (STARCH) DARI KULIT PISANG YANG DIMODIFIKASI DENGAN ASAM AKRILAT (NR-g-St/AA)

Characteristics of Acrylic Acid Modified Banana Peel Starch-Grafted Natural Rubber (NR-g-St/AA)

Tuti Indah SARI*, SELPIANA, Prahady SUSMANTO, Nadira Ken KHALISA, dan Reza Rezita MAISYAROH

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya, Palembang-Indonesia
*Email: tutiindahsari@ft.unsri.ac.id

Diterima : 15 Oktober 2022 / Disetujui : 17 November 2022

Abstract

The modification of natural rubber was carried out by grafting banana peel starch modified with acrylic acid into the main chain of natural rubber. The use of acrylic acid modified banana peel starch aims to improve the natural properties of natural rubber such as tensile strength and make it biodegradable. Process optimization is carried out by varying the ratio of starch: latex (1:1; 1:1.5; 1:2; 1:2.5; 1:3), type of initiator Potassium Persulfate (PPS) and Ammonium Persulfate (APS), and reaction temperature (60°C, 70°C, 80°C). Sample characterization was carried out by analysis of FTIR, SEM, and percent grafting. The FTIR results showed the best raw material ratio is 1:1 (PPS initiator) and 1:2 (APS initiator). At the same ratio, it showed that APS works better, and the optimum reaction temperature is at 80°C. The SEM results showed samples with APS initiator produce better morphology with no gaps and cracks on their surface. The calculation of grafting percentage shows that samples with a 1:1 ratio of raw materials have the highest grafting percentage. The results of this study are expected to contribute to the development of rubber-based products.

Keywords: acrylic acid; banana peel starch; grafting; natural rubber

Abstrak

Modifikasi karet alam dilakukan dengan pencangkakan *starch* kulit pisang termodifikasi asam akrilat pada rantai utama karet alam. Penggunaan *starch* kulit pisang termodifikasi asam akrilat bertujuan untuk meningkatkan sifat alamiah karet alam seperti sifat daya tarik dan menjadikan karet alam mudah untuk terurai secara hayati. Optimalisasi proses dilakukan dengan memvariasikan rasio bahan baku *starch*:lateks dengan variasi rasio 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3, jenis inisiator Kalium Persulfate (KPS) dan Ammonium Persulfate (APS), dan temperatur reaksi (60°C, 70°C, 80°C). Karakterisasi sampel dilakukan dengan analisa FTIR, SEM, dan persen pencangkakan. Hasil FTIR rasio bahan baku terbaik adalah rasio 1:1 pada penggunaan inisiator KPS dan 1:2 pada penggunaan inisiator APS. Pada rasio yang sama, inisiator yang bekerja lebih baik yaitu APS dan temperatur reaksi optimum berada pada temperatur 80°C. Hasil SEM menunjukkan sampel dengan inisiator APS menghasilkan morfologi lebih baik karena tidak memiliki gap dan retakan pada permukaannya. Perhitungan persen pencangkakan menunjukkan sampel dengan variasi rasio bahan baku 1:1 memiliki persen pencangkakan yang paling besar. Hasil penelitian ini diharapkan memberikan kontribusi dalam pengembangan produk berbahan dasar karet.

Kata kunci: asam akrilat; karet alam; pati kulit pisang; pencangkakan

PENDAHULUAN

Karet alam memiliki sifat elastisitas, *tensile strength*, *tear strength*, dan daya rekat tinggi (Handayani et al., 2011) sebagai kelebihanannya, namun tidak tahan minyak dan cuaca sebagai kelemahannya (Simpson, 2002; Mark et al., 2013). Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk meningkatkan mutu karet alam yaitu dengan modifikasi karet alam secara fisik dan kimiawi. Salah satu metode yang digunakan untuk modifikasi karet alam adalah pencangkakan (*grafting*). Metode pencangkakan merupakan teknik modifikasi polimer yang dilakukan dengan cara pencangkakan suatu monomer yang terhubung sebagai cabang pada sisi rantai utama sebuah polimer (Koshy et al., 2016).

Modifikasi karet alam dengan metode pencangkakan telah banyak dilakukan. Sari et al. (2015) telah melakukan modifikasi karet alam menggunakan monomer akrilonitril dan stirena. Penelitian tersebut menunjukkan adanya perubahan sifat mekanis dan kimia pada karet alam. Namun monomer vinil yang digunakan pada penelitian ini merupakan turunan minyak bumi yang tidak bersifat *renewable* sehingga perlu dilakukan penelitian senyawa monomer atau polimer alam yang dapat dicangkakan pada karet alam untuk meningkatkan ketahanan terhadap minyak maupun pelarut organik lainnya. Penelitian lain dengan metode pencangkakan dilakukan oleh Syafiq et al. (2019) yang menghasilkan kesimpulan berupa peningkatan sifat mekanik dan termal dari karet alam yang dicangkakan.

Pati (*starch*) merupakan polimer alami yang termasuk pada jenis polisakarida. *Starch* menjadi salah satu polimer alami utama yang dipelajari untuk memproduksi material yang memiliki sifat *biodegradable*. *Starch* dalam beberapa penelitian banyak digunakan sebagai bahan tambahan yang dicampurkan dengan polimer lainnya untuk meningkatkan kualitas dari produk yang dihasilkan, seperti pada penelitian pembuatan *thermoplastic* (Bergel et al., 2020) dan bioplastik (Meite et al., 2021).

Starch dapat diperoleh dari berbagai sumber seperti sel-sel tanaman, biji-bijian, dan umbi-umbian seperti singkong, beras, jagung, pisang. Salah satu sumber *starch* dapat menggunakan pemanfaatan dari kulit pisang. Pisang merupakan salah satu tanaman yang banyak di produksi di Indonesia. Menurut Badan Pusat Statistika (2022), konsumsi pisang mencapai 2,39 juta ton pada tahun 2021. Pada pisang terdapat limbah berupa kulit pisang sebanyak 35% dari buahnya (Rebello, 2013). Kulit pisang mengandung 18,5% *starch* (Setiawati et al., 2013). Penelitian yang juga memanfaatkan kulit pisang sebagai sumber *starch* dilakukan oleh Melani et al. (2019). Pada penelitian tersebut *starch* kulit pisang digunakan sebagai bahan pembuatan bioplastik. Hasil penelitian tersebut menunjukkan produk bioplastik dari *starch* kulit pisang dengan berbagai bahan perekat telah memenuhi nilai SNI biodegradasi bioplastik.

Modifikasi karet alam menggunakan *starch* telah diteliti sebelumnya, seperti yang dilakukan oleh Liu et al. (2008) menunjukkan bahwa modifikasi karet alam menggunakan *starch* dapat meningkatkan sifat-sifat mekanik dengan jumlah optimum *starch*. Sifat-sifat mekanik tersebut seperti *tensile strength*, *elongation at break*, dan *tear strength*. Riyajan dan Keawittarit (2016) dan Chalid et al. (2020) juga menunjukkan bahwa hasil dari modifikasi karet alam memiliki peningkatan pada sifat fisik dan mekaniknya. Menurut Chalid et al. (2020) karet alam termodifikasi *starch* memiliki daya tarik (*tensile strength*) yang lebih baik dibandingkan karet alam biasa.

