

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Polimer

Polimer berasal dari bahasa Yunani yaitu *poly* dan *mer*. *Poly* berarti banyak dan *mer* yang berarti satuan atau bagian. Polimer juga dapat diartikan sebagai gabungan dari monomer-monomer baik sejenis maupun monomer yang berbeda. Ciri utama polimer adalah mempunyai rantai yang panjang dan berat molekul yang besar.

Polimer adalah salah satu bahan rekayasa bukan logam (non-metalik material) yang penting. Saat ini bahan polimer telah banyak digunakan sebagai bahan substitusi untuk logam terutama karena sifat-sifatnya yang ringan, tahan korosi dan kimia, dan murah, khususnya untuk aplikasi-aplikasi pada temperatur rendah (Rahmat, 2008).

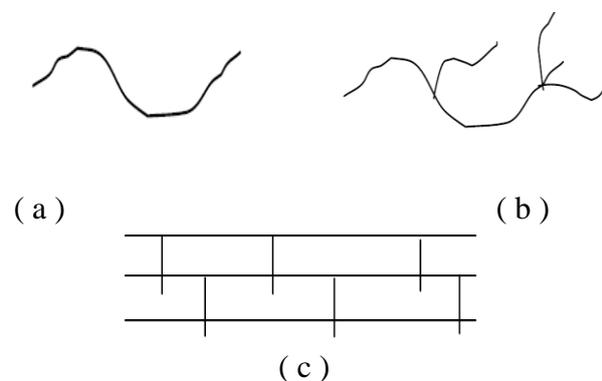
1. Klasifikasi Polimer

Polimer dapat diklasifikasikan menjadi beberapa golongan berdasarkan asal, sifat termal, komposisi, *phase* dan sumber polimer. Berdasarkan sumbernya, polimer dibedakan menjadi 2 jenis, yaitu polimer alam dan polimer sintetik.

Polimer alam adalah polimer yang terjadi melalui proses alami. Contoh polimer alam anorganik seperti tanah liat, silika, pasir, sol-gel, siloksan. Sedangkan contoh polimer organik alam adalah karet alam dan selulosa yang berasal dari tumbuhan, wol dan sutera berasal dari hewan, serta asbes berasal dari mineral. Sedangkan Polimer sintetik adalah polimer yang dibuat melalui reaksi kimia seperti karet, fiber, nilon, *polyester*, plastik polistirena dan polietilen.

Berdasarkan struktur rantainya, polimer dapat dibagi menjadi tiga jenis yaitu polimer rantai lurus, rantai bercabang, dan tiga dimensi. Polimer rantai lurus Bentuk pengulangan kesatuan yang berulang-ulang memiliki bentuk lurus (seperti rantai). Maka molekul-molekul polimer seringkali digambarkan sebagai molekul rantai seperti diperlihatkan pada Gambar 1(a) .

Gabungan dari beberapa rantai lurus atau bercabang dapat bergabung melalui ikatan silang, seperti diperlihatkan pada Gambar 1(b). Polimer tiga dimensi atau polimer jaringan Jika ikatan silang terjadi keberbagai arah, maka terbentuk polimer tiga dimensi yang sering disebut polimer jaringan, seperti diperlihatkan pada Gambar 1 (c).



Gambar 1. Struktur polimer (a) rantai lurus, (b) bercabang, (c) tiga dimensi

Sedangkan berdasarkan komposisinya, polimer terdiri dari dua jenis yaitu:

(1) Homopolimer

Polimer yang disusun oleh satu jenis monomer dan merupakan polimer yang paling sederhana.

(2) Heteropolimer (kopolimer)

Polimer yang tersusun dari dua atau lebih monomer yang berbeda.

Berdasarkan sifat termal polimer dibagi menjadi dua jenis yaitu:

(1) Polimer termoplastik

Polimer jenis ini bersifat lunak dan meleleh pada saat dipanaskan, menjadi keras dan kaku (*rigid*) pada saat didinginkan. Contoh polimer termoplastik adalah polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorida (PVC), nilon dan poliester.

(2) Polimer termoset

Polimer jenis ini melebur pada saat pertama kali dipanaskan dan selanjutnya mengeras secara permanen pada saat didinginkan. Polimer jenis ini bersifat lebih keras dan kaku (*rigid*) karena strukturnya molekulnya yang membentuk struktur tiga dimensi yang saling berhubungan (*network*). Contoh polimer termoset adalah polimetan sebagai bahan pengemas dan melanin formaldehida (formika) (Rahmat, 2008).

Selanjutnya berdasarkan fasenya, polimer terdiri dari dua jenis yaitu:

(1) Kristalin

Mempunyai susunan rantai yang teratur satu sama lain dan memiliki titik leleh (*melting point*).

(2) Amorf

Memiliki susunan yang tidak teratur seperti kristalin melainkan susunan acak dan memiliki temperatur *transision glass*.

Gabungan dari dua atau lebih polimer disebut kopolimer. Kopolimer sendiri memiliki 3 jenis, yaitu:

(1) Kopolimer acak

Kopolimer dengan kesatuan berulang yang berbeda dan tersusun secara acak dalam rantai polimer.

(2) Kopolimer berselang-seling

Jenis kopolimer yang memiliki beberapa kesatuan berulang yang berbeda dan berselang-seling posisinya dalam rantai polimer.

(3) Kopolimer cangkok/*graft*/tempel

Jenis kopolimer dimana polimer lain menempel pada polimer punggung (induk) lurus yang memiliki satu kesatuan yang berulang.

B. Plastik

Plastik merupakan bahan polimer kimia yang berfungsi sebagai kemasan yang selalu digunakan oleh manusia dalam kehidupan sehari-hari. Hampir setiap

produk menggunakan plastik sebagai kemasan atau bahan dasar, karena sifatnya yang ringan dan mudah digunakan. Masalah yang timbul dari plastik yang tidak dapat terurai membutuhkan waktu yang lama untuk dapat terdegradasi menjadi H₂O dan O₂. Plastik yang umum digunakan saat ini merupakan polimer sintetik dari bahan baku minyak yang terbatas jumlahnya dan tidak dapat diperbaharui. Beberapa jenis plastik yang tergolong dalam polimer sintetik adalah sebagai berikut: polipropilen (PP), polietilen (PE), polivinil klorida (PVC), polistiren (PS), dan polietilen tereftalat (PET) sehingga diperlukan usaha lain dalam mengatasi sampah plastik yaitu dengan membuat plastik yang dapat terurai secara biologis (Pranamuda, 2001).

Secara umum, kemasan *biodegradable* dapat diartikan sebagai film kemasan yang dapat didaur ulang dan dapat dihancurkan secara alami. Bioplastik atau *biodegradable plastic* merupakan plastik yang mudah terdegradasi atau terurai, terbuat dari bahan terbarukan seperti pati, selulosa, dan ligan atau pada hewan seperti kitosan dan kitin. Penggunaan pati sebagai bahan utama pembuatan plastik memiliki potensi yang besar karena di Indonesia terdapat berbagai tanaman penghasil pati. Bioplastik mempunyai keunggulan karena sifatnya yang dapat terurai secara biologis, sehingga tidak menjadi beban lingkungan (Dewi, 2009).

