

KARAKTERISASI KOPOLIMERISASI RADIASI PATI DAN ASAM AKRILAT SEBAGAI BAHAN PELAPIS PUPUK

Gatot Trimulyadi Rekso¹ dan Aloma Karo Karo²

¹Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi (PATIR) - BATAN
Jl. Lebak bulus raya, PO Box 7002 JKSL, Jakarta 12070

²Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan 15314
e-mail : gatot2811@yahoo.com

Diterima: 28 Maret 2013

Diperbaiki: 03 September 2013

Disetujui: 18 September 2013

ABSTRAK

KARAKTERISASI KOPOLIMERISASI RADIASI PATI DAN ASAM AKRILAT SEBAGAI BAHAN PELAPIS PUPUK. Dalam upaya menaikkan nilai tambah dari polimer alam, telah dilakukan modifikasi pati yang ditambahkan oligo kitosan (2%) menggunakan reaksi kopolimerisasi iradiasi dengan monomer asam akrilat. Bahan ini selanjutnya digunakan sebagai bahan pelapis pupuk NPK yang bersifat dapat menyimpan air dan lepas lambat. Pati dengan konsentrasi 5% (b/v) yang ditambahkan oligo kitosan dibuat gelatin dengan pemanasan pada suhu 80 °C, kemudian direaksikan dengan asam akrilat dengan variasi konsentrasi 1%, 2%, 3% dan 4% (v/v) pada suhu 50 °C. Sampel selanjutnya diiradiasi dengan variasi dosis 10 kGy, 15 kGy dan 20 kGy dengan sinar gamma yang berasal dari Co-60. Hasil evaluasi menunjukkan bahwa pati-oligo kitosan yang dikopolimerisasi dengan asam akrilat dapat digunakan sebagai bahan pelapis pupuk NPK yang dapat menyimpan air. Diperoleh nilai *swelling* 520% sampai 700% tergantung dari konsentrasi monomer asam akrilat yang digunakan. Kondisi terbaik diperoleh untuk pati kopolimerisasi asam akrilat dengan dosis iradiasi 15 kGy dan konsentrasi asam akrilat 3%.

Kata kunci: Kopolimerisasi radiasi, Pati, Asam akrilat, Bahan pelapis pupuk

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF STARCH-ACRILIC ACIDS RADIATION COPOLYMERIZATION FOR COATING OF FERTILIZER. In the purpose to increase the added value of natural polymer, modification of cassava starch plus oligo chitosan (2%) has been carried out by copolymerization radiation with monomer of acrylic acid. This material will be used as a coating material for NPK fertilizer that can store and release water slowly. Cassava starch with concentration of 5% (w/v) added by oligo chitosan was heated at temperature 80 °C to get gelatin form than reacted at 50 °C with acrylic acid monomer at varied concentration of 1%, 2%, 3%, and 4%. The sample then irradiated by gamma ray from Co-60 with the irradiation doses of 10 kGy, 15 kGy and 20 kGy. The results shows that cassava starch-oligo chitosan copolymerized with acrylic acid can be used as coating materials for NPK fertilizer which can store water. The product can absorb a large amount of water of 500% to 700% times to their weight depending on the concentration of acrylic acid monomer used. The best conditions of copolymerization of cassava starch with acrylic acid were irradiation dose of 15 kGy with 3% concentration of acrylic acid.

Keywords: Radiation copolymerization, Starch, Acrylic acid, Fertilizer coating materials

PENDAHULUAN

Salah satu upaya meningkatkan efektivitas dan efisiensi pemupukan adalah dengan memodifikasi pupuk menjadi pupuk yang bersifat menyimpan air dan lepas

lambat/ *slow release fertilizer* (SRF) dengan bahan dasar yang mendukung dan ramah lingkungan. Masalah utama penggunaan pupuk kimia seperti NPK pada lahan

pertanian adalah efisiensi yang rendah karena kelarutannya yang tinggi dan hilang akibat larut terbawa oleh air, penguapan dan proses denitrifikasi terhadap pupuk itu sendiri [1,2]. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk mendapatkan pelapis pupuk NPK yang dapat menyimpan air dan bersifat lepas lambat.

Pati adalah salah satu bahan penyusun yang paling banyak terdapat di alam yang merupakan karbohidrat pada tanaman. Di alam sebagian besar pati terdapat pada umbi seperti ubi kayu, ubi jalar, kentang atau dalam biji seperti pada jagung, padi dan gandum atau pada batang seperti sagu. Ditinjau dari komponen utamanya pati terdiri dari dua komponen, yaitu amilosa berkisar 15 % sampai 30 % dan amilopektin sekitar 70 % sampai 85% [3].