Sifat karet alam yang nonpolar dan hidrofobik dengan *starch* yang bersifat polar dan hidrofilik, diharapkan produk yang dihasilkan mengarah pada sifat lebih ke polar dan hidrofilik. *Starch* yang akan digunakan pada penelitian ini terlebih dahulu akan dimodifikasi dengan asam akrilat. Dalam penelitiannya Lele dan Niju (2021) telah melakukan modifikasi *starch* dengan pencangkakan monomer asam akrilat. Hasil penelitiannya mendapatkan perbedaan yang cukup besar dalam bobot *starch* yang dicangkakan dan *starch* murni dimana bobot *starch* tercangkakan mengalami

kenaikan. Menurut Witono et al. (2012) kenaikan pada bobot *starch* dikarenakan adanya asam akrilat yang tercangkok pada *starch*.

Inisiator yang digunakan pada penelitian ini terdiri atas dua jenis, yaitu *Kalium persulfat* (KPS) dan *Ammonium persulfat* (APS). Penggunaan inisiator berupa KPS dan APS terhadap modifikasi karet alam telah dilakukan sebelumnya pada penelitian Sondari et al. (2010). Penelitian tersebut melakukan modifikasi karet alam terhadap campuran monomer stiren/metil metakrilat dengan inisiator KPS dan APS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan inisiator dapat memengaruhi efisiensi pencangkokan karet alam.

Penelitian yang akan dilakukan adalah modifikasi karet alam dengan *starch* dari kulit pisang termodifikasi asam akrilat menggunakan metode pencangkokan, sehingga dihasilkan karet alam tercangkok *starch* termodifikasi asam akrilat atau dapat disingkat dengan NR-g-St/AA. Penelitian ini penting dilakukan mengingat pemanfaatan karet alam yang cukup besar seperti untuk bahan baku pembuatan selang, ban, karet *seal*, dan lain-lain. Seiring berjalannya waktu, penggunaan karet alam yang tidak dapat terurai secara hayati ini akan menjadi limbah yang merusak lingkungan. Penelitian ini diharapkan dapat menghasilkan data dan *prototype* produk

karet yang memiliki sifat terbaik dan berkualitas tinggi yang berguna bagi industri produk karet alam di masa mendatang.

BAHAN DAN METODE

Bahan yang digunakan yaitu lateks karet alam yang diperoleh dari CV. Anugerah Bumi Sejahtera, *starch* kulit pisang dan aquadest dari *marketplace*, *Kalium persulfat* (KPS) dan *Ammonium persulfat* (APS) dari PT Dira Sonita, surfaktan non-ionik yaitu *hydrophilic polyethylene oxide* dari CV. Eka Berkah Pratama, dan *acrylate acid pure analysis* dari CV. Kimia ARD. Alat yang digunakan yaitu reaktor gelas ukuran 1,3 l, pentiter asam akrilat dan inisiator, *glass plate*, *hot plate*, tabung N₂ serta peralatan pendukung aliran gas, alat FTIR (*Fourier Transform Infrared spectroscopy* merek Nicolet iS5 *spectrometer* (Thermo Scientific) dengan panjang gelombang 500 and 4000 cm⁻¹, dan alat SEM (*Scanning Electron Microscope*) JEOL JSM 6510 LA.

Penelitian dilakukan dengan studi eksperimen di Laboratorium Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya dan Laboratorium Pusat Penelitian Karet Bogor. Variabel bebas yang digunakan pada penelitian ini adalah rasio bahan baku (lateks), inisiator, dan temperatur reaksi. Matriks penelitian yang dilakukan dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Matriks penelitian variasi rasio bahan baku (*starch*: lateks), jenis inisiator, dan temperatur reaksi

Table 1. Research matrix of raw material ratio variation (*starch*: latex), type of initiator, and reaction temperature

Komponen Component	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
<i>Starch</i> (g)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Lateks (g KKK)	20	30	40	50	60	20	30	40	50	60	20	20
Jenis inisiator	KPS	KPS	KPS	KPS	KPS	APS	APS	APS	APS	APS	KPS	KPS
Temperatur reaksi (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	70	80

Proses penelitian diawali dengan memodifikasi *starch* (Liu et al., 2008) sebagai berikut: *starch* kulit pisang basis kering dibentuk suspensi 6% (b/v) dengan menggunakan *aquadest* dan memanaskan *starch* tersuspensi tersebut pada suhu 80°C selama 30 menit di bawah atmosfer nitrogen. Selanjutnya, sebanyak 6 ml asam akrilat

dicampurkan ke dalam *starch* tergelatinasi diikuti 0,2 gr inisiator yang dilarutkan dengan 4 ml air yang diteteskan sedikit demi sedikit dengan pentiter. Suhu tetap dijaga 80°C dan terus diaduk selama 2 jam sehingga menghasilkan *starch* termodifikasi. Hasil *starch* termodifikasi digunakan pada tahap pencangkokan karet alam.

Tahap pencangkakan karet alam (Riyajan dan Keawittarit, 2016) dilakukan dengan mencampurkan lateks dengan 2,8 ml surfaktan non-ionik, air, dan *starch* termodifikasi. Lalu, campuran tersebut dipanaskan pada temperatur reaksi selama 3 jam di bawah atmosfer nitrogen. Selama proses pencangkakan, inisiator ditetaskan menggunakan pentiter sebanyak 1% berat lateks yang dilarutkan dengan 2% air terhadap berat inisiator. Selanjutnya, campuran dituangkan ke dalam *glass plate* dan didiamkan pada suhu ruang selama 3-4 hari atau hingga sampel kering dan padat. Sampel kemudian dicuci dengan air panas

pada suhu 100°C, pencucian dilakukan secara berulang dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70°C selama 24 jam.

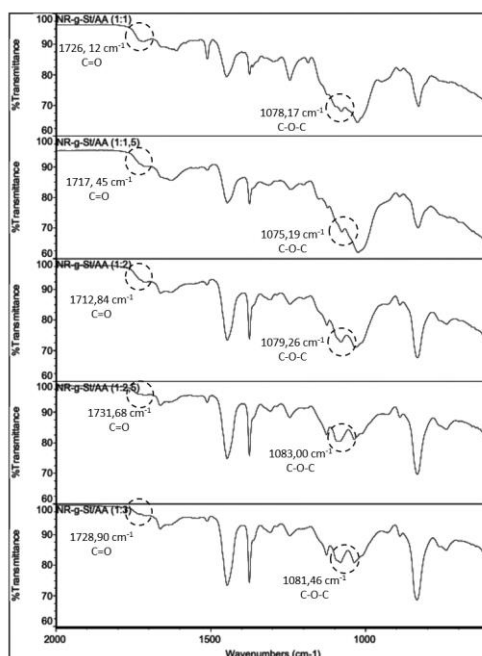
Pengujian karakteristik dilakukan dengan analisa *Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy* untuk mengamati gugus fungsi yang terdapat pada produk, *Scanning Electron Microscope (SEM)* untuk mengamati morfologi produk, dan persen pencangkakan untuk menyatakan seberapa besar St/AA yang tercangkok dalam rantai utama karet alam. Persen pencangkakan (*grafting*) dihitung menggunakan persamaan (Suhartini dan Nuryanthi, 2018):

