

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Polimer

Polimer merupakan molekul yang sangat besar yang tersusun dari gabungan satuan-satuan kecil pembentuknya yang berupa molekul-molekul kecil. Satuan molekul pembentuk itu disebut monomer. Polimer berasal dari bahasa Yunani yaitu *poly* dan *mer*. *Poly* berarti banyak dan *mer* yang berarti satuan atau bagian (Cowd,1991).

Ciri utama polimer adalah mempunyai rantai yang panjang dan berat molekul yang besar. Polimer juga 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/sumber, bentuk sifat termal, komposisi, fase dan sumber polimer.

Berdasarkan sumbernya, polimer dibedakan menjadi 2 jenis, yaitu:

a. Polimer Alam

Polimer alam merupakan polimer yang terjadi melalui proses alami. Contoh polimer alam anorganik seperti tanah liat, silika, pasir, sol-gel, dan 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.

b. Polimer Sintetik

Polimer sintetik adalah polimer yang dibuat melalui reaksi kimia seperti karet fiber, nilon, *polyester*, plastik polisterena, dan polietilen (Billmeyer dalam Widyastuti, 2010).

Sedangkan berdasarkan struktur rantainya, polimer dapat dibagi menjadi tiga jenis yaitu:

a. Polimer rantai lurus

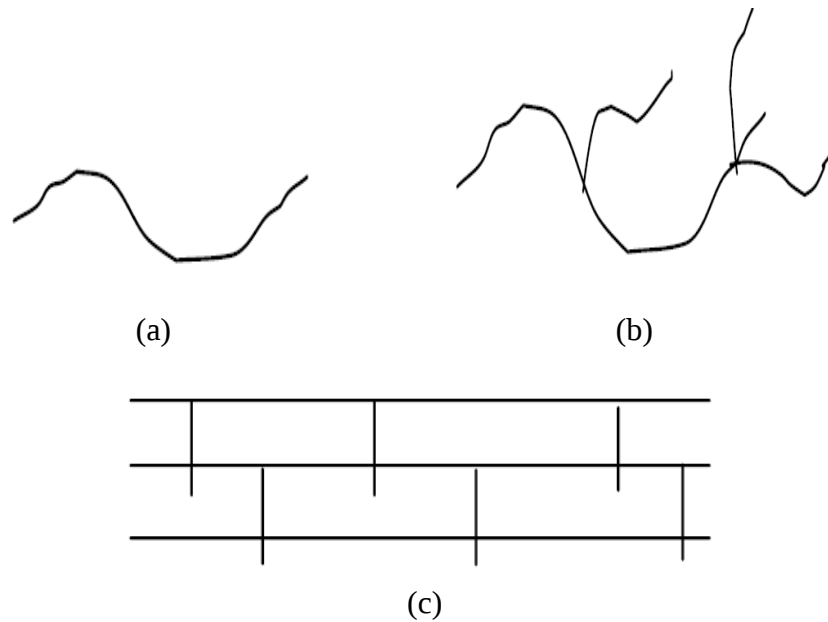
Polimer rantai lurus merupakan bentuk pengulangan kesatuan yang berulang-ulang yang memiliki bentuk lurus (seperti rantai) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1(a) .

b. Polimer bercabang

Polimer bercabang merupakan gabungan dari beberapa rantai lurus atau bercabang yang dapat bergabung melalui ikatan silang menjadi polimer berikat silang, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1(b).

c. Polimer tiga dimensi atau polimer jaringan

Polimer tiga dimensi merupakan polimer yang jika ikatan silangnya terjadi keberbagai arah, maka akan membentuk polimer tiga dimensi atau disebut juga dengan polimer jaringan, seperti yang ditunjukkan 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:

a. Homopolimer

Polimer yang disusun oleh satu jenis monomer dan merupakan polimer sederhana. Contohnya polivinilklorida, polietilen dan lain-lain.

b. Heteropolimer (kopolimer)

Polimer yang disusun oleh dua atau lebih monomer yang berbeda. Kopolimer terbagi menjadi beberapa jenis, yaitu :

- a) Kopolimer acak yaitu kopolimer yang monomer-monomernya tersusun secara acak.
- b) Kopolimer berselang-seling yaitu kopolimer yang unit-unit monomer pembangunnya tersusun secara bergantian.
- c) Kopolimer blok yaitu kopolimer yang susunan monomer-monomernya membentuk blok-blok.
- d) Kopolimer cangkok/graft/tempel yaitu kopolimer yang terdiri dari rantai polimer dari suatu monomer sebagai tulang punggung dan di tempat-tempat tertentu tertempel rantai polimer lain dari monomer yang lain.