Secara umum pati dapat dibagi menjadi dua kelompok, kelompok pertama adalah pati alami yang belum mengalami modifikasi (*native starch*), yaitu pati yang diperoleh dari pemisahan sari pati yang terdapat pada tanaman baik yang dari umbi, biji maupun batang. Kelompok kedua, yaitu pati yang telah termodifikasi (*modified starch*), yaitu pati yang diberi perlakuan tertentu dengan tujuan untuk memperbaiki atau merubah sifat sebelumnya [4]. Perlakuan ini dapat mencakup modifikasi secara fisika dengan penggunaan panas, kimia atau radiasi. Kopolimer pati dengan asam akrilat dikenal dapat berfungsi sebagai penyerap air yang dapat berfungsi sebagai menjaga kelembaban tanah dan juga pengendalian pelepasan unsur unsur pada pupuk.

Disisi lain, penggunaan oligo-kitosan dibidang pertanian sudah dikenal sebagai bahan penginduksi pertumbuhan dan *anti bacteria* serta mampu mengendalikan kecepatan pelepasan unsur-unsur *nutrient* pupuk yang mudah hilang [5,6]. Pati yang dikopolimerisasi dengan asam akrilat dan ditambahkan oligo kitosan, memberikan bahan pelapis yang memiliki 3 fungsi yaitu sebagai *penyimpan air*, lepas lambat dan penginduksi pertumbuhan tanaman [7,8].

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi pati yang ditambahkan oligo kitosan dengan teknik iradiasi, yaitu dengan cara mengkopolimerisasikan dengan monomer asam akrilat. Penggunaan teknik iradiasi sinar gamma ditujukan untuk mendapatkan hasil kopolimerisasi antara pati dan asam akrilat yang homogen dan mempunyai sifat fisik yang kuat dengan tidak mengurangi gugus aktif pada pati dan asam akrilat.

BAHAN DAN METODE

Ekstraksi Pati dari Ubi Kayu

Ubi kayu yang telah dikupas dan dibersihkan diparut kemudian ditambahkan air dan diperas dan disaring. Filtrat hasil saringan dibiarkan

selama 24 jam agar patinya mengendap. Hasil pengendapan selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C. Pati yang dihasilkan kemudian digerus dan diayak hingga diperoleh hasil akhir yang diinginkan.

Pembuatan Kopolimer Pati-Asam Akrilat yang Ditambahkan Oligo kitosan

Tahap pertama dilakukan gelatinasi dari pati dengan cara 10 gram pati dicampurkan dengan 190 g *aquadest* dan diaduk hingga homogen. Tambahkan 5 mL larutan oligo kitosan (2%). Larutan pati tersebut dipanaskan sampai suhu 80 °C dan menjadi gelatin. Selanjutnya tahap kedua pada pati yang telah menjadi gelatin ditambahkan larutan monomer asam akrilat sebanyak 10 mL dengan variasi konsentrasi 0%, 1%, 3%, 5% dan 7 % (v/v) sambil diaduk pada suhu 50 °C. Campuran pati dan asam akrilat dengan berbagai konsentrasi ini kemudian diiradiasi dengan sinar gamma yang berasal dari Co-60 dengan variasi dosis 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy.

Pengujian Fraksi Gel

Film pati-oligo kitosan-asam akrilat dengan berat tertentu hasil iradiasi dimasukkan dan dibungkus dalam saringan ukuran 300 *mesh*. Film terbungkus selanjutnya direndam dalam air suling pada suhu kamar sambil digoyang dalam *shaker incubator* Kottermann selama 7 hari. Gel yang tersisa dalam saringan dikeringkan dalam oven hingga tercapai berat konstan (W_1). Selanjutnya fraksi gel dihitung dengan Persamaan (1) berikut [9]:

$$\text{Fraksi gel} = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100 \% \dots \dots (1)$$

dimana :

W_0 = Berat gel awal

W_1 = Berat gel kering

Pengujian Air yang Terserap (*Swelling Degree*)

Film pati-oligo kitosan-asam akrilat hasil iradiasi direndam dalam air suling pada suhu kamar dengan waktu perendaman hingga 120 jam dan penimbangan berat gel basah (W_0) dilakukan pada selang waktu tertentu. Sebelum penimbangan dilakukan, air pada permukaan gel dikeringkan dengan kertas saring. Akhirnya, gel dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C hingga dicapai berat konstan (berat kering, W_1). Selanjutnya air yang terserap gel dihitung berdasarkan Persamaan berikut:

$$\text{Air yang terserap} = [(W_0 - W_1) / W_1] \times 100 \% \dots (2)$$

dimana :