$$\text{Grafting (\%)} = \frac{(W_g - W_0)}{W_0} \times 100\%$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 menunjukkan hasil uji FTIR pada lateks karet alam (NR) dan NR-g-St/AA. Spektrum FTIR NR mengidentifikasi adanya puncak yang muncul dengan bilangan gelombang yang dimiliki gugus C-H, C=C, CH₃ bend, CH₂ bend, dan C-CH. Spektrum FTIR NR-g-St/AA menunjukkan adanya gugus lain yang muncul yaitu gugus fungsi

eter dari *starch* yang digambarkan oleh puncak pada bilangan gelombang 1078,17 cm⁻¹; 1075,19 cm⁻¹; 1079,26 cm⁻¹; 1083,00 cm⁻¹; 1081,46 cm⁻¹ yang merupakan bilangan gelombang untuk gugus C-O-C. Puncak pada bilangan gelombang 1726,12 cm⁻¹; 1717,45 cm⁻¹; 1712,84 cm⁻¹; 1731,68 cm⁻¹; dan 1728,90 cm⁻¹ teridentifikasi pada hasil spektrum di mana gelombang ini dimiliki oleh gugus C=O dari asam akrilat.

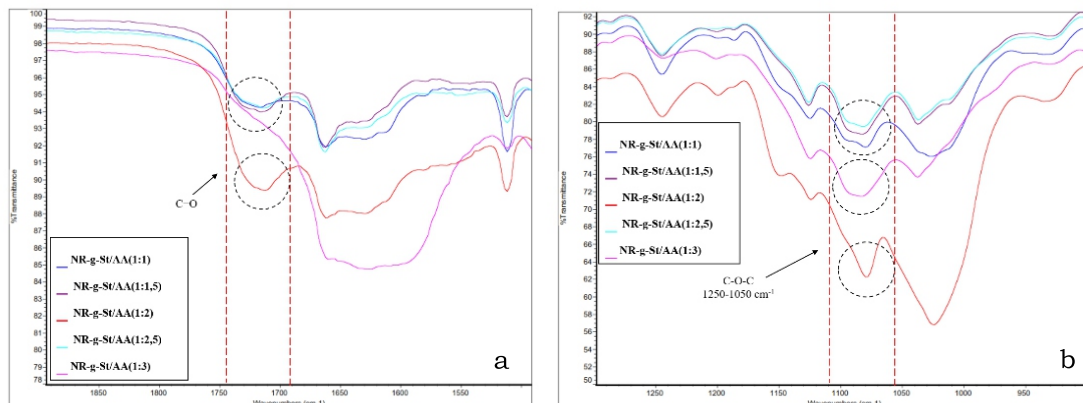


Gambar 1. Spektrum FTIR NR-g-St/AA (1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3)
 Figure 1. FTIR Spectrum of NR-g-St/AA (1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3)

Keberhasilan proses pencangkakan *starch* ke dalam karet alam diidentifikasi dengan adanya bilangan gelombang dari ikatan yang menghubungkan karet alam dengan *starch* termodifikasi, ikatan ini merupakan ikatan eter yang terbentuk jika proses pencangkakan berhasil (Chalid et al., 2018). Munculnya puncak gelombang ini menunjukkan bahwa terbentuknya ikatan eter pada NR-g-St/AA merupakan bukti keberhasilan proses pencangkakan. Riyajan dan Keawittarit (2016) dalam penelitiannya membuktikan bahwa munculnya bilangan gelombang yang mengidentifikasi gugus fungsi dari *starch* termodifikasi juga menunjukkan keberhasilan proses pencangkakan *starch* pada karet alam.

Spektrum FTIR dari ke-5 sampel ditunjukkan pada Gambar 2. Perbedaan yang mencolok terlihat pada puncak gelombang yang mengidentifikasi C=O dimana semakin besar jumlah lateks yang digunakan maka puncak gugus C=O akan terlihat lebih tajam hingga mencapai titik optimumnya. Titik optimum ditentukan dari

sampel yang memiliki puncak gugus C=O paling tajam dari ke lima sampel yang diuji. Puncak tersebut akan kembali melebar atau memiliki intensitas penyerapan yang menurun ketika rasio perbandingan yang digunakan telah melebihi titik optimum tersebut, hal ini terjadi kemungkinan karena asam akrilat yang digunakan pada setiap sampel memiliki jumlah yang sama sehingga pada rasio perbandingan bahan baku yang besar, jumlah gugus C=O pada sampel memiliki populasi yang sangat sedikit dibandingkan dengan gugus fungsi lainnya yang dimiliki *starch* dan karet alam, sehingga vibrasi gugus C=O yang terbaca oleh alat FTIR sangat lemah. Dari spektrum FTIR tersebut dapat dilihat bahwa puncak C=O tertajam dimiliki oleh spektrum FTIR NR-g-St/AA dengan rasio bahan baku 1:2. Intensitas penyerapan FTIR menggambarkan seberapa cocok vibrasi yang diberikan sampel dengan vibrasi natural dari gugus tertentu (Bhuyar et al., 2019). Gugus C=O merupakan gugus yang mengidentifikasi bahwa adanya asam akrilat yang tercangkok pada rantai utama karet.



Gambar 2. Spektrum FTIR NR-g-St/AA dengan variasi rasio bahan baku
Figure 2. FTIR spectrum of NR-g-St/AA samples with variation of raw material ratio

Asam akrilat digunakan sebagai monomer untuk *starch* termodifikasi, jumlah asam akrilat yang digunakan setiap variasi rasio bahan baku *starch*:lateks adalah sama yaitu sebanyak 24% dari berat pati. Sehingga pada sampel 1:1 puncak gugus C=O tidak begitu terlihat karena pada kondisi ini asam akrilat yang ditambahkan tergolong berlebih untuk 20 gr kadar karet kering (KKK), penambahan monomer asam akrilat yang berlebihan memungkinkan

untuk terjadinya homopolimerisasi monomer dimana asam akrilat akan membentuk poliasam akrilat dan menurunkan persen pencangkakan pada rantai utama karet (Puspitasari et al., 2016).

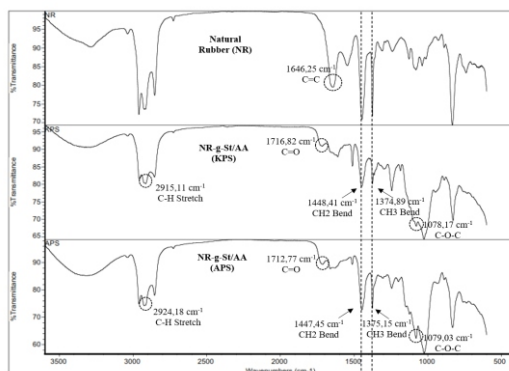
Pada variasi 1:2,5 jumlah lateks yang digunakan berlebih sehingga konsentrasi asam akrilat yang terukur juga ikut menurun karena jumlah asam akrilat yang digunakan pada setiap sampel adalah sama.