Berdasarkan sifat termal polimer dibagi menjadi dua jenis yaitu:

a. Polimer termoplastik

Polimer jenis ini bersifat lunak, mudah larut pada pelarut yang sesuai, meleleh (*viscous*) bila dipanaskan dan menjadi keras dan kaku (*rigid*) bila didinginkan. Struktur molekulnya linier atau bercabang tanpa ikatan silang antar rantai. Contohnya adalah: polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorida (PVC), nilon dan poliester.

b. Polimer termoset

Polimer jenis ini mempunyai sifat sukar larut, tidak melunak, lebih tahan terhadap asam dan basa, memiliki berat molekul yang tinggi, melebur bila pertama kali dipanaskan dan mengeras secara permanen bila 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 melamin formaldehida (formika) (Rahmat, 2008).

Selanjutnya berdasarkan fasenya, polimer terdiri dari dua jenis yaitu:

a. Kristalin

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

b. Amorf

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

2. Polimerisasi

Polimerisasi merupakan proses pembentukan polimer dimana monomer-monomernya bereaksi membentuk rantai panjang. Polimerisasi dibagi menjadi dua golongan, yaitu polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi (Cowd, 1991).

a. Polimerisasi Adisi

Polimerisasi adisi merupakan polimerisasi yang terbentuk dari reaksi polimerisasi disertai dengan pemutusan ikatan rangkap diikuti oleh adisi dari monomer-monomernya yang membentuk ikatan tunggal. Dalam reaksi ini tidak terbentuk molekul-molekul kecil seperti H_2O (Azizah, 2004).

Molekul polimer berikatan rangkap sangat peka terhadap insiator maupun energi radiasi atau kalor yang membentuk suatu spesi aktif. Selanjutnya dengan monomer lain, pusat aktif tersebut akan membentuk polimer adisi dengan

memindahkan gugus pusat aktif pada ujung rantai polimer. Pusat aktif dapat bereaksi dengan molekul medium atau molekul lain dalam sistem dengan waktu yang singkat. Seperti halnya reaksi, polimerisasi adisi melibatkan tahap-tahap : inisiasi, propagasi, dan terminasi. Pemicu yang digunakan biasanya adalah peroksida yang dapat terdekomposisi menjadi radikal bebas oleh pengaruh kalor dan radiasi. Karena kemantapan rendah, ikatan rangkap $C=C$ akan mudah diserang oleh radikal pemicu, walaupun tidak semua monomer vinil dapat mengalami reaksi polimerisasi adisi secara radikal (Cowd, 1991). Berikut adalah tahap-tahap pada reaksi polimerisasi radikal :

a) Inisiasi

Tahap inisiasi adalah tahap awal pembentukan radikal bebas. Radikal bebas dapat dihasilkan dari dekomposisi termal senyawa peroksida dan hiperoksida. Radikal dari senyawa tersebut beradisi pada ikatan ganda dua karbon dari monomer penyusun molekul.

b) Propagasi

Setelah inisiasi, radikal bebas tersebut akan mengawali sederetan reaksi di mana terbentuk radikal bebas baru. Secara kolektif, terbentuknya reaksi-reaksi ini disebut tahap propagasi. Rantai karbon terus memanjang hingga terjadi reaksi penghentian rantai.

c) Terminasi

Proses terminasi akan berlangsung sampai molekul monomer habis bereaksi. Bila konsentrasi monomer sistem menurun kemungkinan reaksi antara pusat aktif dengan monomer menjadi kecil. Sebaliknya pusat aktif akan cenderung

berinteraksi satu sama lain dengan spesies lain dalam sistem membentuk polimer yang mantap. Di samping ketiga reaksi di atas, proses polimerisasi radikal selalu diikuti proses lain yang melibatkan interaksi radikal dengan molekul disekitar pelarut, aditif bahkan monomer. Interaksi ini dikenal dengan proses alih rantai dan membentuk radikal baru yang mantap (Seymour, 1978).

b. Polimerisasi Kondensasi

Polimerisasi kondensasi merupakan proses polimerisasi yang terjadi secara bertahap melibatkan reaksi dua atau lebih molekul gugus fungsi antara molekul-molekul polimer menghasilkan polimer berukuran besar disertai pelepasan molekul air melalui reaksi kondensasi. Selain itu reaksi kondensasi membentuk polimer yang lebih *rigid* karena membentuk struktur tiga dimensi yang kompleks (Rahmat, 2008).

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 H_2O dan O_2 . 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 sebagai berikut:

polipropilen (PP), polietilen (PE), polivinil klorida (PVC), polistiren (PS), dan polietilen tereftalat (PET) (Pranamuda dalam Pramudita, 2013).