W_0 = Berat gel basah (g)

W_1 = Berat gel kering (g)

Pengukuran Tegangan Putus (*Tensile Strength*)

Pengujian karakter fisik yang penting dari gel pati-kitosan-asam akrilat baik hasil iradiasi maupun kontrol adalah tegangan putus. Pengujian dilakukan berdasarkan metode yang tertera dalam ASTM yaitu menggunakan alat *Instron tester* model R-1 buatan Toyoseki, Jepang dengan kecepatan 30 mm/menit pada suhu ruangan. Tegangan putus gel dihitung berdasarkan Persamaan (3) berikut ;

$$\text{Tegangan putus} = F/A \dots\dots\dots (3)$$

dimana :

F = Beban dari alat hingga bahan putus (Kg)

A = Luas penampang bahan (cm²)

Karakterisasi Gugus Fungsi

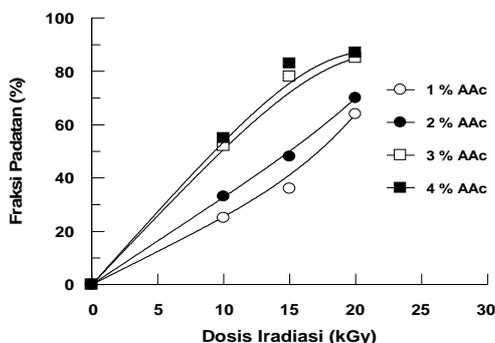
Karakterisasi dilakukan dengan spektrometer *Fourier Transform-Infra Red (FTIR) Shimadzu Prestige*. Gel hasil iradiasi dikeringkan dalam oven pada suhu 80 °C, kemudian digerus dengan serbuk halus kalium bromida yang kering dan diperiksa spektrumnya pada bilangan gelombang 4000-650 cm⁻¹.

Karakterisasi Sifat Termal

Sifat termal pati hasil kopolimerisasi ditentukan dari kurva termogravimetri hasil pengukuran dengan *Simultaneous Thermal Analyzer (STA) Setaram TAG 24*. Bahan dipanaskan dari suhu ruang hingga 750 °C dengan kecepatan pemanasan 25 °C per menit.

Uji Pelapisan Pada NPK

Cairan kental setelah radiasi dicoba dilapiskan pada butiran pupuk NPK dan hasilnya diamati secara visual.



Gambar 1. Hubungan antara dosis iradiasi dan fraksi padatan pada berbagai konsentrasi asam akrilat (Aac)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi Pati dari Ubi Kayu

Pati tapioka yang dihasilkan berbentuk padat dan berwarna putih. Dari 2 kg ubi kayu diperoleh pati sebanyak 215 g atau sekitar 10 %.

Fraksi Gel

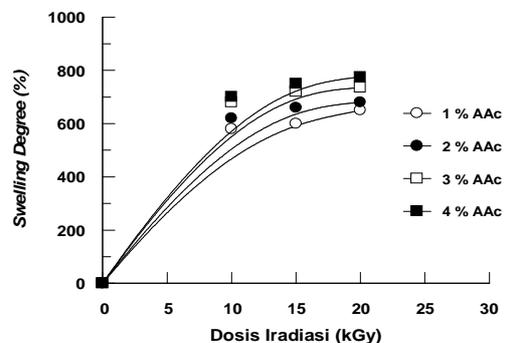
Grafik hasil analisis fraksi gel (fraksi padatan) dengan menggunakan metode ekstraksi *soxlet* terhadap film pati pada berbagai dosis iradiasi dan fraksi padatan pada berbagai konsentrasi Asam Akrilat (Aac) dapat dilihat pada Gambar 1.

Kopolimerisasi asam akrilat pada pati menunjukkan persen fraksi padatan yang meningkat dengan bertambahnya konsentrasi asam akrilat. Hal ini dapat dijelaskan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi monomer asam akrilat, difusi monomer ke dalam matriks pati akan meningkat. Kemungkinan tumbukan antara molekul monomer asam akrilat dengan radikal pati yang terbentuk akan meningkat pula. Akan tetapi pada konsentrasi 3 % ke 4 % kenaikan fraksi padatan rendah. Hal ini karena homopolimer yang terbentuk lebih tinggi sehingga menyebabkan hambatan difusi monomer ke dalam matriks pati [10].