Pada variasi sampel 1:3 puncak C=O tidak muncul karena jumlah gugus C=O pada sampel sangat sedikit dibandingkan dengan keberadaan gugus lain yang dimiliki *starch* dan karet sehingga vibrasi gugus C=O tidak terbaca oleh alat FTIR. Hal yang sama terjadi pada puncak bilangan yang menggambarkan gugus C-O-C milik *starch*. Semua spektrum FTIR menampilkan adanya puncak C-O-C yang teridentifikasi yang menandakan bahwa proses pencangkakan berhasil dilakukan.

Perbedaan terletak pada intensitas masing-masing puncak yang dihasilkan. Intensitas penyerapan tertinggi berada pada spektrum FTIR NR-g-St/AA (1:2). Puncak yang dihasilkan pada spektrum FTIR ini jauh lebih tajam dibandingkan yang lain. Dari hal tersebut dapat disimpulkan, variasi rasio bahan baku akan memengaruhi jumlah ikatan yang dimiliki suatu gugus pada bilangan gelombang tertentu. Jumlah ikatan suatu gugus ditandai dengan besar atau kecilnya intensitas penyerapan. Semakin besar rasio yang digunakan maka intensitas penyerapan yang dihasilkan akan semakin besar hingga mencapai titik optimum rasio bahan baku, selanjutnya akan mengalami pelebaran dan penurunan intensitas penyerapan ketika rasio bahan baku yang digunakan melebihi titik

optimum tersebut (Susmanto et al., 2021). Rasio bahan baku terhadap lateks yang optimum berdasarkan hasil spektrum FTIR yaitu pada sampel 1:2.

Pencangkakan *starch* ke karet alam telah dilakukan dengan variasi inisiator. Spektrum FTIR gugus fungsi dari *natural rubber* (NR), NR-g-St/AA (KPS), dan NR-g-St/AA (APS) ditampilkan pada Gambar 3. Spektrum FTIR menunjukkan adanya perubahan puncak pada bilangan gelombang yang mengidentifikasi keberadaan gugus fungsi C=C yang merupakan puncak khusus yang dimiliki karet alam, dimana pada karet alam yang telah termodifikasi tidak ada lagi gugus C=C karena telah terputus dan terikat dengan rantai monomer dan polimer lainnya. Rantai polimer NR akan menjadi rantai utama atau *backbone* tempat dimana gugus-gugus dari *starch* dan asam akrilat tercangkak (Chalid et al., 2020; Meimoun et al., 2021). Gugus fungsi C=C ditunjukkan pada bilangan gelombang 1646,25 cm⁻¹ pada spektrum FTIR NR. Untuk spektrum FTIR NR-g-St/AA (KPS) menunjukkan adanya puncak gelombang baru yang muncul pada bilangan gelombang 1716,82 cm⁻¹ dan 1078,17 cm⁻¹ yang masing-masing mengidentifikasi adanya C=O dan C-O-C.



Gambar 3. Spektrum FTIR NR; NR-g-St/AA (KPS); NR-g-St/AA (APS)
 Figure 3. FTIR Spectrum of NR; NR-g-St/AA (KPS); NR-g-St/AA (APS)

Spektrum FTIR NR-g-St/AA (APS) juga menunjukkan hasil yang sama. Puncak yang mengidentifikasi keberadaan gugus fungsi asam akrilat dan *starch* juga ditemukan pada spektrum FTIR-nya. Gugus fungsi C=O ditemukan pada gelombang 1712,77 cm⁻¹ dan gugus fungsi C-O-C

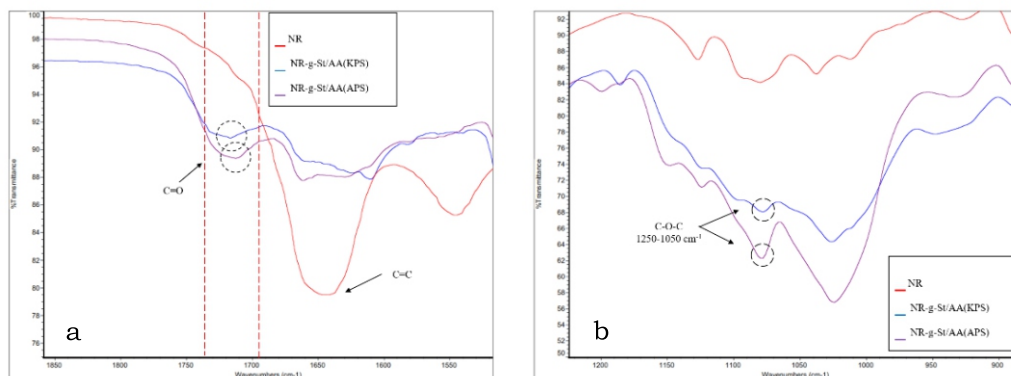
ditemukan pada gelombang 1079,03 cm⁻¹. Hal ini menandakan bahwa proses pencangkakan menggunakan inisiator APS juga berhasil dilakukan. Meskipun spektrum FTIR NR-g-St/AA (KPS) dengan NR-g-St/AA (APS) menunjukkan adanya gugus fungsi yang sama, namun terdapat

sedikit perbedaan pada bilangan gelombang dan intensitasnya. Adanya perubahan pada intensitas dan posisi puncak mengindikasikan adanya interaksi molekular antara gugus fungsi NR dan St/AA yang muncul selama reaksi berlangsung yang disebabkan adanya inisiator (Chalid et al., 2020). Perubahan intensitas terhadap puncak gugus CH_2 dan CH_3 juga terjadi, dimana puncak yang dihasilkan pada NR-g-St/AA (KPS/APS) menunjukkan persen transmisi lebih tinggi dibandingkan NR. Persen transmisi yang rendah pada puncak gelombang tertentu menggambarkan bahwa dalam sampel yang diuji terdapat populasi ikatan yang tinggi dari suatu gugus pada bilangan gelombang tersebut, yang memiliki energi vibrasi yang sesuai dengan cahaya yang datang (Bhuyar et al., 2019).