C. *Biodegradable Plastic*

Biodegradable didefinisikan sebagai kemampuan dekomposisi polimer yang memiliki berat molekul yang tinggi untuk terurai di alam menjadi karbondioksida, metana, air, komponen anorganik maupun organik melalui reaksi enzimatik mikroorganisme dalam jangka waktu tertentu.

Biodegradable plastic adalah plastik yang dapat digunakan layaknya plastik konvensional, namun akan hancur terurai oleh aktivitas mikroorganisme menjadi hasil akhir air dan gas karbondioksida setelah habis terpakai dan dibuang ke lingkungan (Pranamuda dalam Pramudita, 2013). Pengomposan yang sempurna sampai ke tahap mineralisasi akan menghasilkan karbon dioksida dan air (Budiman, 2003).

Polimer-polimer yang mampu terdegradasi harus memenuhi beberapa kriteria, yaitu mengandung salah satu dari jenis ikatan asetal, amida, atau ester, memiliki berat molekul dan kristalinitas rendah, serta memiliki hidrofilitas yang tinggi. Persyaratan ini tidak sesuai dengan spesifikasi teknis plastik yang diinginkan dan dibutuhkan pasar sehingga perlu adanya pengoptimalan pengaruh berat molekul, kristalinitas dan hidrofilitas terhadap biodegradabilitas dan sifat mekanik (Narayan, 2006).

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

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 (*biodegradable plastic*)
 - Dapat dibuang dan hancur terurai
 - Segmentasi produk untuk kemasan pangan
 - Mampu mengalihkan pengolahan sampah dari *landfill* dan *incinerator*

(Narayan, 2006).

Biodegradable plastic dapat dihasilkan melalui tiga cara yaitu:

- a. Biosintesis, seperti pada pati dan selulosa
- b. Bioteknologi, seperti pada *polyhydroxyl fatty acid*
- c. Proses sintesis kimia seperti pada pembuatan poliamida, poliester dan polivinil alkohol

Kelompok biopolimer yang menjadi bahan dasar dalam pembuatan *biodegradable plastic*, yaitu:

1. Campuran biopolimer dengan polimer sintetis. Bahan ini memiliki nilai biodegradabilitas yang rendah dan biofragmentasi sangat terbatas.
2. Poliester. Biopolimer ini dihasilkan secara fermentasi dengan mikroba genus *Alcaligenes* dan dapat terdegradasi secara penuh oleh bakteri, jamur, dan alga.

3. Polimer pertanian. Polimer pertanian diantaranya, *cellophan*, seluloasetat, kitin, *pullulan* (Latief, 2001).

D. Pati Termoplastik

Pati termoplastis dihasilkan melalui pemrosesan pada suhu dan gesekan tinggi sehingga pati bersifat termoplastik dan bisa dicetak. Pembentukan pati termoplastis dipengaruhi oleh kondisi proses dan formulasi bahan yang digunakan. Selama proses termoplastis, air akan masuk dalam pati dan bahan pemlastis akan berperan sangat signifikan. Bahan pemlastis akan membentuk ikatan hidrogen dengan pati, sehingga terjadi reaksi antara gugus hidroksi dan molekul pati yang membuat pati menjadi lebih plastis. Dalam kondisi normal, air yang ditambahkan 10-20% dan secara opsional dapat ditambahkan pelarut dan bahan aditif lainnya. Faktor-faktor yang berpengaruh dalam pembentukan pati termoplastis yaitu :

- Parameter proses: kecepatan ulir, laju alir bahan dalam ekstruder, suhu dan profil ekstruder, geometri ekstruder, dan jenis *pelletizer*.
- Parameter formulasi: jenis pati, konsentrasi air, konsentrasi dan jenis zat pemlastis, serta konsentrasi dan jenis aditif.

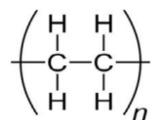
Pati termoplastis lebih tahan terhadap deformasi dikarenakan adanya bahan pemlastis dan destrukturisasi granular menyebabkan deformasi hanya akan terjadi disepanjang matriks dimana tegangan (*stress*) diberikan, sehingga kerusakan permanen dapat diminimalkan (Ishiaku *et al.*, 2002). Pati termoplastis memiliki keunggulan dalam hal kemudahan proses, morfologi akhir yang lebih baik dan

penyebaran partikel yang lebih merata dengan adanya proses destrukturisasi. Namun demikian, pati termoplastis sensitif terhadap air, memungkinkan terjadinya migrasi bahan pemlastis dan rekristalisasi berlebih akan memberikan sifat rapuh (Huneault dan Li, 2007).

Bahan pemlastis memegang peranan penting dalam pembuatan pati termoplastis. Pemlastis adalah bahan organik dengan berat molekul rendah yang ditambahkan untuk memperlemah kekakuan dari polimer, sekaligus meningkatkan fleksibilitas dan eksentibilitas polimer (Julianti dan Nurminah, 2006). Adanya bahan pemlastis akan berpengaruh negatif terhadap sifat mekanik plastik, yaitu memberikan sifat “*soft and weak*” (Kalambur dan Rizvi, 2006).