C. Biodegradable Plastic

Plastik telah menjadi bagian dari aktivitas masyarakat yang penting dalam kehidupan sehari-hari. Saat ini telah tercipta suatu komitmen dari masyarakat

internasional untuk menciptakan dunia yang bebas dari sampah plastik dikarenakan sifatnya yang sulit terurai di alam. Strategi pragmatis untuk mengatasi hal tersebut adalah mengembangkan *decomposable plastics* untuk plastik yang bersifat serbaguna dan digunakan secara luas oleh masyarakat, sedangkan bahan-bahan plastik khusus (tidak dapat terurai) digunakan untuk bahan konstruksi (Sumule dan Suwahyono, 1994).

Biodegradable plastic dapat dibuat dari bahan polimer sintesis, polimer alami, dan campuran polimer antara polimer alam dengan polimer sintesis (Cole, 1990).

Biodegradable plastic menurut Griffin (1994) adalah suatu material atau bahan yang dalam kondisi dan waktu tertentu akan mengalami perubahan baik perubahan struktur kimia yang akan mempengaruhi sifat-sifat yang dimiliki oleh material tersebut akibat pengaruh mikroorganisme (bakteri, jamur, alga, dll).

Biodegradable plastic merupakan suatu bahan dalam kondisi dan waktu tertentu mengalami perubahan dalam struktur kimianya oleh pengaruh mikroorganisme seperti bakteri, jamur, dan alga. *Biodegradable plastic* juga dapat diartikan sebagai suatu material polimer yang berubah menjadi senyawa dengan berat molekul rendah dimana paling sedikit satu atau beberapa tahap degradasinya melalui metabolisme organisme secara alami (Latief, 2001).

Pada dasarnya polimer alam memiliki sifat yang kurang baik dibandingkan dengan polimer sintetik. Hal ini dikarenakan polimer sintetik memiliki kekuatan mekanik yang lebih unggul serta tahan terhadap air. Menurut Wisojodharmo *et al* (1998) penggabungan antara polimer alam dengan polimer sintetik dapat memperbaiki sifat mekanik polimer alam yang buruk dan produk plastik yang

dihasilkan menjadi lebih ramah lingkungan. Pendapat ini diperkuat oleh pendapat dari Otey *et al.*, (1987) yang menyatakan bahwa pati yang digunakan sebagai bahan campuran polimer adalah pati dengan granula pati alami maupun pati yang telah dimodifikasi secara kimiawi guna meningkatkan kesesuaian granula pati dengan matriks polimer sintesis yang akan digunakan.

Pada dasarnya terminologi *biodegradable plastic*, merupakan salah satu pengertian turunan dari bioplastik, dimana bioplastik didefinisikan sebagai berikut:

1. Penggunaan sumber daya alam terbarukan dalam produksinya (*biobased*)
 - Mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar fosil.
 - Meningkatkan konsumsi sumber daya alam yang dapat diperbaharui.
 - Mempromosikan sumber daya alam sekitar.
2. Sifat biodegradabilitas atau kompostabilitas
 - Dapat dibuang dan hancur terurai.
 - Segmentasi produk untuk kemasan pangan.
 - Mampu mengalihkan pengolahan sampah dari *landfill* dan *incinerator*.

(Narayan, 2006)

Polimer-polimer yang mampu terdegradasi di alam (*biodegradable plastic*) haruslah memenuhi beberapa kriteria, seperti memiliki salah satu jenis ikatan asetal, amida, atau ester, memiliki berat molekul dan kristalinitas yang rendah, serta memiliki hidofilitas yang tinggi. Akan tetapi, persyaratan tersebut sangat tidak sesuai dengan kriteria spesifikasi plastik yang diinginkan dan dibutuhkan

pasar sehingga perlu daya pengoptimalan pengaruh berat molekul, kristalinitas, dan biodegradabilitas serta sifat mekanik yang sesuai (Ulfa, 2009).

D. Tapioka

Ubi kayu merupakan sumber pangan utama karbohidrat setelah padi dan jagung. Di samping sebagai bahan pangan karbohidrat juga dapat digunakan sebagai bahan pangan dan bahan baku industri. Tapioka adalah pati yang diekstrak dari ubi kayu. Ketika umbi kayu berada di dalam tanah, maka jumlah kandungan pati yang terkandung di dalamnya akan meningkat hingga kadar tertentu, lalu umbi akan berubah menjadi keras dan akhirnya menyerupai kayu. Akibatnya umbi ubi kayu tersebut akan sulit ditangani dan diolah menjadi tapioka. Oleh karena itu, untuk memperoleh pati yang baik haruslah mempertimbangkan usia atau kematangan dari tanaman ubi kayu tersebut. Komposisi kimia tapioka dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Kimia Tapioka

Komposisi	Jumlah
Serat (%)	0,5
Air (%)	15
Karbohidrat (%)	85
Protein (%)	0,5-0,7
Lemak (%)	0,2
Energi (kal/100 g)	307

Tepung tapioka yang diinginkan oleh konsumen adalah tepung yang mempunyai warna putih, bubuknya halus (*free flowing powder*), kering (kadar air rendah),

bersih, aroma khas tepung /tidak apek, dan tidak mengandung zat-zat yang berbahaya. Tapioka sebagai produk pangan telah memiliki Standar Nasional Indonesia (SNI). Adapun spesifikasi SNI Tapioka disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. SNI Tepung Tapioka

No	Jenis Uji	Satuan	Persyaratan		
			Mutu 1	Mutu 2	Mutu 3
1	Kadar Air	%	Maks 15,0	Maks 15,0	Maks 15,0
2	Kadar Abu	%	Maks 0,60	Maks 0,06	Maks 0,06
3	Serat dan benda asing	%	Maks 0,60	Maks 0,60	Maks 0,60
4	Derajat putih (BaSO ₄ =100%)	%	Min 94,5	Min 92,0	< 92
5	Derajat Asam	Volume NaOH 1 N/100 gr	Maks 3	Maks 3	Maks 3
6	Cemaran Logam				
	- Timbal	mg/kg	Maks 1,00	Maks 1,00	Maks 1,00
	- Tembaga	mg/kg	Maks 10,0	Maks 10,0	Maks 10,0
	- Seng	mg/kg	Maks 40,0	Maks 40,0	Maks 40,0
	- Raksa	mg/kg	Maks 0,05	Maks 0,05	Maks 0,05
	- Arsen	mg/kg	Maks 0,50	Maks 0,50	Maks 0,50
7	Cemaran Mikroba				
	- Angka lempeng total	Koloni / gr	Maks 1 x 10 ⁶	Maks 1 x 10 ⁶	Maks 1 x 10 ⁶
	- E. Coli	Koloni / gr	-	-	-
	- Kapang	Koloni / gr	Maks 1 x 10 ⁴	Maks 1 x 10 ⁴	Maks 1 x 10 ⁴