Gambar 4(a) menunjukkan puncak pada $1716,82 \text{ cm}^{-1}$, $1712,77 \text{ cm}^{-1}$, dan $1646,25 \text{ cm}^{-1}$, yang masing-masing mengindikasikan adanya gugus C=O pada sampel NR-g-St/AA (KPS/APS) dan gugus C=C milik NR. Perubahan yang sangat jelas terlihat antara spektrum NR dan NR-g-St/AA adalah hilangnya puncak gugus C=C dan munculnya puncak gugus C=O pada spektrum FTIR NR-g-St/AA. Hal ini terjadi karena adanya gugus lain yang terikat pada rantai utama karet setelah melewati proses pencangkakan. Gugus ini didapatkan dari monomer asam akrilat yang digunakan. Hilangnya puncak yang mengidentifikasi

adanya C=C pada spektrum FTIR NR-g-St/AA disebabkan karena pada saat reaksi pencangkakan berlangsung, ikatan C=C pada rantai utama karet akan terlepas dan membentuk ikatan cabang dengan rantai-rantai monomer lainnya, sehingga terjadi pergantian ikatan dari C=C menjadi C-C . Pemutusan ikatan C=C diawali dengan adanya spesies radikal bebas dari inisiator yang menyerang ikatan rangkap C=C sehingga ikatan terputus dan menciptakan sisi aktif dari ikatan C-C , ikatan aktif ini bersifat tidak stabil dan kemudian menarik dan mengikat monomer lainnya sehingga terjadi ikatan cabang.

Pergantian ikatan ini melibatkan transfer proton yang mengubah ikatan C-H menjadi ikatan $-\text{CH}_2$. Puncak gugus C=O pada spektrum FTIR NR-g-St/AA juga menunjukkan perbedaan pada posisi bilangan gelombang dan intensitasnya. Hal ini disebabkan oleh interaksi molekular yang terjadi akibat pengaruh dari perbedaan inisiator. Gambar 4(b) menunjukkan adanya gugus C-O-C yang muncul pada bilangan gelombang $1078,17 \text{ cm}^{-1}$ dan $1079,03 \text{ cm}^{-1}$ pada spektrum FTIR NR-g-St/AA. Terdapat perbedaan intensitas yang jelas antara puncak C-O-C pada spektrum FTIR NR-g-St/AA (KPS) dan FTIR NR-g-St/AA (APS), dimana puncak yang dihasilkan oleh NR-g-St/AA (APS) lebih tajam.



Gambar 4. (a) Spektrum FTIR yang menunjukkan puncak untuk gugus fungsi C=O pada sample NR-g-St/AA dengan inisiator KPS dan sample NR-g-St/AA dengan inisiator APS, (b) spektrum FTIR yang menunjukkan puncak untuk gugus fungsi C-O-C pada sample NR-g-St/AA dengan inisiator KPS dan sample NR-g-St/AA dengan inisiator APS

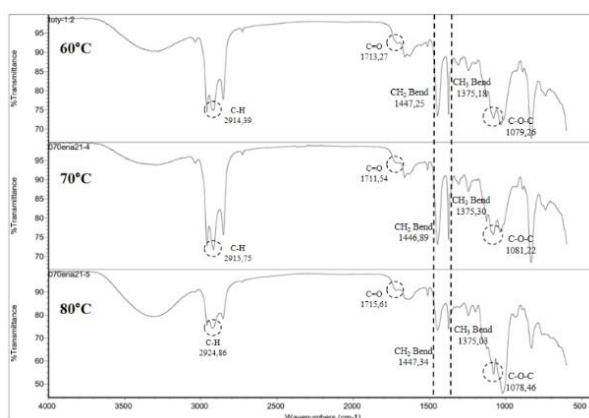
Figure 4. (a) FTIR spectra that shows peak for C=O functional group for NR-g-St/AA (KPS) and NR-g-St/AA (APS) samples, (b). FTIR spectra that shows peak for C-O-C functional group for NR-g-St/AA (KPS) and NR-g-St/AA (APS) samples

Puncak C=O yang dihasilkan pada percobaan menggunakan inisiator APS juga terlihat lebih tajam dibandingkan menggunakan inisiator KPS. Puncak yang tajam atau persen transmisi yang rendah menggambarkan intensitas penyerapan yang tinggi, artinya semakin besar intensitas penyerapan pada suatu bilangan gelombang maka semakin banyak atau besar populasi ikatan gugus tertentu pada bilangan gelombang tersebut. Menurut Rudin et al. (2013) pemilihan inisiator dalam polimerisasi bergantung pada dua faktor, yaitu kelarutan inisiator tersebut di dalam pelarut dan temperatur dekomposisinya. Inisiator diharapkan memiliki kelarutan yang besar terhadap solven dan memiliki temperatur dekomposisi yang sama atau lebih rendah dengan titik didih solven. Semakin tinggi kelarutan inisiator terhadap pelarutnya, semakin efektif inisiator tersebut akan bekerja.

Berdasarkan sifat fisik yang dimiliki oleh APS dan KPS menunjukkan bahwa inisiator APS memiliki kelarutan lebih tinggi dibandingkan KPS, yaitu sebesar 85 g/100 ml H₂O pada 25°C sedangkan KPS sebesar 4,49 g/100 ml H₂O pada 25°C. APS juga memiliki berat molekul yang lebih kecil dibandingkan KPS, yaitu sebesar 228,18 g/mol (PeroxyChem, 2021). Artinya, dengan massa inisiator yang sama, inisiator APS akan menghasilkan jumlah molekul lebih banyak dibandingkan inisiator KPS sehingga inisiator APS akan bereaksi lebih banyak

pada saat inisiasi berlangsung dan menghasilkan interaksi molekular yang berbeda pula. Pada temperatur yang sama, inisiator APS lebih mudah terdekomposisi dibandingkan dengan inisiator KPS. Inisiator akan menciptakan sisi aktif dari rantai karet alam sehingga dapat terjadi reaksi dengan monomer lainnya. Ketika larutan inisiator dipanaskan, maka akan terbentuk radikal bebas yang akan mengawali proses polimerisasi, sehingga *heat capacity* dari masing-masing inisiator akan memengaruhi efektivitas dari inisiator itu sendiri.

Heat capacity dari APS diketahui lebih rendah dibandingkan *heat capacity* dari KPS yaitu sebesar 0,994 cal/g°C sedangkan KPS sebesar 0,996 cal/g°C sehingga inisiator APS lebih mudah untuk membentuk radikal bebas dibandingkan dengan KPS (PeroxyChem, 2021). Dari faktor-faktor di atas dapat disimpulkan bahwa dalam kondisi operasi yang sama inisiator APS akan bekerja lebih baik dengan menciptakan radikal bebas yang lebih cepat dan lebih banyak. Semakin banyak radikal bebas yang terbentuk maka semakin banyak pula monomer yang dapat tercangkok pada rantai utama karet alam, sehingga proses pencangkokan akan menjadi lebih efektif. Oleh karena itu pada gugus-gugus yang tercangkok seperti C=O dan C-O-C dihasilkan puncak yang lebih tajam pada proses pencangkokan menggunakan APS dibandingkan menggunakan KPS.