E. Polietilen

Polietilen adalah salah satu dari *polyolefin* yang paling banyak digunakan secara komersial disebabkan memiliki banyak sifat-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 dipermukaannya yang rendah telah membatasi pemanfaatan PE.



Gambar 2. Struktur Polietilen

Polietilen (PE) merupakan film yang lunak, transparan dan fleksibel, memiliki kekuatan benturan serta kekuatan sobek yang baik. Dengan pemanasan akan

menjadi lunak dan mencair pada suhu 109-120°C. Berdasarkan sifat permeabilitasnya yang rendah serta sifat-sifat mekaniknya yang baik, polietilen memiliki ketebalan 0,001 hingga 0,01 inci yang banyak digunakan sebagai bahan dasar dalam industri plastik. Karena sifatnya yang termoplastik, polietilen mudah dibuat plastik dengan derajat kerapatan yang baik .

Polietilen tidak larut dengan pelarut apapun pada suhu kamar, tetapi mengembang oleh hidrokarbon dan tetraklorometana, tahan terhadap asam dan basa kecuali asam nitrat pekat, rentan terhadap cahaya dan oksigen.

Secara umum polietilen dibagi menjadi beberapa kelas diantaranya (Peacock, 2000) :

1. Polietilen dengan densitas tinggi atau *High Density Polyethylene* (HDPE).

Strukturnya lebih dekat dengan polietilen murni, yang terdiri dari molekul tidak bercabang dengan beberapa defek menuju bentuk linearnya, dengan rendahnya tingkat defek dan dapat menghindari penggabungan, sehingga derajat kristalisasi yang tinggi tercapai. HDPE memiliki densitas 0,94-0,97 g/cm³. HDPE lebih kaku dan keras dibandingkan bahan dengan densitas rendah, serta tahan korosi. Aplikasi HDPE misalnya papan pemotong makanan (talenan), dinding pelapis tahan korosi, pinggiran roda pipa dan perisai radiasi.

2. Polietilen dengan densitas rendah atau *Low Density Polyethylene* (LDPE),

dinamakan LDPE karena terdiri dari konsentrasi substansial cabang dimana dapat menghindari proses kristalisasi, menghasilkan densitas yang relatif rendah. LDPE memiliki densitas 0,90-0,94 g/cm³. Aplikasi LDPE misalnya

sebagai tempat menyimpan makanan, peralatan laboratorium dan lapisan pelembab.

3. *Linear Low Density Polyethylene* atau polietilen linear (LLDPE) dengan densitas rendah terdiri dari molekul dengan tulang punggung polietilen linear yang ditempelkan dengan gugus alkil pendek secara random. LLDPE memiliki densitas 0.90-0.94 g/cm³.
4. *Very Low Density Polyethylene* atau polietilen dengan densitas sangat rendah dikenal sebagai polietilen dengan densitas ultra rendah, yang terbentuk dari polietilen linear densitas rendah dimana memiliki konsentrasi cabang rantai pendek lebih tinggi. Polietilen jenis ini memiliki densitas 0,86-0,90 g/cm³.

F. Pati

Pati merupakan homopolimer glukosa dengan ikatan α -glikosidik. Berbagai macam pati tidak sama sifatnya, tergantung dari panjang rantai C-nya, serta apakah lurus atau bercabang rantai molekulnya. Pati terdiri dari dua fraksi yang dapat dipisahkan dengan air panas. Fraksi terlarut disebut amilosa dan fraksi tidak larut disebut amilopektin. Amilosa mempunyai struktur lurus dengan ikatan α -(1,4)-D-glukosa, sedang amilopektin mempunyai cabang dengan ikatan α -(1,6)-D-glukosa (Winarno, 2002).

Sumber pati utama di Indonesia adalah beras. Di samping itu dijumpai beberapa sumber pati lainnya yaitu : jagung, kentang, tapioka, sagu, gandum, dan lain-lain. Dalam bentuk aslinya secara alami pati merupakan butiran-butiran kecil yang

sering disebut butir pati. Bentuk dan ukuran butir pati merupakan karakteristik setiap jenis pati, karena itu digunakan untuk identifikasi. Dalam keadaan murni butir pati berwarna putih, mengkilat, tidak berbau dan tidak berasa, dan secara mikroskopik butir pati dibentuk oleh molekul-molekul yang membentuk lapisan tipis yang terusun terpusat. Butir pati bervariasi dalam bentuk dan ukuran, ada yang berbentuk bulat, oval, polihedral atau poligonal. Demikian juga ukurannya, mulai kurang dari 1 mikron sampai 150 mikron tergantung sumber patinya. Selain ukuran butir pati, karakteristik lain adalah bentuk, keseragaman butir pati, lokasi hilum, serta permukaan butir patinya. Ukuran dan morfologi butir pati bergantung pada jenis tumbuhan penghasil pati (Anonim, 2006).

