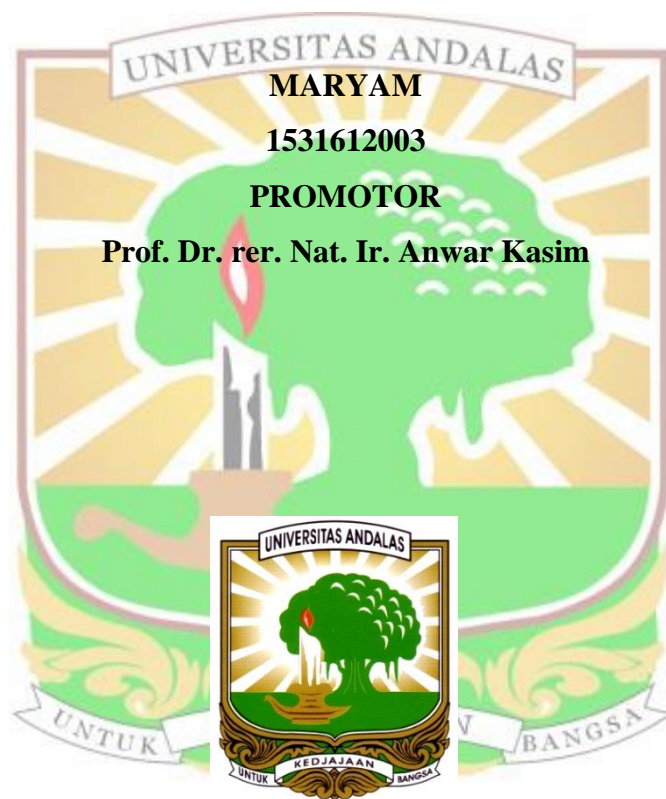


**PENYEDIAAN NANOPARTIKEL PATI SAGU (*Metroxylon sagu*)
SEBAGAI PENGUAT (*REINFORCEMENT*) BIOPLASTIK**

Disertasi



**PROGRAM STUDI S3 ILMU PERTANIAN
FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS ANDALAS**

2022

**PENYEDIAAN NANOPARTIKEL PATI SAGU (*Metroxylon sagu*)
SEBAGAI PENGUAT (*REINFORCEMENT*) BIOPLASTIK**

MARYAM

1531612003

Disertasi



**PROGRAM STUDI S3 ILMU PERTANIAN
FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS ANDALAS**

2022

RINGKASAN

Indonesia memiliki banyak jenis pati yang potensial untuk diproses menjadi bahan baku industri, diantaranya adalah pati sagu. Indonesia memiliki potensi sagu sekitar 50% dari produksi sagu dunia. Angka produksi sagu jauh lebih besar dibandingkan konsumsi pati yang masih mencapai 5 persen dari seluruh potensi sagu yang dapat dihasilkan secara nasional. Sagu dapat dimanfaatkan sebagai bahan pangan dan bahan baku industri non-pangan. Oleh sebab itu perlu dipikirkan teknologi penyediaan pati sagu sebagai bahan baku industri.

Pati alami memiliki kelemahan sebagai bahan baku industri yaitu karakteristiknya tidak sesuai dengan kebutuhan industri. Salah satu upaya meningkatkan nilai tambah pati sagu adalah memodifikasinya dalam bentuk nanopartikel pati. Teknologi nanopartikel pati akan memperbaiki karakteristik pati sehingga memiliki viskositas suspensi rendah pada konsentrasi yang relatif tinggi, dan mempunyai kekuatan pengikatan yang tinggi karena luas permukaan aktif yang besar. Nanopartikel pati sangat potensial digunakan dalam industri kertas, sebagai *surface sizing*, *coating* atau perekat biodegradable. Aplikasi nanopartikel pati juga sebagai penguat atau pengisi polimer sintesis (plastik) maupun bioplastik.

Industri bioplastik merupakan solusi terhadap pemakaian plastik konvensional berbasis polimer sintesis yang tidak dapat terdegradasi sehingga menyebabkan masalah serius bagi lingkungan. Perkembangan industri bioplastik saat ini masih sangat lambat. Hal tersebut karena sifat fisis dan mekanis bioplastik berbahan dasar pati pada umumnya masih lebih rendah dibandingkan dengan plastik konvensional. Penyediaan bahan baku nanopartikel pati sebagai penguat (*reinforcement*) merupakan salah satu alternatif solusi untuk menjawab tantangan diatas. Selain hal tersebut, pengembangan nanopartikel pati sebagai penguat bioplastik untuk mengetahui sifat-sifat baru yang muncul dan pengaruhnya terhadap karakteristik bioplastik.