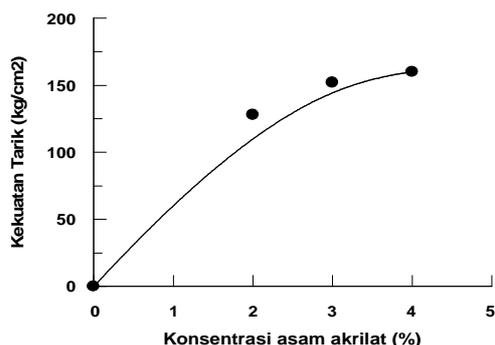
Pada Gambar 1 terlihat pula bahwa dengan meningkatnya dosis iradiasi fraksi padatan juga meningkat pula. Hal ini dikarenakan dengan meningkatnya dosis radiasi maka jumlah radikal bebas yang terbentuk bertambah besar [11], sehingga reaksi antara pati dan asam akrilat juga akan meningkat.

Uji Swelling Kopolimer Pati-Asam Akrilat

Swelling (penggembungan) dari suatu bahan menunjukkan kemampuannya dalam menyerap air. Gambar 2 menyajikan hubungan antara dosis iradiasi dan *swelling degree* pada berbagai konsentrasi asam akrilat (Aac). Terlihat bahwa dengan bertambah besarnya dosis iradiasi, *swelling degree* meningkat.



Gambar 2. Hubungan antara dosis iradiasi dan *swelling degree* pada berbagai konsentrasi asam akrilat (Aac)



Gambar 3. Hubungan antara konsentrasi asam akrilat dengan kuat tarik

Demikian pula peningkatan konsentrasi asam akrilat mengakibatkan terjadinya peningkatan *swelling degree*.

Keberadaan gugus hidrofil dalam suatu bahan mengakibatkan bahan tersebut mudah berinteraksi dengan air [12]. Pati memiliki gugus hidroksi sehingga memiliki kemampuan berinteraksi dan menyerap air. Bertambahnya konsentrasi asam akrilat meningkatkan nilai *swelling degree*. Hal ini dikarenakan dengan adanya gugus fungsi karboksil yang berasal dari asam akrilat maka kepolaran dan kemampuan bahan berinteraksi dengan air akan meningkat [11]. Untuk pengaruh dosis iradiasi terhadap penyerapan air, terlihat bahwa setelah dosis iradiasi 15 kGy peningkatan nilai *swelling degree* rendah sekali. Hal ini menunjukkan bahwa sifat hidrofilitas bahan

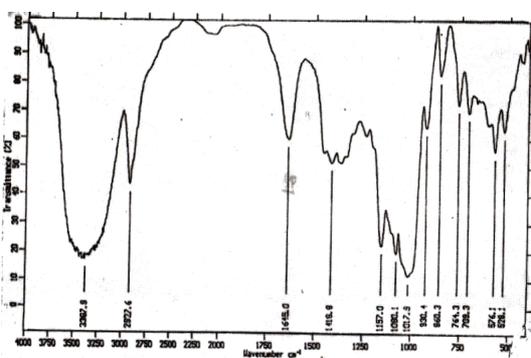
lebih dominan dibanding dengan pengikatan silang. Hasil ini menunjukkan dosis iradiasi 15 kGy merupakan dosis yang terbaik untuk kopolimerisasi pati dan asam akrilat.

Kekuatan Tarik

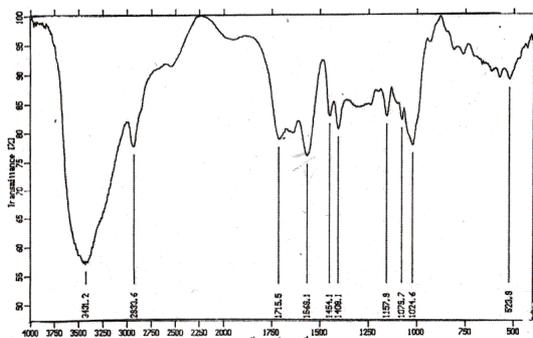
Grafik hasil analisis kuat tarik dengan menggunakan alat *tensile strength* terhadap pati pada berbagai konsentrasi asam akrilat dengan dosis iradiasi 15 kGy dapat dilihat pada Gambar 3. Tegangan putus merupakan salah satu parameter yang penting pada karakteristik polimer yang menunjukkan kekuatan tariknya (tegangan putus). Dengan nilai tegangan putus yang tinggi, lapisan dapat melindungi butiran pupuk sehingga tidak mudah hancur [13]. Gambar 3 menyajikan pengaruh konsentrasi asam akrilat terhadap tegangan putus kopolimer pati-asam akrilat. Terlihat bahwa dengan naiknya konsentrasi asam akrilat hingga 4 %, tegangan putus meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa hingga konsentrasi 4 % terjadi reaksi ikatan silang optimum. Namun demikian pada konsentrasi antara 3 % dan 4 % nilai tegangan putus hanya naik sedikit yang menunjukkan pembentukan ikatan silang antara pati dan asam akrilat sudah optimal.