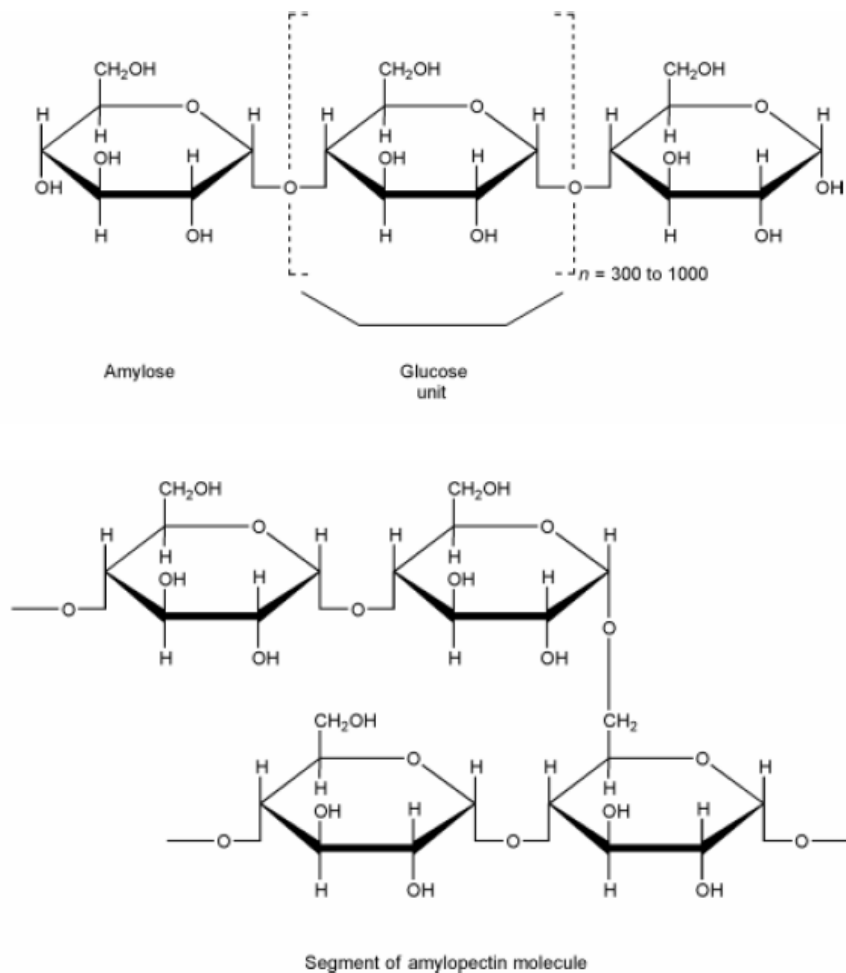
Pati tersusun paling sedikit oleh tiga komponen utama yaitu amilosa, amilopektin dan material antara seperti, protein dan lemak. Umumnya pati mengandung 15 – 30% amilosa, 70 – 85% amilopektin dan 5 – 10% material antara. Struktur dan jenis material antara tiap sumber pati berbeda tergantung sifat-sifat botani sumber pati tersebut. Secara umum dapat dikatakan bahwa pati biji-bijian mengandung bahan antara yang lebih besar dibandingkan pati batang dan pati umbi (Heckman E, 1977).

Kandungan pati pada setiap tumbuhan berbeda, tergantung pada masing-masing spesiesnya, bahkan kandungan pati dapat bervariasi pada bagian yang berbeda dari tumbuhan yang sama (Lehninger, 1982).

Kegunaan pati dan turunannya pada industri minuman dan *confectionery* memiliki persentase paling besar yaitu 29 %, pada industri makanan dan pada industri kertas masing-masing sebanyak 28 %, pada industri farmasi dan bahan kimia 10

%, pada industri non pangan 4% dan sebagai makanan ternak sebanyak 1 %.

Untuk memperoleh sifat-sifat yang digunakan pada aplikasi tertentu pada industri tertentu sering dilakukan modifikasi pati (Belitz dan Grosch, 1987).