Teknologi produksi nanopartikel pati baik *top down* maupun *bottom up* masih memiliki kelemahan seperti rendemen rendah, tahapan proses yang panjang, waktu proses lama, limbah bahan kimia, memerlukan peralatan yang canggih dan harga yang mahal serta ketersediaan peralatan terbatas di Indonesia. Hal tersebut menyebabkan ketersediaan nanopartikel pati masih langka di pasaran dan harga yang cukup tinggi. Modifikasi metode penyediaan nanopartikel dengan biaya produksi yang rendah merupakan tantangan yang cukup menarik.

Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan metode baru yang efisien dan aplikatif untuk memproduksi nanopartikel pati sagu. Tujuan kedua adalah mendapatkan kondisi proses yang optimum dalam pembuatan nanopartikel pati sagu dan mengetahui karakteristiknya. Tujuan ketiga adalah mengetahui pengaruh penggunaan nanopartikel pati sagu terhadap karakteristik bioplastik. Penelitian ini diharapkan memberikan sumbangan IPTEK terkait teknologi penyediaan nanopartikel pati, mengembangkan industri bioplastik serta meningkatkan nilai tambah pati sagu. Kebaruan dari penelitian ini adalah menghasilkan metode yang efisien untuk menyediakan nanopartikel pati dengan rendemen yang tinggi. Aplikasi nanopartikel pati sagu digunakan sebagai penguat dalam pembuatan komposit bioplastik dengan matriks polivinil alkohol (PVA). Metode penelitian ini dilakukan dengan memodifikasi beberapa metode penyediaan nanopartikel pati

yaitu hidrolisis-presipitasi, Hidrolisis-*High Shear Homogenization* dan hidrolisis-*high shear homogenization* dengan perlakuan ultrasonikasi, dilanjutkan dengan aplikasi nanopartikel pati sebagai penguat bioplastik.

Telah dilakukan modifikasi metode penyediaan nanopartikel pati sagu dari metode-metode yang ada sehingga diperoleh sebuah metode baru. Metode pertama yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode hidrolisis-presipitasi untuk memproduksi nanopartikel pati sagu. Penyiapan nanopartikel pati sagu dilakukan dengan 2 tahapan proses, yaitu hidrolisis asam secara lambat (lintnerisasi) dan presipitasi. Kondisi proses hidrolisis adalah pada konsentrasi HCl 2,2 N, suhu ruang (35°C) dan perlakuan waktu (12, 24, 48 jam). Jenis pelarut organik yang digunakan dalam proses presipitasi adalah etanol 95% dan n-butanol. Proses lintnerisasi berperan dalam perusakan daerah amorf yang terdapat dalam granula pati dan memperkecil ukuran pati dari ukuran 57 µm menjadi 0,7 µm. Perlakuan panas dan mekanis selama proses presipitasi dapat menyebabkan pembentukan partikel yang lebih kecil ketika pati terdegradasi. Karakteristik nanopartikel pati yang dihasilkan adalah ukuran partikel 21,98 nm indeks kristalinitas 41% dengan rendemen 25%. Kondisi proses yang optimum yaitu hidrolisis HCl 2,2 N selama 12 jam, pada suhu 35°C dan presipitasi menggunakan etanol. Penelitian ini masih memiliki kelemahan yaitu prosesnya yang cukup lama dengan rendemen yang kecil.

Metode kedua adalah mengembangkan metode yang efisien dan aplikatif dalam memproduksi nanopartikel sagu dalam skala *mini plant* yaitu metode Hidrolisis-*High Shear Homogenization*. Telah berhasil dirancang alat *high shear homogenizer*. Alat ini dilengkapi dengan sistem PLC (*Programable Logic Controller*) yang meliputi pengaturan *power (on/off)*, *speed (5.000 – 21.000 RPM)*, *Timer* dan *Pulse*. Kapasitas produksinya adalah 100 gram/jam. Perlakuan waktu hidrolisis selama 12, 24 dan 48 jam. Pengecilan ukuran partikel pati dapat dihasilkan melalui proses dengan perlakuan mekanik, yaitu homogenisasi dengan kecepatan tinggi (*high shear homogenization*). Kondisi percobaan dilakukan pada kecepatan pengadukan 21.000 RPM dengan lama waktu 3 jam pada konsentrasi larutan 10%. Kecepatan putaran tinggi menghasilkan banyak aliran turbulen kecil yang dapat memecahkan partikel yang bersentuhan dengan aliran tersebut sehingga menjadi lebih kecil. Proses produksi yang optimal diperoleh pada perlakuan hidrolisis 24 jam, homogenisasi 3 jam dan konsentrasi larutan 10%. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa telah diperoleh nanopartikel pati dengan ukuran 118,6 nm, derajat kristalinitas 56% dan rendemen 70%.