Karakterisasi Gugus Fungsi

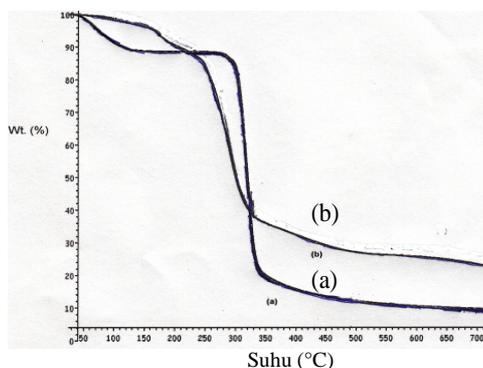
Untuk mengetahui telah terjadinya kopolimerisasi pada pati dan asam akrilat dilakukan analisis serapan gelombang infra merah pada sampel pati dan pati yang dikopolimerisasi dengan 3,0% asam akrilat dan diiradiasi dengan dosis 15 kGy. Gambar 4 dan Gambar 5 menampilkan spektrum FT-IR dari kedua sampel. Spektrum pada Gambar 5 menampilkan ciri khas telah terjadinya kopolimerisasi pati dan asam akrilat, yaitu ditunjukkan oleh perubahan nilai absorbansi gugus fungsi karbonil [14,15] pada bilangan gelombang 1665 cm⁻¹ akibat penambahan monomer asam akrilat.



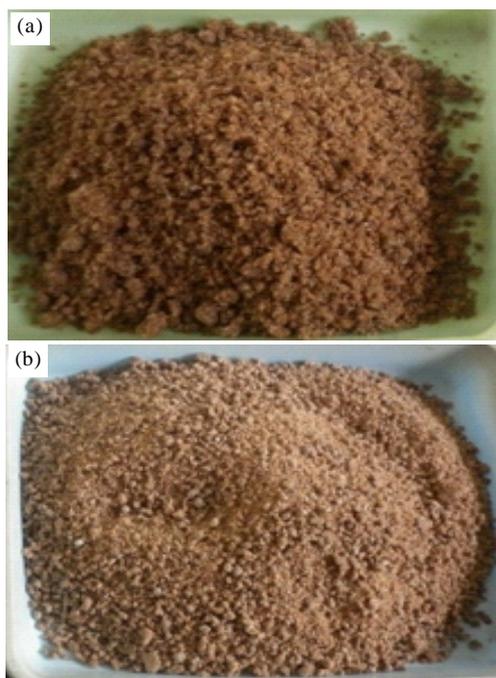
Gambar 4. Spektrum FT-IR pati



Gambar 5. Spektrum FT-IR pati yang telah yang dikopolimerisasi dengan 3,0 % monomer asam akrilat



Gambar 6. Termogram TGA (a). pati dan (b). pati yang dikopolimerisasi dengan asam akrilat



Gambar 7. (a). NPK dan (b). NPK yang dilapisi pati dengan kopolimer asam akrilat

Sifat Termal

Hasil pengukuran TGA dari pati dan pati yang dikopolimerisasi dengan asam akrilat (3,0 %) ditunjukkan pada Gambar 6. Termogram menunjukkan bahwa untuk pati hanya ada satu tahapan kehilangan berat, yaitu pada suhu sekitar 320 °C dan pada akhir proses tersisa 10 %. Sedangkan pada pati yang dikopolimerisasi dengan 3 % asam akrilat terjadi dua tahapan, pertama sekitar suhu 150 °C dan yang kedua pada suhu 250 °C. Tahap pertama terjadi diakibatkan pelepasan air dari bahan yang telah dikopolimerisasi [16,17] dan tahap kedua terjadi penguraian bahan tersebut dan pada akhir proses sisa bahan lebih besar, yaitu sekitar 25 %. Hasil ini menunjukkan bahwa pati yang telah dikopolimerisasi lebih stabil terhadap pengaruh perubahan suhu.