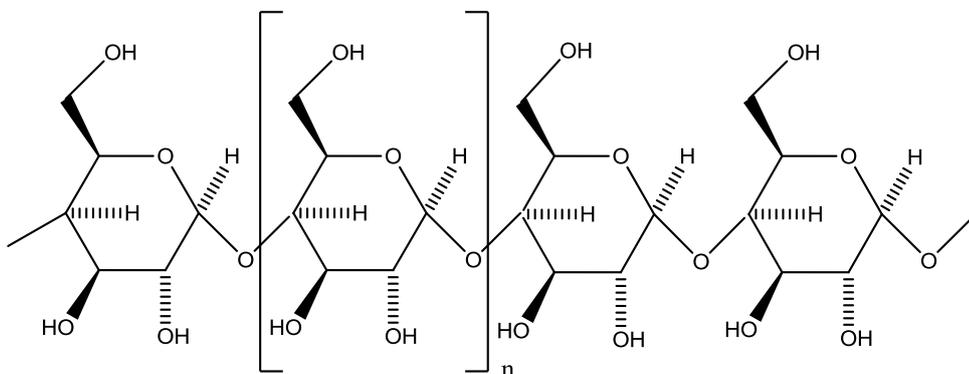
(SNI 01-3451-1994)

E. Pati

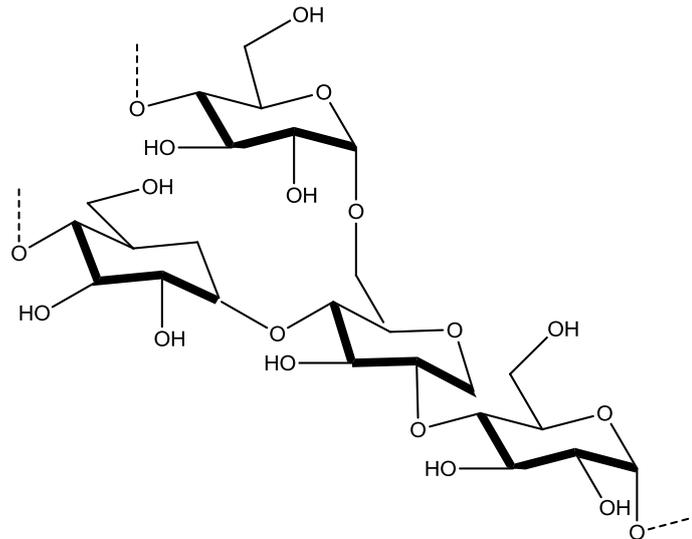
Pati merupakan salah satu jenis polisakarida terpenting dan sangat melimpah di alam. Pati ($C_6H_{10}O_5$) $_n$ merupakan karbohidrat yang dapat dimodifikasi secara kimia, fisika, dan enzimatis. Pati tersusun dari dua jenis polisakarida, yaitu amilosa (struktur linier) dan amilopektin (struktur bercabang). Kedua jenis polisakarida ini merupakan homoglukan dari glukosa (Hodge dan Osman, 1976).

Menurut Hart (1990), pati merupakan homopolimer glukosa yang dihubungkan oleh ikatan α -glikosidik. Sifat pada pati tergantung dari panjang rantai, rantai lurus atau bercabang. Pati sendiri terdiri dari dua fraksi berdasarkan daya larutnya dengan air panas. Fraksi yang dapat larut dengan air panas disebut dengan amilosa dan fraksi yang tidak larut disebut amilopektin.

Amilosa merupakan polimer rantai lurus yang dibangun oleh ikatan α -(1,4)-glikosidik dan pada setiap rantai terdapat 500-2000 unit D-glukosa. Sedangkan amilopektin adalah polimer berantai cabang dengan ikatan α -(1,4)-glikosidik dan ikatan α -(1,6)-glikosidik di tempat percabangannya terdiri dari 25 sampai 30 unit D-glukosa (Winarno, 1991). Gambar amilosa dan amilopektin disajikan pada Gambar 2 dan Gambar 3.



Gambar 2. Struktur rantai molekul amilosa



Gambar 3. Struktur rantai molekul amilopektin

Amilopektin memiliki ukuran yang lebih besar dibandingkan amilosa, tetapi memiliki nilai kekentalan yang lebih rendah. Pati alami biasanya mengandung amilopektin yang lebih banyak dibandingkan amilosa. Perbandingan komposisi amilopektin dan amilosa di dalam pati akan mempengaruhi tingkat kekentalan, sifat kelarutan dan derajat gelatinasi pati (Flach, 2003). Perbedaan amilosa dan amilopektin dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan Antara Amilosa dan Amilopektin

Sifat	Amilosa	Amilopektin
Struktur umum	Linear	Bercabang
Ikatan	α -1,4	α -1,4 dan α -1,6
Panjang rantai rata-rata	$\sim 10^3$	20-25
Derajat polimerisasi	$\sim 10^3$	10^4 - 10^5
Kompleks dengan Iod	Biru (~ 650)	Ungu-Cokelat (~ 550)
Hidrolisis dengan α amylase	Maltotriosa, glukosa, maltosa, oligosakarida	Gula pereduksi (minor) Oligosakarida (mayor)

(Anonim,2000)

Penelitian mengenai *biodegradable plastic*, khususnya dari pati sebagai bahan baku pembuat plastik telah mengalami perkembangan, mulai dari penggunaan pati alami, pati yang telah dimodifikasi, hingga pati termoplastis untuk ditambahkan baik pada polimer sintetik maupun *biodegradable plastic*. Pemilihan dan penambahan pati untuk pembuatan plastik bertujuan untuk menurunkan biaya produksi dan tujuan dari produk akhir yang ingin diperoleh (Fabunmi *et al.*2007).

F. Pati Termoplastis (*Termoplastics Starch*)

Menurut Morawietz (2006), pati termoplastis (TPS) dapat dihasilkan pada suhu dan gesekan yang tinggi sehingga mengubah karakter pati menjadi termoplastis dan bisa dibentuk. Selama proses pembuatan pati termoplastis, kondisi proses dan formulasi material yang digunakan sangatlah berpengaruh terhadap produk akhir yang diinginkan. Pemakaian *platicizer* seperti gliserol dan air akan membentuk ikatan hidrogen dengan pati sehingga terjadi reaksi antara gugus hidroksi dan molekul pati yang membuat pati lebih elastis. Dalam kondisi normal, sebanyak 10 sampai 20 % air ditambahkan secara opsional beserta bahan aditif lainnya kedalam campuran pati.

Bahan pemlastis adalah faktor yang sangat berperan dalam pembentukan pati termoplastis. Menurut Julianti dan Nurhimah (2006) bahan pemlastis seperti gliserol akan mengakibatkan kekakuan (*rigid*) polimer akan berkurang sehingga lebih bersifat elastis dan fleksibel.