Gambar 3. Struktur Pati (Rowe, *et al.*, 2009)

G. Tapioka

Tapioka adalah pati yang diekstrak dari ubi kayu. Dalam memperoleh pati dari ubi kayu (tapioka), harus mempertimbangkan usia atau kematangan dari tanaman ubi kayu. Usia optimum yang telah ditentukan dari hasil percobaan terhadap salah satu varietas ubi kayu yang berasal dari Jawa yaitu San Pedro Preto adalah sekitar

18-20 bulan (Grace, 1977). Ketika umbi ubi kayu dibiarkan di tanah, jumlah pati akan meningkat hingga pada titik tertentu, lalu umbi akan menjadi keras dan menyerupai kayu, sehingga umbi akan sulit untuk ditangani dan diolah.

Komposisi kimia tapioka dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1 . Komposisi Kimia Tapioka

Komponen	Jumlah
Air	11,30
Pati	88,01
Protein	0,50
Lemak	0,10
Abu	0,09

(Brautlect dalam Maharaja, 2008)

Bila pH terlalu tinggi, pembentukan pasta semakin cepat tercapai tetapi cepat turun lagi. Sebaliknya, bila pH terlalu rendah, maka pembentukan pasta menjadi lambat dan viskositasnya akan turun bila proses pemanasan dilanjutkan. *The Tapioca Institute of America* (TIA) menetapkan standar pH tapioka sekitar 4,5-6,5 (Radley, 1976).

Tapioka yang baik adalah tepung yang tidak menggumpal dan memiliki kehalusan yang baik. Dalam SNI, tidak dipersyaratkan mengenai kehalusan tapioka. Salah satu institusi yang mensyaratkan kehalusan tapioka adalah *The Tapioca Institute of America* (TIA), yang membagi tapioka menjadi tiga kelas berdasarkan kehalusannya yaitu tingkat A, B, dan C dengan masing-masing ukuran ayakan sebesar 140 mesh (99% lolos ayakan), 80 mesh (99% lolos ayakan), dan 60 mesh (95% lolos ayakan) (Radley, 1976).

Tapioka dibuat dengan mengekstrak bagian umbi ubi kayu. Proses ekstraksi umbi kayu relatif mudah karena kandungan protein dan lemaknya rendah. Jika proses pembuatannya dilakukan dengan baik, pati yang dihasilkan akan berwarna putih bersih (Mardipana dan Rony, 2004).

H. *Plasticizer*

Plasticizer didefinisikan sebagai bahan non volatil, bertitik didih tinggi jika ditambahkan pada material lain dan dapat merubah sifat material tersebut. Penambahan *plasticizer* dapat menurunkan kekuatan intermolekuler, meningkatkan fleksibilitas film dan menurunkan sifat barrier film. *Plasticizer* ditambahkan pada pembuatan *edible film* untuk mengurangi kerapuhan meningkatkan fleksibilitas dan ketahanan film terutama jika disimpan pada suhu rendah.

Mekanisme proses plastisasi polimer sebagai akibat penambahan *plastisizer* berdasarkan Darby 1982 di dalam : Di Gioia and Guilbert, 1999, melalui urutan sebagai berikut:

1. Pembasahan dan adsorpsi.
2. Pemecahan dan atau penetrasi pada permukaan
3. Absorpsi, difusi.
4. Pemutusan pada bagian amorf.
5. Pemotongan struktur.

Beberapa jenis *plasticizer* yang dapat digunakan dalam pembuatan *edible film* adalah gliserol, lebah, polivinil alkohol, sorbitol, asam laurat, asam oktanoat, asam laktat, trietilen glikol, polietilen glikol, *acetylated monoglyceride* (Acetem).

I. *Plasticizer* Gliserol

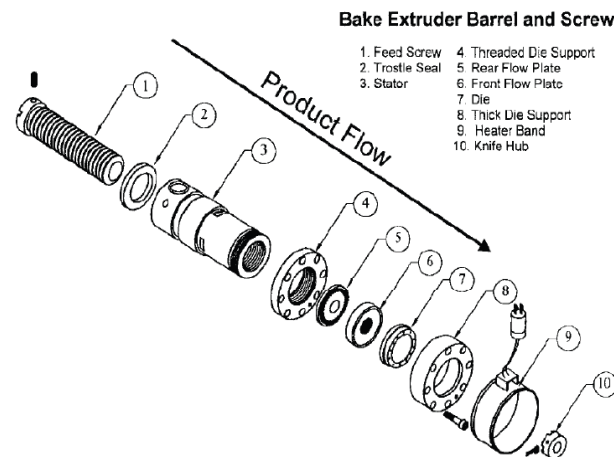
Salah satu senyawa yang penting dari alkil trihidrat adalah gliserol (propan-1,2,3-triol) dengan rumus $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$. Senyawa ini kebanyakan ditemui hampir disemua lemak hewani dan minyak nabati sebagai ester gliseril dari asam palmitat, stearat dan oleat (Austin, 1985). Senyawa ini bermanfaat sebagai anti beku (anti *freeze*) dan juga merupakan senyawa yang higroskopis sehingga banyak digunakan untuk mencegah kekeringan pada tembakau, pembuatan tinta dan parfum obat-obatan, kosmetik, pada bahan makanan dan minuman serta penggunaan lainnya (Austin, 1984). Gliserol banyak dihasilkan dari industri oleokimia di Sumatera Utara merupakan bahan baku yang sangat potensial untuk dikembangkan menjadi produk yang bernilai ekonomis tinggi. Gliserol dapat diperoleh dari pemecahan ester asam lemak dari minyak dan lemak dari industri oleokimia (Bhat, 1990).