Uji Pelapisan pada Pupuk NPK

Uji pelapisan dilakukan pada pupuk NPK mempergunakan formulasi yang optimal, yaitu pati-oligo kitosan yang dikopolimerisasi dengan asam akrilat 3 % (v/v). Hasil pengamatan secara visual memperlihatkan hasil pelapisan yang rata, formulasi dapat dilapiskan ke pupuk NPK dengan menggunakan proses *dipping*.

Gambar 7(a) menunjukkan NPK yang tidak dilapisi, pada suhu ruang permukaannya lembab karena pupuk NPK bersifat higroskopis. Sedangkan pada Gambar 7(b), pupuk NPK yang dilapisi dengan pati kopolimer asam akrilat permukaannya kering (tidak lembab) karena telah terlindungi dari udara luar oleh bahan pelapis pati kopolimer.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa,

1. Kopolimerisasi asam akrilat pada pati menghasilkan persen fraksi padatan yang meningkat dengan bertambahnya konsentrasi asam akrilat dan dosis iradiasi.
2. Dosis iradiasi yang terbaik adalah 15 kGy dengan konsentrasi asam akrilat 3,0%.
3. Pati yang dikopolimerisasi dengan asam akrilat dapat digunakan sebagai bahan pelapis pupuk NPK yang dapat menyimpan (menyerap) air.
4. Nilai penyerapannya pada dosis iradiasi 15 kGy sebesar 680 % pada konsentrasi asam akrilat 3 % dan 520 % pada konsentrasi 1%.
5. Terjadinya kopolimerisasi pati –asam akrilat dapat dilihat dari makin luasnya daerah serapan gugus karbonil pada spektrum FTIR terjadi perubahan pada termogram TGA nya.

DAFTAR ACUAN

- [1]. B. ZHOU, *Journal of the Chemical Fertilizer Industry*, **30** (2003) 55-56.
- [2]. X.S. HE, F.D. ZHANG, *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, **11** (2005) 334-339
- [3]. D. SARAYDIN, E. KARADAG, Y. ISIKVER, N. SAHINEF, O. GUVEN, , *J. Macromol. Sci. A Pure Appl. Chem.*, **A41** (2004) 419-431
- [4]. J. ZHANG, Q. WANG, A. WANG, , *Carbohydrate Polymers*, **68** (2007) 367-374.
- [5]. GUOZHONG WU, DEWULONG, SHUIPING CHEN and SIDE YAO, *Carbohydrate Polymer*, **60** (2005) 61-65
- [6]. P. CHEN, W. ZHANG, W. LUO and Y. FANG, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93** (2004) 1748-1755
- [7]. L. V. ABAD, L. S. RELLEVE, C. T. ARANILLA, A. M. DELA ROSA, *Radiation Physics and Chemistry*, **68** (2003) 901-908.
- [8]. Z. MAOLIN, H. HONGFEI, F. YOSHII and K. MAKUUCHI, *Radiation Physics and Chemistry*, **57** (2000) 459-464.
- [9]. J. M. ROSIAK, P. ULANSKI, L. A. PAJEWSKI, F. YOSHII and K. MAKUUCHI, *Radiation Physics and Chemistry*, **46** (1995) 161-168.
- [10]. J. M. ROSIAK and P. ULANSKI, *Radiation Physics and Chemistry*, **55** (1999) 139-151.
- [11]. K. R. PARK and Y. C. NHO, *Radiation Physics and Chemistry*, **67** (2003) 361-365.
- [12]. F.L. ZHAN, M. Z. LIU, M.Y. GUO and L. WU, *Journal of Applied Polymer Science*, **92** (2004) 3417-3421.
- [13]. A. BHATTACHARYA, *Progress in Polymer Science*, **25** (2000) 371-401.
- [14]. J. M. ROSIAK and F. YOSHII, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B151** (1999) 56-64.

- [15]. O. Z. HIGA, S. O. ROGERO, L. D. B. MACHADO, M. B. MATHOR and A. B. LUGAO, *Radiation Physics and Chemistry*, **55** (1999) 705-707.
- [16]. N. NAGASAWA, T. YAGI, T. KUME, F. YOSHII, , *Carbohydrate Polymers*, **58** (2004) 109-113.
- [17]. N.C. DAFADER, M.E. HAQUE, F. AKHTAR and M.U. AHMAD, *Radiat. Phys. Chem.*, **75** (2006) 168-172.