Pati termoplastik memiliki keunggulan dalam kemudahan proses, morfologi akhir yang lebih baik akibat penyebaran partikel yang lebih homogen akibat proses

destrukturisasi (Huneault and Li, 2007). Pati termoplastis juga memiliki daya tahan yang baik terhadap deformasi akibat adanya bahan pemlastis dan proses destrukturisasi. Hal ini mengakibatkan penyebaran partikel pati hanya akan terjadi di sepanjang matriks dimana tegangan (*stress*) diberikan sehingga kerusakan permanen dapat diminimalkan (Ishiaku *et al.*, 2002).

G. Polietilen (PE)

Polietilen (PE) pertama kali dibuat oleh Fachwet dan Gibson dari Imperial Chemical Industries Ltd (Inggris) pada tahun 1933 dengan menggunakan teknik tekanan tinggi pada suhu 250 °C dan tekanan antara 1000 sampai 3000 atm. Reaksi polimerisasi yang digunakan adalah radikal bebas dengan menggunakan senyawa peroksida, azo, dan sejumlah kecil oksigen sebagai inisiator. Polietilen yang telah dibuat dengan teknik tekanan tinggi akan menghasilkan polietilen bercabang. Namun pada tahun 1953, Karl Ziegner melakukan polimerisasi etana pada tekanan sedikit diatas tekanan atmosfer dengan menggunakan katalis organologam sehingga menghasilkan polimer yang memiliki tingkat derajat polimerisasi yang tinggi (Cowd, 1991).

Polietilen adalah salah satu dari poliolefin yang paling banyak digunakan secara komersial disebabkan memiliki banyak sifat yang bermanfaat antara lain daya tahan terhadap zat kimia dan benturan yang baik, mudah dibentuk dan dicetak, ringan, dan harganya yang relatif murah. Akan tetapi, PE memiliki permukaan yang bersifat hidrofob karena ketahanannya terhadap bahan kimia dan energi di

permukaannya yang rendah telah membatasi pemanfaatan PE (Hendri *et al.*, 2006).

Polietilen paling banyak digunakan sebagai plastik kemasan (kantong plastik belanja) dengan produksi tahunan sekitar 80 juta metrik ton. Polietilen dibuat melalui proses polimerisasi etilen dan dapat diproduksi melalui polimerisasi radikal, polimerisasi adisi anionik, dan polimerisasi adisi kationik. Proses-proses tersebut dilakukan karena polietilen tidak memiliki kelompok pensubstitusi yang dapat mempengaruhi stabilitas dari perambatan kepala polimer. Polietilen diklasifikasikan menjadi beberapa kategori yang berbeda berdasarkan kepadatan dan percabangan rantai. Sifat mekanis dari polietilen bergantung pada variabel seperti luas dan jenis percabangan, struktur kristal, dan berat molekul polimer.

Jenis-jenis polietilen antara lain :

- *Ultra High Molecular Weight Polyethylenene* (UHMWPE)
- *Ultra Low Molecular Weight Polyethylenene* (ULMWPE)
- *High Molecular Weight Polyethylenene* (HMWPE)
- *High Density Polyethylenene* (HDPE)
- *Low Density Polyethylenene* (LDPE)
- *High Density Cross-Linked Polyethylenene* (HDXLPE)
- *Cross-Linked Polyethylenene* (PEX or XLPE)
- *Medium Density Polyethylenene* (MDPE)
- *Linear Low Density Polyethylenene* (LLDPE)
- *Very Low Density Polyethylenene* (VLDPE)

(Piringer dan Barner, 2008)

H. *Plasticizer*

Plasticizer dalam konsep sederhana dapat diartikan sebagai pelarut organik dengan titik didih yang tinggi atau padatan dengan titik leleh yang rendah. Mellan (1963) menyatakan bahwa penambahan *plastizicer* ke dalam resin yang kaku dan keras seperti karet atau plastik, maka akumulasi gaya intramolekul pada rantai panjang akan menurun sehingga menambah nilai kelenturan (*fleksibility*), kelunakan (*softness*), dan perpanjangan (*elongation*). *Plastizicer* larut dalam tiap-tiap rantai polimer sehingga akan mempermudah gerakan molekul polimer dan bekerja menurunkan suhu transisi gelas (T_g), suhu kristalinitas atau suhu pelelehan dari polimer.

Pada daerah di atas T_g , bahan polimer menunjukkan sifat fisik dalam keadaan lunak (*soft*) seperti karet, sebaliknya dibawah nilai T_g polimer akan dalam keadaan sangat stabil seperti gelas. Umumnya *plasticizer* diperlukan dalam pembuatan *edible* film dari golongan polisakarida dan protein. Komponen yang meningkatkan fleksibilitas dan ekstensibilitas film, menghindari film dari keretakan, meningkatkan permeabilitas terhadap gas, uap air dan zat terlarut, dan meningkatkan elastisitas film. Beberapa jenis *placticizer* yang dapat digunakan dalam pembuatan *edible* film adalah gliserol, lilin lebah (*wax*), polivinil alkohol dan sorbitol (Julianti dan Nurminah,2007).

Gliserol adalah rantai alkohol trihidrik dengan susunan molekul $C_3H_8O_3$ yang sangat bermanfaat dalam bidang kimia organik. Nama gliserol diartikan sebagai bahan kimia murni, namun dalam dunia perdagangan dikenal dengan nama gliserin. Dalam kondisi yang murni, gliserol tidak berbau, tidak berwarna, dan

berbentuk cairan kental dengan rasa manis. Gliserol bersifat larut dengan sempurna dalam air dan alkohol, serta dapat terlarut dalam pelarut tertentu (eter, etil asetat, dan dioxane), namun bersifat tidak larut dalam hidrokarbon (Winarno,1991). Sifat fisik gliserol dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Sifat Fisik Gliserol.

Sifat Fisik	Nilai
Bobot molekul (g/mol)	92,094
Viskositas pada 20°C (cP)	1499
Panas Spesifik pada 26°C (kal/g)	0,5759
Densitas (g/cm ³)	1,23
Titik leleh (°C)	180
Titik didih (°C)	290

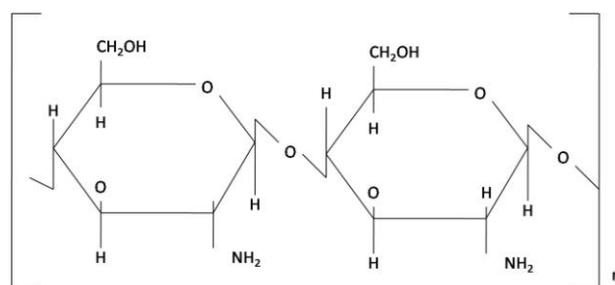
(Kern, 1996)

Penggunaan *plasticizer* seperti gliserol lebih memiliki keunggulan karena dalam prosesnya hampir tidak ada gliserol yang menguap dibandingkan dengan penggunaan etilen glikol monometil eter (DEGMENT), etilena glikol (ET), dietilena glikol (DEG), trietilen glikol (TEG), dan tetraetil glikol. Hal ini disebabkan karena titik didih gliserol yang cukup tinggi, yaitu 290 °C (Noureddini *et al.*, 1998).