Pada industri oleokimia gliserol dapat ditransformasikan melalui interesterifikasi membentuk monogliserida dan digliserida. Gliserol kebanyakan dijumpai hampir pada semua lemak hewan, minyak nabati dan minyak ikan lainnya. Gliserol juga dapat diubah menjadi turunan alkilosa propanol amin untuk digunakan sebagai aditif bahan bakar seperti senyawa hidroksilat gliseril eter (I) dan dimernya (II) (De Caro, 1997).

Gliserol efektif digunakan sebagai *plasticizer* pada film hidrofilik, seperti film berbahan dasar pati, gelatin, pektin, dan karbohidrat lainnya termasuk kitosan. Penambahan gliserol akan menghasilkan film yang lebih fleksibel dan halus. Gliserol adalah molekul hidrofilik yang relatif kecil dan dapat dengan mudah disisipkan di antara rantai protein dan membentuk ikatan hidrogen dengan amida. Gliserol dapat meningkatkan pengikatan air pada *edible film*.

J. Ekstruder

Ekstrusi adalah proses pelelehan material plastik secara *continue* akibat panas dari luar atau panas gesekan yang kemudian dialirkan ke *die* oleh *screw* membentuk produk yang diinginkan. Proses ini dapat menghasilkan beberapa produk seperti, film plastik, tali rafia, pipa, peletan, lembaran plastik, fiber, filamen, selubung kabel dan beberapa produk lainnya. Ekstruder merupakan mesin yang mampu melakukan proses pencampuran yang bertujuan agar bahan homogen dan terdispersi dengan baik (Frame, 1994). Ekstruder merupakan suatu alat yang terdiri dari empat bagian utama, yaitu: ulir (*feed screw*), tabung/laras (*stator/barrel*), lubang berukuran relatif kecil (*die*), dan pisau (*knife*). Rasio antara panjang dan diameter dari tabung (L/D) adalah sekitar 2 – 4 (Burtea, 2002). yang ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Bagian ekstruder tipe *bake* (Burtea, 2002).

Dalam ekstruder sampel diisikan melalui corong ke dalam laras/tabung berulir secara berkesinambungan. Putaran ulir menyebabkan sampel terdorong ke bagian *die*. Selama proses ini, bahan mengalami gaya tekan dan gesekan antara ulir dengan sampel. Gesekan yang dialami oleh sampel menimbulkan kalor yang memanaskan sampel tersebut. Sampel yang keluar dari *die* selanjutnya dipotong pada panjang tertentu oleh pisau yang berputar. Bahan yang telah keluar dari ekstruder mengalami perubahan tekanan dan suhu yang jauh lebih rendah daripada di dalam ekstruder. Pada kondisi tersebut air di dalam sampel, sebelumnya dalam keadaan bersuhu tinggi (120 – 160 °C) dan bertekanan tinggi (70 – 150 atm) di dalam ekstruder, akan mudah menguap ke udara. Hal ini menyebabkan terciptanya rongga – rongga udara di dalam sampel sekaligus tertariknya molekul sampel. Kondisi ini menyebabkan proses pengembangan bahan.

Para *feedscrew*, *barel*, dan pengontrol suhu membentuk bagian dari ekstruder yang disebut unit *plastication*. *Plastication* sendiri didefinisikan sebagai konversi

termoplastik untuk menjadi lelehan. Pada ekstruder untuk melelehkan *pellet plastic* digunakan pemanas atau *heater* yang memiliki suhu $\pm 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (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. *Single Screw Extruder* membutuhkan dinding *barrel* untuk menghasilkan kemampuan menggerakkan yang baik, maka dinding selubung pada *Single Screw Extruder* 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.

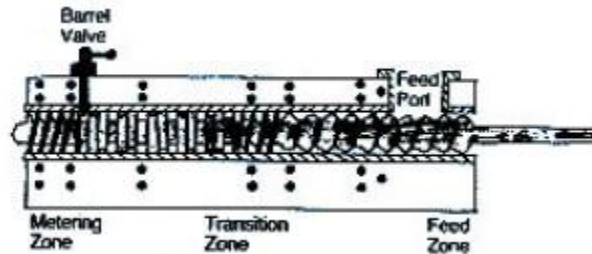
3. *Pump Zone.*

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).