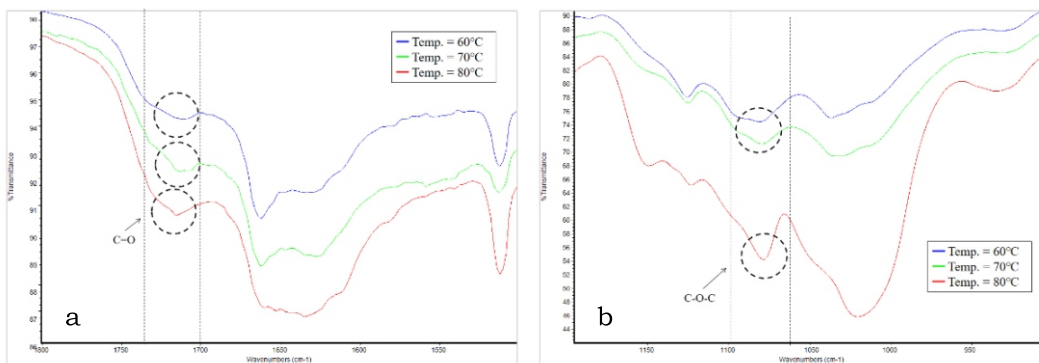
Gambar 5. Spektrum FTIR NR-g-St/AA dengan temperatur reaksi 60°C, 70°C, dan 80°C pada inisiator KPS

Figure 5. FTIR Spectrum with variation of reaction temperature 60°C, 70°C, and 80°C in PPS

Variasi lain yang dilakukan adalah variasi temperatur pada proses pencangkakan *starch* ke karet alam. Variasi temperatur yang digunakan adalah 60°C, 70°C, dan 80°C. Spektrum FTIR yang dilakukan pada ketiga sampel tersebut terlihat pada Gambar 5. Spektrum FTIR tersebut menunjukkan gugus C=O yang dimiliki oleh ketiga sampel dengan nilai intensitas yang semakin menurun seiring dengan penambahan temperatur pencangkakan. Gugus C=O merupakan gugus yang menunjukkan adanya keberadaan asam akrilat pada sampel dan menandakan bahwa proses pencangkakan berhasil dilakukan. Asam akrilat merupakan monomer yang digunakan dalam *starch* termodifikasi. Nilai intensitas yang semakin menurun menandakan bahwa banyaknya populasi ikatan suatu gugus tertentu, salah satunya adalah C=O.

Sama halnya dengan gugus C-O-C yang merupakan gugus yang menunjukkan adanya *starch*.

Berdasarkan spektrum FTIR pada Gambar 6, ketajaman puncak C-O-C semakin menajam seiring dengan kenaikan temperatur, yang artinya pada temperatur 80°C, intensitas transmitansinya adalah yang paling rendah. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur, maka jumlah *starch* yang dicangkok akan semakin banyak. Penurunan nilai transmitansi disebabkan karena kenaikan temperatur akan memengaruhi dekomposisi kedua inisiator sehingga menghasilkan peningkatan jumlah radikal bebas, laju polimerisasi, dan pencangkakan.



Gambar 6. (a) Spektrum FTIR yang menunjukkan puncak untuk gugus fungsi C=O pada sample NR-g-St/AA dengan variasi temperatur reaksi, (b) spektrum FTIR yang menunjukkan puncak untuk gugus fungsi C-O-C pada sample NR-g-St/AA dengan variasi temperatur reaksi

Figure 6. (a) FTIR spectrum that shows peak for functional group C=O for NR-g-St/AA samples with reaction temperature variation, (b) FTIR spectrum that shows peak for functional group C-O-C for NR-g-St/AA samples with reaction temperature variation

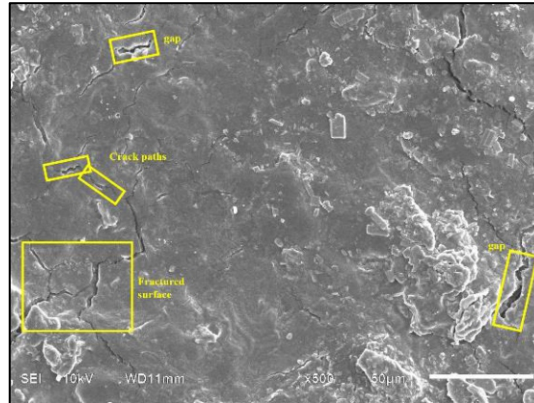
Studi kompatibilitas antara *starch* dan NR dilakukan dengan menggunakan analisa SEM untuk mengamati perilaku morfologi pada permukaan NR-g-St/AA. Dari Gambar 7 dapat dilihat bahwa partikel dari *starch* telah terdispersi secara baik ke dalam matriks NR. Hal ini dibuktikan dengan ukuran partikel-partikel *starch* yang sangat kecil dan hanya sedikit partikel-partikel *starch* yang tampak pada permukaan sampel. Ukuran granula partikel *starch* yang muncul di permukaan yaitu 4,419 nm dan 2,542 nm, ukuran ini

jauh lebih kecil dibandingkan ukuran granula bubuk *starch* yaitu berkisar antara 5-20 nm (Liu et al., 2008). Ukuran granula *starch* yang kecil ini membuktikan bahwa kondisi operasi ($T= 80^{\circ}\text{C}$) pada proses preparasi *starch* termodifikasi merupakan kondisi operasi yang baik.

Semakin kecil ukuran granula *starch*, semakin mudah untuk *starch* tercangkok pada rantai utama karet. Hasil SEM menunjukkan terdapat beberapa gap dan retakan pada permukaan sampel. Gap dan

retakan terjadi karena lemahnya interaksi interfacial antara *starch* dan NR (Chalid et al., 2020; Meimoun et al., 2021). Interaksi interfacial dari dua material ini dapat memengaruhi *mechanical properties* dari komposit NR-g-St/AA (Liu et al., 2008). Meskipun masih terdapat gap dan retakan

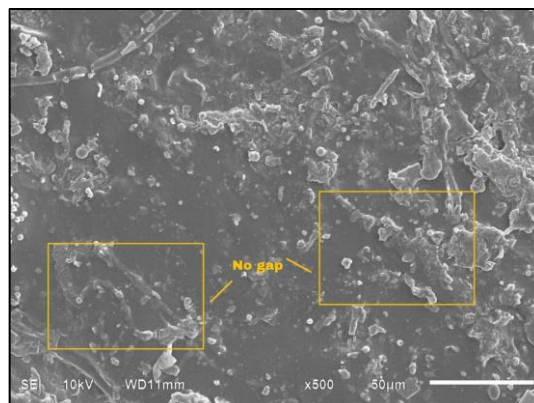
pada permukaan sampel, namun permukaan yang lain yang dihasilkan cukup rata dan membuktikan bahwa proses pencangkokan dan interaksi interfacial dua material telah terjadi dengan cukup baik (Liu et al., 2008; Chalid et al., 2020).