I. Kitosan

Kitosan merupakan polimer linear yang tersusun oleh 2000-3000 monomer N-asetil-D-glukosamin dalam ikatan β -(1-4), tidak toksik dan mempunyai berat molekul 800 kDa. Berat molekul ini tergantung dari derajat deasetilasi yang

dihasilkan pada saat ekstraksi. Semakin banyak gugus asetil yang hilang dari biopolimer kitosan, maka semakin kuat interaksi antar ion dan ikatan hidrogen dari kitosan (Tang *et al.*, 2007). Kitosan mempunyai berat molekul $1,2 \times 10^5$. Sifat biologi kitosan adalah *biocompatible*, yaitu tidak mempunyai akibat samping, tidak beracun, tidak dapat dicerna, dan mudah diuraikan oleh mikroba (*biodegradable*), dapat berikatan dengan sel mamalia dan mikroba secara agresif, meningkatkan pembentukan tulang, bersifat hemostatik, fungiasitik, spermisidal, antitumor, antikolestrol, dan bersifat sebagai depresan pada sistem saraf pusat (Mekawati *et al.*, 2000).

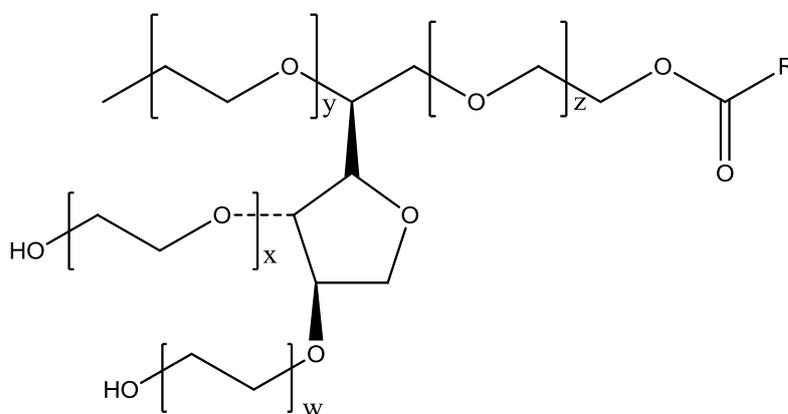


Gambar 4. Struktur Kitosan

Kitosan berbentuk serat atau seperti lembaran tipis, berwarna putih atau kuning, dan tidak berbau. Kitosan dapat larut dalam larutan asam seperti asam asetat dan menjadi polimer kationik karena protonasi gugus amino pada cincin piranosa yang terletak pada atom C-2. Kitosan juga larut dalam asam format, sitrat, piruvat, dan laktat. Tetapi tidak larut dalam air, larutan basa kuat, asam sulfat, dan beberapa pelarut organik seperti alkohol, aseton, dimetilformida, dan dimetilsulfoksida (Peter, 1995).

J. Tween 80

Tween 80 adalah ester asam lemak polioksietilen sorbitan yang dikenal dengan nama polieksiilen 20 sorbitan molekul. Tween 80 dapat digunakan sebagai surfaktan *non-ionic* yang biasanya digunakan dalam industri makanan (Chou *et al.*, 2005). Tween 80 memiliki rumus molekul $C_{64}H_{124}O_{26}$ dan rumus Tween 80 dapat dilihat pada Gambar 5.

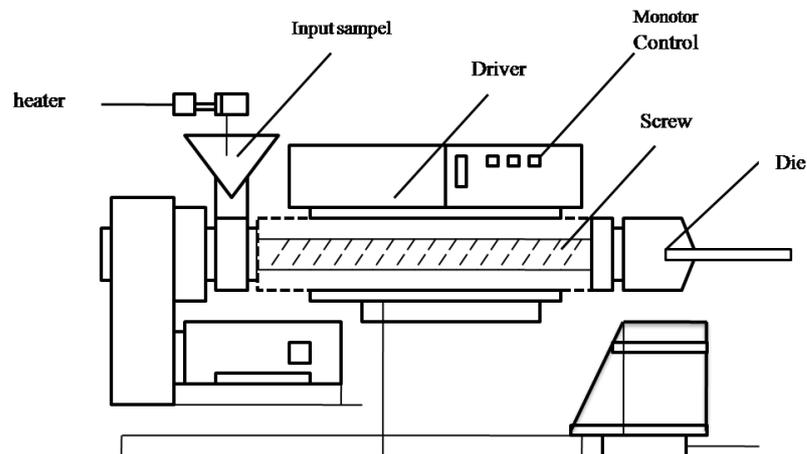


Gambar 5. Rumus Struktur Tween 80 (Rowe, 2009)

Pada suhu kamar, Tween 80 berwujud cair, berwarna kekuningan dan berminyak, memiliki aroma yang khas dan berasa pahit. Tween 80 dapat larut di dalam air dan etanol, tetapi tidak larut dalam minyak mineral. Tween 80 memiliki banyak kegunaan, diantaranya berfungsi sebagai zat pembasah, emulgator, dan peningkatan kelarutan. Selain itu, Tween 80 juga aman bagi beberapa jenis hewan laboratorium dan hal ini menunjukkan bahwa Tween 80 adalah zat yang aman bagi manusia (Rowe, 2009).

K. Ekstruder

Ekstrusi adalah proses pelelehan material plastik akibat panas dari luar atau panas gesekan yang kemudian dialirkan ke *die* oleh *screw* membentuk produk yang diinginkan. Proses ekstrusi adalah proses kontinyu yang menghasilkan beberapa produk seperti, film plastik, tali rafia, pipa, peletan, lembaran plastik, fiber, filamen, selubung kabel dan beberapa produk lainnya. Ekstruder adalah mesin yang terdiri dari *hopper*, *barrel screw* dan *die*. Komponen mesin ekstruder disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6 Komponen Mesin Ekstruder

Pellet plastic atau disebut sebagai resin yang berada di sepanjang *hopper* dimasukkan kedalam *screw* melalui *barrel chamber*. *Pellet plastic* akan bergerak disepanjang *barrel* yang berputar dan menghasilkan gesekan, tekanan dan panas. Hasilnya *pellet plastic* akan meleleh dan selanjutnya keluar melalui *screw* yang berfungsi untuk menghomogenkan lelehan. Lelehan akan memasuki ruang yang dirancang dan mengalir merata pada *die*. Pada *die* juga terdapat filter yang berfungsi mencegah partikel atau benda asing untuk masuk.