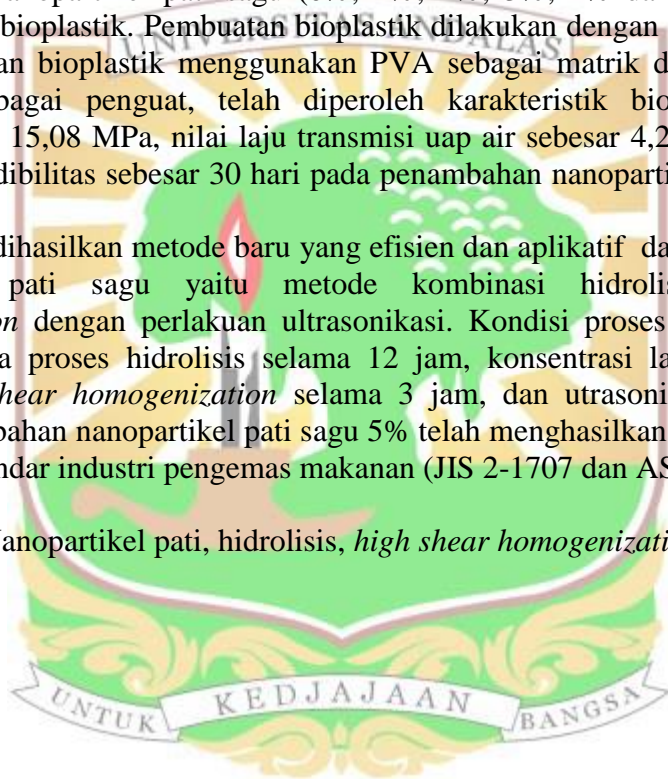
Permasalahan metode sebelumnya (*Hidrolisis-High Shear Homogenization*) adalah distribusi ukuran partikel yang luas mulai kisaran mikrometer hingga nanometer dan ketidakstabilan ukuran partikel pada saat penyimpanan sehingga perlu menggabungkan teknik homogenisasi kecepatan tinggi dan ultrasonikasi. Selanjutnya adalah pengembangan metode produksi nanopartikel pati sagu yaitu hidrolisis-*high shear homogenization* dilengkapi dengan perlakuan ultrasonikasi. Metode yang telah ditetapkan perlu dilakukan optimasi proses sebelum diterapkan untuk produksi nanopartikel pati sagu. Optimasi proses dilakukan menggunakan *Response Surface Methodology (RSM)*. Pati sagu dihidrolisis dengan asam klorida (HCl) konsentrasi 2,2 N dengan perlakuan waktu (12-48 jam) (variable X_1). Selanjutnya dihomogenisasi kecepatan tinggi (*High Shear Homogenization*) 21.000 RPM selama 3 jam dengan

perlakuan konsentrasi larutan (5-10%) (variable X_2). Ultrasonikasi dengan perlakuan waktu (5-20 menit) (variable X_3). Karakterisasi nanopartikel pati sagu meliputi ukuran partikel (respon Y_1), rendemen (respon Y_2). Analisis data dibantu dengan *Software Design Expert* 13.0. Optimasi proses diperoleh pada kondisi hidrolisis HCl selama 12 jam, konsentrasi larutan 5% pada proses *high shear homogenization* selama 3 jam dan waktu ultrasonikasi 20 menit. Ukuran nanopartikel pati sagu yang diperoleh adalah 61,26 nm dan rendemen 72,24%. Nilai *desirability* sebesar 0,93.