Gambar 7. Hasil analisa SEM NR-g-St/AA (KPS, 60°C, 1:1) perbesaran x500
Figure 7. SEM analysis results NR-g-St/AA (KPS, 60°C, 1:1) with x500 magnification

Gambar 8 menunjukkan bahwa pada variasi APS 1:2 memiliki distribusi *starch* yang merata namun morfologi permukaan cukup bergelombang. Salah satunya bentuk morfologi yang terlihat adalah bentuk granular yang merupakan bentuk dari partikel *starch powder*. Granular yang terbentuk berukuran 2-3 nm, berdasarkan Liu et al. (2008) ukuran tersebut lebih kecil dibandingkan dengan ukuran asli *starch powder* sebelum dicampur maupun diberi perlakuan yaitu sebesar 5-20 nm. Hal ini disebabkan karena adanya proses glatinasi

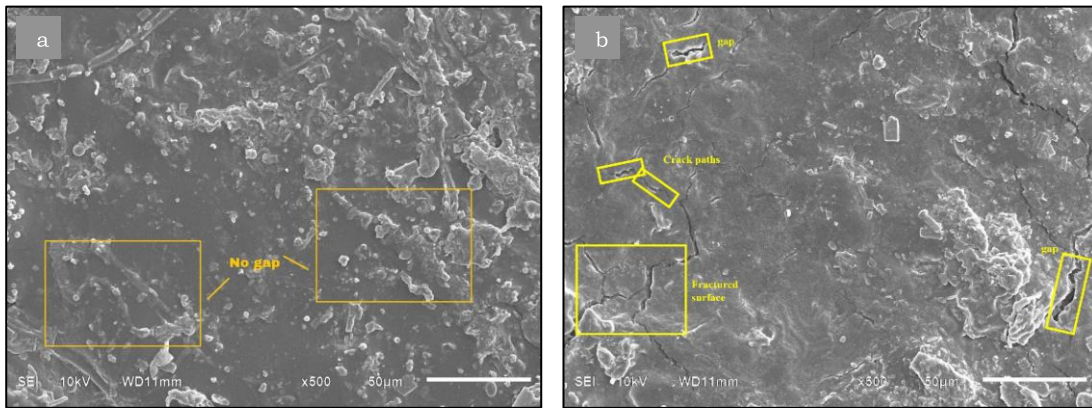
starch yang baik sehingga terjadi pelunakan dan difusi pada *starch* tergelatinasi yang memudahkan *starch* untuk tercangkok pada karet (Liu et al., 2008). Pada sampel tersebut tidak terlihat bentuk retakan pada permukaan. Hal ini menandakan bahwa unsur-unsur pada sampel telah menghasilkan interaksi interfacial yang cukup baik sehingga selanjutnya dapat menghasilkan *mechanical properties* yang lebih baik (Chalid et al., 2020).



Gambar 8. Hasil analisa SEM NR-g-St/AA (APS, 60°C, 1:2) perbesaran x500
Figure 8. SEM analysis results NR-g-St/AA (APS, 60°C, 1:2) with x500 magnification

Penggunaan jenis inisiator yang berbeda menghasilkan morfologi yang berbeda pula. Gambar 9 menunjukkan pada sampel dengan menggunakan inisiator APS, permukaan yang dihasilkan tidak memiliki permukaan yang retak dan gap. Hal ini menandakan bahwa proses pencangkakan yang terjadi pada sampel dengan inisiator

APS lebih baik dibandingkan menggunakan KPS. Modifikasi karet alam dilakukan dengan proses pencangkakan menggunakan inisiator kalium persulfat sebanyak 1% dari berat lateks pada suhu 60°C. Variasi terhadap rasio bahan baku *starch*:lateks dilakukan untuk melihat pengaruhnya terhadap NR-g-St/AA hasil pencangkakan.



Gambar 9. (a) Hasil analisa SEM NR-g-St/AA (APS), (b) Hasil analisa SEM NR-g-St/AA (KPS)
Figure 9. (a) SEM result of NR-g-St/AA (APS), (b) SEM result of NR-g-St/AA (KPS)

Analisa persen pencangkakan dilakukan pada sampel NR-St/AA dengan inisiator KPS dan direaksikan pada temperatur 60°C. Berdasarkan persen pencangkakan yang didapat diketahui bahwa semakin besar jumlah lateks maka semakin sedikit St/AA yang tercangkak. Hal ini terjadi karena pada konsentrasi NR yang relatif tinggi memungkinkan terjadinya kompetisi reaksi antara rekombinasi sesama radikal polimer karet dan reaksi radikal St/AA dengan radikal polimer karet yang cukup besar. Dalam kasus ini, ketika konsentrasi radikal polimer karet jauh lebih banyak dibandingkan radikal St/AA, maka rekombinasi sesama radikal polimer akan

lebih dominan, sehingga rantai polimer kembali menjadi stabil dan susah untuk dicangkak. Akibatnya lebih banyak terbentuk homopolimer (poliisoprena) dari pada pencangkakan (Zainuddin et al., 2001). Persen pencangkakan tertinggi terdapat pada sampel dengan rasio *starch*:lateks 1:1 sebesar 130,27%. Penelitian sebelumnya oleh Zainuddin et al. (2001) tentang modifikasi karet alam juga mendapati nilai persen grafting lebih dari 100%, nilai persen grafting yang melebihi 100% ini terjadi karena adanya penambahan asam akrilat pada setiap sampel sehingga menambah bobot dari sampel tersebut.

Tabel 2. Hasil persen pencangkakan variasi rasio *starch*:lateks (KPS, 60°C)
Table 2. Grafting percent yield of *starch*:latex ratio variation (KPS, 60°C)

No.	Rasio (<i>starch</i> :lateks)	% Pencangkakan
No.	Ratio (<i>starch</i> :latex)	% Grafting
1	1:1	130,27%
2	1:1,5	86,47%
3	1:2	76,80%
4	1:2,5	49,61%
5	1:3	36,55%

KESIMPULAN

Semakin besar rasio bahan baku yang digunakan maka puncak FTIR yang dihasilkan akan semakin tajam sampai mencapai titik optimum, selanjutnya akan mengalami pelebaran ketika rasio bahan baku yang digunakan melebihi titik optimumnya. Rasio bahan baku terbaik yaitu 1:1 pada penggunaan inisiator KPS, dan 1:2 pada penggunaan inisiator APS. Inisiator APS bekerja lebih baik pada kondisi operasi yang telah ditetapkan karena memberikan hasil FTIR dengan intensitas penyerapan gugus fungsi yang lebih tinggi dibandingkan inisator KPS. Inisiator APS juga menghasilkan sampel dengan permukaan tanpa retakan dan gap. Semakin tinggi temperatur pencangkakan maka intensitas penyerapan pada hasil FTIR yang dihasilkan akan semakin besar hingga mencapai titik optimumnya, temperatur yang terlalu tinggi akan menyebabkan kopolimerisasi akan terdekomposisi sehingga dapat berpengaruh untuk menurunkan persen pencangkakan. Temperatur optimum pada penelitian ini adalah 80°C.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami ucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu terutama kepada Universitas Sriwijaya yang telah membiayai penelitian ini melalui Anggaran DIPA Badan Layanan Umum Universitas Sriwijaya No. SP DIPA-023.17.2.677515/2021.