Para *feedscrew*, *barel*, dan pengontrol suhu membentuk bagian dari ekstruder yang disebut unit *plastization*. *Plastization* sendiri didefinisikan sebagai konversi termoplastik untuk menjadi lelehan. Pada ekstruder untuk melelehkan *pellet plastic* digunakan pemanas atau *heater* yang memiliki suhu ± 230 °C (Rowendal, 2000).

Dalam hal mekanisme penggerakkan bahan dalam ekstruder, terdapat perbedaan yang nyata antara ekstruder *Single Screw Extruder* (SSE) dan *Twin Screw Extruder* (TSE). Pada *Single Screw Extruder* daya untuk menggerakkan bahan berasal dari pengaruh dua gesekan, yang pertama adalah gesekan yang diperoleh dari ulir dan bahan sedangkan yang kedua adalah gesekan antara dinding *barrel* ekstruder dan bahan. SSE membutuhkan dinding *barrel* untuk menghasilkan kemampuan menggerakkan yang baik, maka dinding selubung pada SSE memainkan peran penting dalam menentukan rancangan ekstruder (Linko *et al.*, 1982).

SSE memiliki ulir yang berputar di dalam sebuah *barrel*. Jika bahan yang diolah menempel pada ulir dan tergelincir dari permukaan *barrel*, maka tidak akan ada produk yang dihasilkan dari ekstruder karena bahan ikut berputar bersama ulir tanpa terdorong ke depan. Untuk menghasilkan output produksi yang maksimal maka bahan harus dapat bergerak dengan bebas pada permukaan ulir dan menempel sebanyak mungkin pada dinding.

Pada umumnya zona operasi pada SSE (tergantung spesifikasi mesin) terbagi menjadi tiga bagian yaitu :

(1) *Solid Transport Zone*

Pada zona ini bahan digerakkan dalam bentuk bubuk atau granula. Karena *output* produk yang dihasilkan harus sama dengan *input* bahan yang dimasukkan maka perencanaan yang buruk pada zona ini akan membatasi *output* yang dihasilkan.

(2) *Melting Zone*

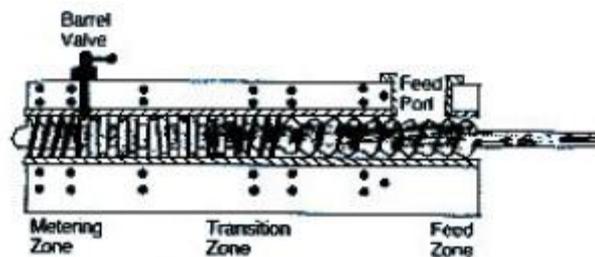
Pada zona ini bahan padat akan dipanaskan.

(3) *Pump Zone*

Pada bagian pertama zona ini, tinggi saluran berkurang disebabkan oleh peningkatan diameter dari ulir. Pada zona ini bahan mengalami tekanan untuk mengurangi jumlah ruang-ruang kosong pada bahan. Pada bagian kedua zona ini yang disebut juga sebagai *metering zone*, bahan digerakkan dan dihomogenisasi lebih lanjut. Pada beberapa ekstruder peningkatan tekanan terjadi di zona ini.

Kadang-kadang diperlukan beberapa zona tambahan selain tiga zona di atas, tetapi hal ini dilakukan sesuai dengan kebutuhan. Zona tambahan diperlukan untuk menyediakan daya tekan tambahan untuk pengadonan, homogenisasi bahan dan daerah dengan tekanan rendah untuk mengeluarkan udara dari bahan-bahan yang dipanaskan. Pada *pump zone* dimana saluran ulir dipenuhi oleh adonan bahan terdapat tiga jenis aliran yang dapat dibedakan (Janssen, 1978). Berikut ini adalah tipe-tipe aliran pada ekstruder:

- a. *Drag flow* disebabkan oleh pengaruh bersinggungannya bahan dengan *barrel* dan permukaan ulir.
- b. *Pressure flow* yang disebabkan oleh tekanan yang meningkat pada ujung ekstruder (*die*). Arah dari aliran ini berlawanan dengan arah *drag flow*.
- c. *Leakage flow*. Aliran melalui celah antara *barrel* dan gerigi ulir (Janssen, 1978).



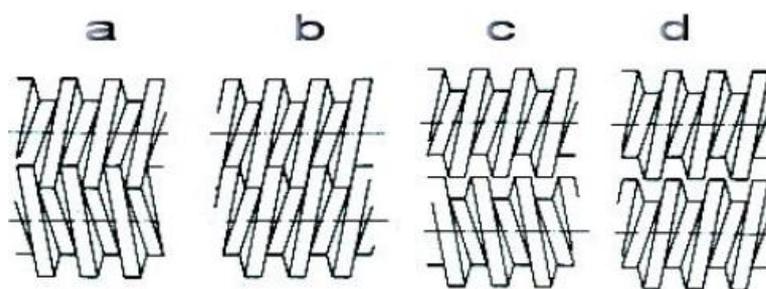
Gambar 7. Zona *Single Screw Extruder* (SSE)

(Van Zuilichem *et al.*, 1982)

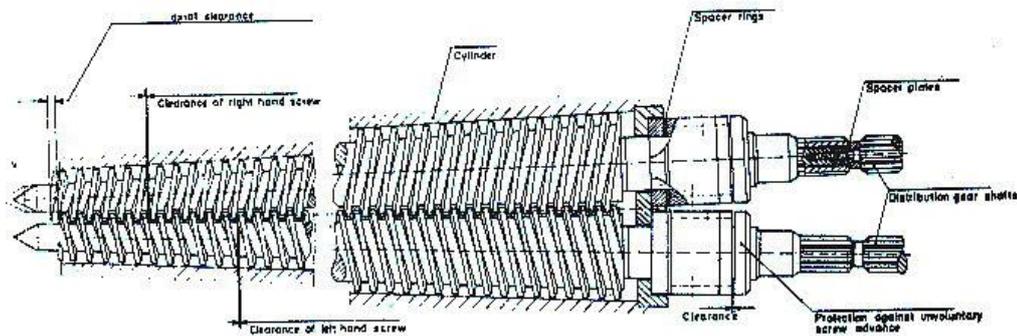
Pada ekstruder ulir ganda atau *Twin Screw Extruder* (TSE), dua ulir yang paralel ditempatkan dalam *barrel* berbentuk angka 8. Jarak ulir yang diatur dengan rapat akan mengakibatkan bahan bergerak di antara ulir dan *barrel* dalam sebuah ruang yang berbentuk C. Tujuannya ialah untuk mengatasi keterbatasan pada hasil kerja SSE seperti tergelincirnya bahan dari dinding *barrel*. Sebagai hasilnya bahan akan terhindar dari aliran balik (negatif) ke arah bahan masuk tetapi digerakkan pada arah positif yaitu menuju *die* tempat bahan keluar. Pada ekstruder tipe ini gesekan pada dinding *barrel* tidak terlalu penting diperhatikan walaupun sebenarnya hal ini tergantung dari proses pengolahan apa yang dilakukan.