Nanopartikel pati sagu yang dihasilkan diaplikasikan dalam pembuatan komposit bioplastik yang menggunakan PVA (poli vinil alkohol) sebagai matriks dan nanopartikel pati sagu sebagai penguat dengan tujuan untuk perbaikan karakteristik bioplastik. Karakteristik nanopartikel pati sagu yang digunakan memiliki rata-rata ukuran partikel 70,81 nm dan nilai kristalinitas 68%. Perlakuan penambahan nanopartikel pati sagu (0%; 1%; 2%; 3%; 4% dan 5%) dari total massa larutan bioplastik. Pembuatan bioplastik dilakukan dengan metode *casting*. Dari pembuatan bioplastik menggunakan PVA sebagai matrik dan nanopartikel pati sagu sebagai penguat, telah diperoleh karakteristik bioplastik dengan kekuatan tarik 15,08 MPa, nilai laju transmisi uap air sebesar 4,21 g/m²/hari dan nilai biodegradabilitas sebesar 30 hari pada penambahan nanopartikel pati sebesar 5%.

Telah dihasilkan metode baru yang efisien dan aplikatif dalam penyediaan nanopartikel pati sagu yaitu metode kombinasi hidrolisis-*high shear homogenization* dengan perlakuan ultrasonikasi. Kondisi proses yang optimum diperoleh pada proses hidrolisis selama 12 jam, konsentrasi larutan 5% pada proses *high shear homogenization* selama 3 jam, dan ultrasonikasi selama 20 menit. Penambahan nanopartikel pati sagu 5% telah menghasilkan bioplastik yang memenuhi standar industri pengemas makanan (JIS 2-1707 dan ASTM D 6002).

Kata kunci : Nanopartikel pati, hidrolisis, *high shear homogenization*, bioplastik



SUMMARY

Indonesia has many types of starch that have the potential to be processed into industrial raw materials such as sago starch. Indonesia has sago potential of around 50% of the world's sago production. The production of sago is much higher than the consumption of starch, which still reaches 5 percent of the total potential for sago that can be produced nationally. Sago can be used as food and raw materials for non-food industries. Therefore, it is necessary to think about the technology for providing sago starch as an industrial raw material.

Natural starch has a weakness as an industrial raw material, namely its characteristics are not in accordance with industrial needs. One of the efforts to increase the added value of sago starch is to modify it in the form of starch nanoparticles. Nanoparticle technology will improve the characteristics of starch so that it has a low suspension viscosity at a relatively high concentration, and has a high binding strength due to the large active surface area. Starch nanoparticles have the potential to be used in the paper industry, as surface sizing, coating or biodegradable adhesives. The application of starch nanoparticles is also as a reinforcement or filler for synthetic polymers (plastics) and bioplastics.

The bioplastic industry is a solution to the use of conventional plastics based on synthetic polymers that cannot be degraded, causing serious problems for the environment. The development of the bioplastic industry is still very slow. This is because the physical and mechanical properties of starch-based bioplastics are generally lower than conventional plastics. The provision of starch nanoparticles as a reinforcing material is an alternative solution to answer the above challenges. In addition to this, the development of starch nanoparticles as a bioplastic reinforcement is to determine the emerging new properties and their effect on the characteristics of bioplastics.

Nanoparticle production technology, both top down and bottom up, still has weaknesses such as low yields, long process stages, long processing times, chemical waste, requires sophisticated equipment and expensive prices and limited equipment availability in Indonesia. This causes the availability of starch nanoparticles is still scarce in the market and the price is quite high. Modifying the method of providing nanoparticles with low production costs is an interesting challenge.

The purpose of this research is to obtain a new method that is efficient and applicable in producing starch nanoparticles from sago. The second objective was to obtain optimal process conditions in the manufacture of starch nanoparticles from sago and to determine their characteristics. The third objective was to determine the effect of using starch nanoparticles on the characteristics of bioplastics. This research is expected to contribute to science and technology related to starch nanoparticle technology, to develop the bioplastic industry and to increase the added value of sago starch. The novelty of this research is that it produces an efficient method of providing starch nanoparticles with a high yield. The application of sago starch nanoparticles is used as a reinforcement in the manufacture of bioplastic composites with polyvinyl alcohol (PVA) matrix.