DAFTAR PUSTAKA

- Badan Pusat Statistika. (2022). Statistik Hortikultura 2021. Diakses dari <https://www.bps.go.id/publication/2022/06/08/44e935e8c141bcb37569aed3/statistik-hortikultura-2021.html>
- Bergel, B. F., Leite Araujo, L., dos Santos da Silva, A. L., & Campomanes Santana, R. M. (2020). Effects of silylated starch structure on hydrophobization and mechanical properties of thermoplastic starch foams made from potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 241, 116274. Doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116274.
- Bhuyar, P., Tamizi, N. A., Rahim, M. H., Maniam, G. P., & Govindan, N. (2019). Effect of ultraviolet light on the degradation of low-density and high-density polyethylene characterized by the weight loss and FTIR. *Maejo International Journal of Energy and Environmental Communication*, 1(2): 26 - 31. Doi: 10.54279/mijeec.v1i2.244915.
- Chalid, M., Husnil, Y. A., Puspitasari, S., & Cifriadi, A. (2020). Experimental and modelling study of the effect of adding starch-modified natural rubber hybrid to the vulcanization of sorghum fibers-filled natural rubber. *Polymers*, 12(12): 3017. Doi: 10.3390/polym12123017
- Chalid, M., Putranto, B. D., Aliando, M. A. Y., Desfrandanta, J., & Agita, A. (2018). Study on grafting of starch on natural rubber latex via GDEP method. *Proceeding of the 4th International Symposium on Applied Chemistry, ISAC 2018 (AIP Conference Proceedings Vol. 2024)*. American Institute of Physics Inc. Doi: 10.1063/1.5064352.
- Handayani, H., Faturrohman, M. I., & Kuncoro, I. (2011). Karakteristik sifat fisik dan ketahanan terhadap minyak dari karet alam epoksi. *Jurnal Penelitian Karet*, 29(1): 49-62. Doi: 10.22302/ppk.jpk.v29i1.111.

- Koshy, T. M., Gowda D. V., Tom, S., Karunakar, G., Srivastava, A., & Moin, A. (2016). Polymer grafting. *American Journal of Pharmatech Research*, 6(2): 1-14.
- Lele, V., & Niju, H. (2021). Graft copolymerisation of acrylic acid onto starch and a study of its grafting parameters. *Journal of Scientific Research*, 65(2): 157-160. Doi: 10.37398/JSR.2021.650230.
- Liu, C., Shao, Y., & Jia, D. (2008). Chemically modified starch reinforced natural rubber composites. *Polymer*, 49(8): 2176-2181. Doi: 10.1016/j.polymer.2008.03.005.
- Mark, J. E., Erman, B., & Roland, C. M. (2013). *The Science and Technology of Rubber Fourth Edition*. Boston: Academic Press
- Meimoun, J., Wiatz, V., Loup, R. S., Parcq, J., Favrelle, A., Bonnet, F., & Zinck, P. (2021). Modification of starch by graft copolymerization. Diakses dari <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01779872>.
- Méité, N., Konan, L. K., Tognonvi, M. T., Doubi, B. I. H. G., Gomina, M., & Oyetola, S. (2021). Properties of hydric and biodegradability of cassava starch-based bioplastics reinforced with thermally modified kaolin. *Carbohydrate Polymers*, 254: 117322. Doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117322.
- Melani, A., Putri, D., & Robiah (2019). Bioplastik dari pati kulit pisang raja dengan berbagai bahan perekat. *Jurnal Distilasi*, 4(2): 1-7.
- PeroxyChem. 2021. Persulfates Technical Informations. Diakses dari <https://www.peroxychem.com/products/persulfates/persulfates-technicalinformation>
- Puspitasari, S., Budianto, E., & Maspanger, D. (2016). Pengaruh rasio karet alam terdeproteinisasi dengan monomer vinil terhadap karakteristik karet alam termoplastik. *Jurnal Penelitian Karet*, 3(1): 1-10.
- Rebello, L. P. G., Ramos, A. M., Pertuzatti, P. B., Barcia, M. T., Castillo-Muñoz, N., & Hermosin-Gutiérrez, I. (2013). Flour of banana (*Musa AAA*) peel as a source of antioxidant phenolic compounds. *Food Research International*, 55: 397-403. Doi: 10.1016/j.foodres.2013.11.039.
- Riyajan, S. A., & Keawittarit, P. (2016). A novel natural rubber-graft-cassava starch foam for oil/gasohol absorption. *Polym. Int.*, 65: 491-502. Doi: 10.1002/pi.5062.
- Rudin, A. (2013). *The Elements of Polymer Science and Engineering*. Elsevier.
- Sari, T. I., Saputra, A. H., Bismo, S., Maspanger, D. R., & Cifriadi, A. (2015). The effect of styrene monomer in the graft copolymerization of acrylonitrile onto deproteinized natural rubber. *International Journal of Technology*, 6(7): 1164-1173. Doi: 10.14716/ijtech.v6i7.1266.
- Setiawati, D. R., Sinaga, A. R., & Dewi, T. K. (2013). Proses pembuatan bioetanol dari kulit pisang kepok. *Jurnal Teknik Kimia*, 19(1): 9-15.
- Simpson, R. B. (2002). *Rubber Basics (1st Ed ed.)*. Rapra Technology Limited.
- Sondari, D., Haryono, A., Ghozali, M., Randy, A., Suhardjo, K. A., Ariyadi, B., & Surasno, S. (2010). Pembuatan elastomer termoplastik menggunakan inisiator potassium persulfate dan ammonium peroxydisulfate. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 12(1): 41-45.

- Suhartini, M., & Nuryanthi, N. (2018). Sintesis selulosa-g-asam akrilat-stiren sebagai adsorben ion logam. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 18(3): 1 0 1 - 1 0 8 . D o i : 10.17146/jsmi.2017.18.3.4113
- Susmanto, P., Sari, T. I., Dahlan, M. H., Statiska, I. & Syifa, S. A. A. (2021). Grafting monomer stirena pada karet alam lateks dengan variasi rasio kopolimerisasi dan temperatur. *Jurnal Dinamika Penelitian Industri*, 32(1): 55-66.
- Syafiq, M. A., Ihsan, M., Prisilia, A., Nugraha, B. P., & Sari, T. I. (2019). Modifikasi karet alam dengan monomer stirena sebagai bahan intermediet pada aplikasi produk karet. *Prosiding Seminar Nasional Applicable Innovation of Engineering and Science Research (AVoER)* (pp. 58-66).
- Witono, J., Noordergraaf, I., Heeres, H., & Janssen, L. (2012). Graft copolymerization of acrylic acid to cassava starch—Evaluation of the influences of process parameters by an experimental design method. *Carbohydrate Polymers*, 90(4): 1522-1 5 2 9 . D o i : 10.1016/j.carbpol.2012.07.024.
- Zainuddin, Sudradjat, A., & Razzak, M. T. (2001). Modifikasi karet alam vulkanisasi radiasi menjadi polimer hidrogel dengan teknik radiasi. 2(2): 1 - 6 . D i a k s e s d a r i <https://media.neliti.com/media/publications/272932-modifikasi-karet-alam-vulkanisasi-radiasi-84fc6245.pdf>