Tetapi bentuk geometris ulir sangatlah penting untuk diperhatikan karena bentuk ulir ini dapat menyebabkan peningkatan tekanan pada ruang ekstruder yang akan menyebabkan aliran bahan dari satu ruang ke ruang yang lain baik ke arah negatif maupun positif (Linko *et al.*, 1982).

Secara umum, ulir pada ekstruder ulir ganda dapat dibagi menjadi dua kategori utama yaitu ulir *intermeshing* dan *non-intermeshing*. Pada ulir ekstruder tipe *non-intermeshing*, jarak antara poros ulir setidaknya sama dengan diameter luar ulir. Sedangkan pada ulir tipe *intermeshing*, jarak antar poros ulir lebih kecil daripada diameter luar ulir, atau permukaan ulir dimungkinkan dalam keadaan saling bersentuhan. Pada ulir tipe ini bahan yang tergelincir dari dinding *barrel* menjadi tidak mungkin karena ulir *intermeshing* yang satu akan mencegah bahan pada ulir lain untuk berputar dengan bebas (Linko *et. al.*, 1982). Tipe tipe *screw* disajikan pada Gambar 8 dan gambar dua buah *screw* paralel pada *Twin Screw Extruder* disajikan pada Gambar 9.



Gambar 8. Tipe-Tipe Screw (a) *counter rotating, intermeshing*, (b) *co-rotating, intermeshing*, (c). *counter rotating, non-intermeshing*, (d) *co-rotating, non-intermeshing* (Janssen, 1978).



Gambar 9. Dua Buah *Screw* Pararel Pada *Twin Screw Extruder*
(Van Zuilichem *et al.*, 1982)

L. Karakterisasi

(1) Particle Size Analyzer (PSA)

Perkembangan ilmu pengetahuan yang mengarah ke era nanoteknologi, para peneliti mulai menggunakan metode *laser diffraction (LAS)*. yang memiliki tingkat akurasi yang tinggi bila dibandingkan dengan metode analisa gambar maupun metode ayakan (*sieve analysis*). Metode ini menjadi prinsip dasar dalam instrumen *Particle Size Analyzer (PSA)*. Prinsip dari *Laser Diffraction* sendiri ialah ketika partikel-partikel melewati berkas sinar laser dan cahaya dihamburkan oleh partikel-partikel tersebut dikumpulkan melebihi rentang sudut yang berhadapan langsung. Distribusi dari intensitas yang dihamburkan ini yang akan dianalisis oleh komputer sebagai hasil distribusi ukuran partikel (Lusi, 2011).

Pengukuran partikel dengan menggunakan PSA biasanya menggunakan metode basah. Metode ini dinilai lebih akurat jika dibandingkan dengan metode kering ataupun pengukuran partikel dengan metode ayakan dan analisa gambar.

Terutama untuk sampel-sampel dalam orde nanometer yang cenderung memiliki aglomerasi yang tinggi. Hal ini dikarenakan partikel didispersikan ke dalam media

sehingga partikel tidak saling aglomerasi. Dengan demikian, ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*. Selain itu hasil pengukuran ditampilkan dalam bentuk distribusi, sehingga hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel.

Melalui analisis *Particle Size Analyzer* (PSA) diharapkan distribusi ukuran nanopartikel kitosan yang dihasilkan berada pada rentang nanometer dengan keseragaman ukuran yang baik.

Keunggulan penggunaan *Particle Size Analyzer* (PSA) dalam mengetahui ukuran partikel antara lain mudah digunakan, mampu mengukur dalam rentang 0,6 nanometer hingga 7 mikrometer dan lebih akurat jika dibandingkan dengan pengukuran partikel dengan alat lain seperti TEM ataupun SEM. Hal ini dikarenakan partikel dari sampel yang akan diuji didispersikan ke dalam sebuah media sehingga ukuran partikel yang terukur merupakan ukuran partikel tunggal. Selain itu, hasil pengukuran disajikan dalam bentuk distribusi, sehingga mampu menjelaskan keseluruhan kondisi sampel atau penyebaran ukuran rata-rata partikel dalam suatu sampel (Rusli, 2011).

(2) *Differential Thermal Analysis / Thermo Gravimetric Analysis (DTA/TGA)*

Differential Thermal Analysis (DTA) adalah suatu teknik analisis termal berdasarkan perubahan material yang diukur sebagai fungsi perubahan suhu. Steven (2001) menyatakan bahwa perubahan fasa terjadi akibat perubahan entalpi material. Kurva DTA dapat digunakan sebagai *finger print* suatu materi yang memiliki karakteristik khusus sehingga dapat digunakan sebagai dasar

pengukuran kualitatif. DTA memiliki keuntungan dibandingkan DSC dikarenakan dapat digunakan pada suhu yang tinggi, volume sampel yang dapat bervariasi serta dapat menentukan suhu dan reaksi dari material.

Pengukuran DTA didasarkan pada perbedaan temperatur antara sampel dengan referensi sebagai hasil reaksi dekomposisi material. Reaksi dekomposisi material ini diperoleh dalam bentuk kurva DTA yang diplot sebagai fungsi suhu terhadap waktu.

Sedangkan *Thermogravimetric Analysis* (TGA) adalah suatu teknik atau metode analitik yang digunakan untuk menentukan stabilitas termal material dan fraksi komponen yang bersifat *volatile* dengan cara menghitung perubahan berat yang dihubungkan dengan kenaikan suhu.

Analisis menggunakan TGA biasanya digunakan untuk menentukan karakteristik khusus suatu material (polimer), sehingga dapat menentukan penurunan suhu, kandungan material yang diserap, komponen organik maupun anorganik yang berada di dalam material, dekomposisi material dan residu bahan pelarut. TGA juga sering digunakan untuk kinetika korosi akibat oksidasi pada suhu tinggi.

Pengukuran dengan metode TGA dilakukan pada udara atau pada atmosfer inert, seperti gas helium atau argon, dan berat yang dihasilkan sebagai fungsi dari kenaikan suhu. Pengukuran dapat juga dilakukan pada atmosfer oksigen (1-5% O₂ di dalam atmosfer inert) untuk melambatkan oksidasi (Steven,2001).

Umumnya karakterisasi sampel menggunakan metode DTA/TGA dilakukan pada rentang suhu yang sangat tinggi, sekitar 190-1600 °C dan sampel yang digunakan

hanyalah sedikit (hanya beberapa mg) dan merupakan salah satu keuntungan dalam analisis menggunakan metode ini. Hal ini dikarenakan untuk mengurangi masalah *gradient thermal* yang diakibatkan terlalu banyaknya sampel yang digunakan sehingga menyebabkan berkurangnya sensitifitas serta akurasi dari DTA/TGA.

(3) *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

Metode analisis yang sangat penting dalam karakterisasi morfologi polimer adalah metode analisis menggunakan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. SEM adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang berfungsi untuk analisis morfologi atau menggambarkan permukaan suatu objek atau material.