An analysis and modification of the existing methods has been carried out in order to obtain a new method. Analysis of the hydrolysis-precipitation method for producing sago starch nanoparticles. The preparation of sago starch nanoparticles was carried out in a 2-step process, namely lintnerization (slow acid

hydrolysis) and precipitation. The conditions of the hydrolysis process were at a concentration of 2.2 N HCl, room temperature (35°C) and treatment time (12, 24, 48 hours). Types of organic solvents used in precipitation process are 95% ethanol and n-butanol. The lintnerization process played a role in destroying the amorphous regions contained in the starch granules and reducing the starch size from 57 μ m to 0.7 μ m. Heat and mechanical treatment during the precipitation process can lead to the formation of smaller particles when the starch is degraded. The characteristics of the starch nanoparticles produced are particle size 21.98 nm, crystallinity index of 41% with a yield of 25%. The process conditions were hydrolysis of 2.2 M HCl for 12 hours, at a temperature of 35°C and precipitation using ethanol. This research still has a weakness, namely the process is quite long with a small yield.

The analysis of the second method is to develop an efficient and applicable method in producing nanoparticles from sago on a mini plant scale, namely the Hydrolysis-High Shear Homogenization method. The high shear homogenizer has been successfully designed. This tool is equipped with a PLC (Programmable Logic Controller) system which includes settings for power (on/off), speed (5000 – 21000 RPM), timer and pulse. Its production capacity is 100 grams/hour. Treatment time of hydrolysis for 12, 24 and 48 hours. The reduction in the size of starch particles can be produced through a mechanical treatment process, namely high shear homogenization. Experimental conditions were carried out at a stirring speed of 21,000 RPM for 3 hours at a solution concentration of 10%. The high rotational speed produces many small turbulent flows which break the particles in contact with the flow into smaller ones. The optimal production process was obtained at 24 hours hydrolysis treatment, 3 hours homogenization and 10% solution concentration. The characterization results showed that starch nanoparticles had a size of 118.6 nm, a degree of crystallinity of 56% and a yield of 70%.

The problem of the method that has been developed previously is a wide particle size distribution starting from the micrometer range and the instability of the particle size during storage, so it is necessary to combine high speed homogenization and ultrasonication techniques. Next is the development of the production method of sago starch nanoparticles, namely hydrolysis-high shear homogenization with ultrasonication treatment. The method that has been determined needs to be optimized before being applied to the production of sago starch nanoparticles on a production scale. Process optimization is carried out using Response Surface Methodology (RSM). Sago starch was hydrolyzed with hydrochloric acid (HCl) with a concentration of 2.2 N with treatment time (12-48 hours) (variable X_1) followed by neutralization with 1N NaOH solution. Subsequently, it was High Shear Homogenization of 21,000 RPM for 3 hours with the treatment of solution concentration (5-10%) (variable X_2). Ultrasonication with treatment time (5-20 minutes) (variable X_3). The characterization of sago starch nanoparticles included particle size (response Y_1), yield (response Y_2). Data analysis was assisted by Software Design Expert 13.0. The optimization of the process was obtained under conditions of hydrolysis for 12 hours, the concentration of the solution 5% in the high shear homogenization process for 3 hours and ultrasonication time of 20 minutes. The size of the sago starch

nanoparticles obtained was 61.2 nm and yield was 72.24%. The desirability value is 0.93.

The resulting sago starch nanoparticles were applied in the manufacture of bioplastic composites using PVA as a matrix and sago starch nanoparticles as reinforcement with the aim of improving the characteristics of bioplastics. The characteristics of the sago starch nanoparticles used have an average particle size of 70.81 nm and a crystallinity value of 68%. The addition of sago starch nanoparticles (0%; 1%; 2%; 3%; 4% and 5%) of the total mass of the bioplastic solution. The manufacture of bioplastics is done by casting method. Testing of bioplastic characteristics includes tensile strength, water vapor transmission rate and biodegradability. From the manufacture of bioplastics using PVA as a matrix and sago starch nanoparticles as reinforcement, improvements in the characteristics of bioplastics have been obtained. The addition of 5% sago starch nanoparticles has produced bioplastics that meet the standards where the tensile strength is 15.08 MPa, the water vapor transmission rate is 4.21 g/m²/day and the biodegradability value is 30 days.

A new method that is efficient and applicable in producing starch nanoparticles from sago on an industrial scale has been produced, namely a combination of hydrolysis-high shear homogenization with ultrasonication treatment methods. Optimal process conditions in the manufacture of starch nanoparticles from sago are hydrolysis for 12 hours, high shear homogenization for 3 minutes at a concentration of 5% and ultrasonication for 20 minutes. The addition of 5% sago starch nanoparticles has succeeded in improving the characteristics of bioplastics according to food packaging industry standards.

Keywords: Starch nanoparticles, hydrolysis, high shear homogenization, bioplastics