Mikrajuddin A. dan Khairunrijal (2009) menjelaskan bahwa SEM menggunakan elektron berenergi tinggi yang ditembakkan ke permukaan material dan permukaan material yang terkena berkas elektron berenergi tinggi tersebut akan dipantulkan kembali sehingga menghasilkan elektron sekunder yang menuju ke segala arah. Intensitas pantulan dengan tingkat energi tertinggi kemudian akan ditangkap oleh detektor sehingga diperoleh informasi mengenai morfologi material seperti kelandaian, permukaan, dan arah kemiringan. Untuk memperoleh pencitraan yang baik, permukaan material haruslah dilapisi dengan logam sehingga dihasilkan elektron sekunder ketika ditembakkan dengan berkas elektron berenergi tinggi. Akan tetapi, bila material yang diamati berasal dari logam maka tidak perlu dilakukan pelapisan dengan logam lagi.

Scanning Electron Microscopy (SEM) adalah suatu instrumen yang menghasilkan seberkas elektron pada permukaan spesimen target dan mengumpulkan serta menampilkan sinyal-sinyal yang diberikan oleh material target. Penggunaan alat *Scanning Electron Microscopy* dalam morfologi kopolimer telah dikembangkan secara luas. Pada prinsipnya SEM terdiri dari kolom elektron (*electron coloum*), ruang sampel (*specimen chamber*) dan sistem vakum (*vacuum system*).

Prinsip analisis SEM adalah dengan menggunakan alat sinyal elektron sekunder. Berkas elektron diarahkan pada suatu permukaan spesimen yang telah dilapisi oleh suatu film konduktor. Pelapisan ini bertujuan agar polimer yang digunakan dapat menghasilkan arus listrik sehingga dapat berinteraksi dengan berkas elektron. Berkas elektron yang berinteraksi dengan spesimen dikumpulkan untuk menghasilkan sinyal. Sinyal ini digunakan untuk mengatur intensitas elektron pada suatu tabung televisi yang diarahkan serentak dengan sinar dari mikroskop. Interaksi berkas elektron dengan spesimen akan menghasilkan pola difraksi elektron yang dapat memberikan informasi mengenai kristalografi, jenis unsur dan distribusinya, dan morfologi dari permukaan bahan (Wu dalam Annisa, 2007).

(4) *Dynamic Mechanical Spertrometer* (DMS)

Dynamic Mechanical Spertrometer (DMS) atau lebih dikenal dengan *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA) adalah salah satu uji polimer yang berfungsi mengukur viskoelastik suatu sampel yang diukur sebagai fungsi frekuensi, waktu, suhu, tegangan, regangan dan lingkungan.

Penggunaan DMS khususnya pengukuran stress sinuisoidal dan strain dalam suatu material, memudahkan dalam pengukuran modulus yang kompleks. Variasi pada modulus kompleks dapat terjadi akibat perubahan suhu ataupun frekuensi.

Keadaan tersebut sangat berguna dalam penentuan transisison glass (Tg) dari suatu materi.

Pada instrument DMS, karakterisasi suatu material dapat mencakup fungsi yang sangat luas. Antara lain, dapat melakukan pengukuran statis *viscoelasticity*, *stress relaxation*, dan *dynamic viscoelasticity*. Relaksasi dari suatu material dapat ditentukan menggunakan DMS. Hal ini dikarenakan DMS mempunyai sensitivitas yang tinggi dan adanya *synthetic oscillation* mode dalam DMS sangat memudahkan untuk mengukur modulus transformasi secara cepat yang dilakukan dalam variasi frekuensi (Haines.2006).

Pengukuran sifat mekanik materi menggunakan DMS mengikuti Hukum Hooke dimana materi diibaratkan sebuah pegas. Dalam Hukum Hooke, *elastic* atau *Young Modulus* (E) diperoleh pada sampel yang lunak dengan teknik bending atau tension. Teknik ini memungkinkan sifat *shear mode* dan *shear Modulus* (G) diperoleh dengan tepat.

$$\sigma(t) = E * (\omega) \varepsilon(t) \quad (1)$$

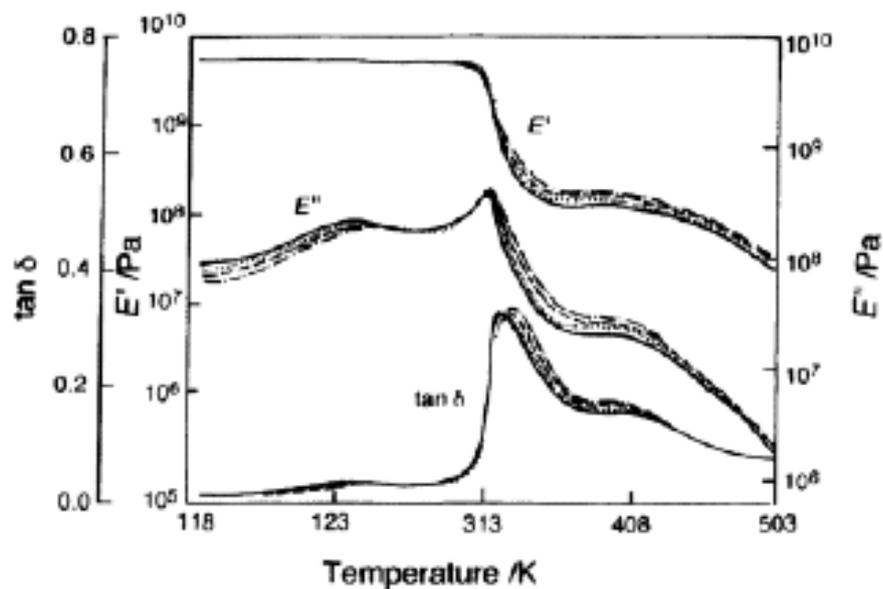
$$E * (\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (2)$$

$$\tan \sigma = \frac{E''}{E'} \quad (3)$$

Dimana

E^* = Young Modulus
 σ = Stress Oscillation
 ϵ = Strain Amplitude
 E' = Storage Modulus
 E'' = Loss Modulus
 $\tan \sigma$ = Phase Angle

Umumnya, nilai E' , E'' , dan $\tan \sigma$ dibuat berlawanan dengan temperature dan waktu. DMA adalah instrument yang memiliki sensitivitas yang baik dalam pengukuran nilai T_g dari polimer. Pergerakan rantai samping dan rantai induk dari area polimer yang spesifik ataupun *local relaxation mode* yang tidak dapat diukur dengan DSC dapat diamati dengan DMA.



Gambar 10. Kurva DMA dari poly(vinyl alcohol) yang menunjukkan nilai E' , E'' , dan $\tan \sigma$ sebagai fungsi temperature pada frequency 0.5, 1.0, dan 10 Hz (Hatakeyama, 1999)