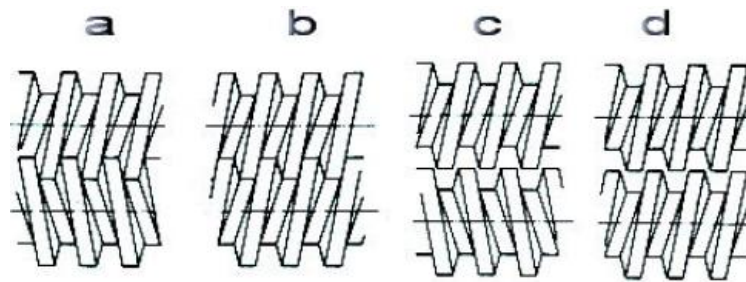
Gambar 5. Zona *Single Screw Extruder* (SSE) (Van Zuilichem *et al.*, 1982)

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-*

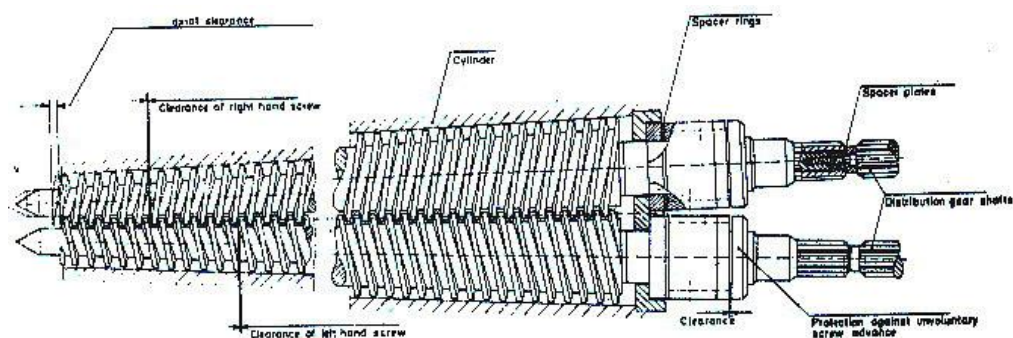
intermeshing, jarak antara poros ulir setidaknya sama dengan diameter luar ulir. Sedangkan pada ulir tipe *intermeshing*, jarak antar poros ulir lebih kecil daripada diameter luar ulir, atau permukaan ulir dimungkinkan dalam keadaan saling bersentuhan. Pada ulir tipe ini bahan yang tergelincir dari dinding *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 6 dan gambar dua buah screw paralel pada *Twin Screw Extruder* disajikan pada Gambar 7.



Gambar 6. Tipe-Tipe Screw (Janssen, 1978)

a. counter rotating, intermeshing
d. co-rotating, non-intermeshing

c. counter rotating, non-intermeshing
b. co-rotating, intermeshing



Gambar 7. Dua Buah Screw Paralel Pada *Twin Screw Extruder* (Van Zuilichem *et al.*, 1982)

K. Spektrofotometri Fourier Transform Infrared (FTIR)

Spektrofotometri Infra Merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75 – 1.000 μm atau pada bilangan gelombang 13.000 – 10 cm^{-1} . Radiasi elektromagnetik dikemukakan pertama kali oleh *James Clark Maxwell*, yang menyatakan bahwa cahaya secara fisis merupakan gelombang elektromagnetik, artinya mempunyai vektor listrik dan vektor magnetik yang keduanya saling tegak lurus dengan arah rambatan. Peralatannya adalah sumber cahaya inframerah, monokromator, dan detektor (Hardjono, 1990).

Pada dasarnya Spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) adalah sama dengan Spektrofotometer IR dispersi, yang membedakannya adalah pengembangan pada sistem optiknya sebelum berkas sinar infra merah melewati contoh. Dasar pemikiran dari Spektrofotometer FTIR adalah dari persamaan gelombang yang dirumuskan oleh Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) seorang ahli matematika dari Perancis. Pada sistem optik FTIR digunakan radiasi LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) yang berfungsi sebagai radiasi yang diinterferensikan dengan radiasi infra merah agar sinyal radiasi infra merah yang diterima oleh detektor secara utuh dan lebih baik.

Detektor yang digunakan dalam Spektrofotometer FTIR adalah TGS (*Tetra Glycerine Sulphate*) atau MCT (*Mercury Cadmium Telluride*). Detektor MCT lebih banyak digunakan karena memiliki beberapa kelebihan dibandingkan detektor TGS, yaitu memberikan respon yang lebih baik pada frekuensi modulasi

tinggi, lebih sensitif, lebih cepat, tidak dipengaruhi oleh temperatur, sangat selektif terhadap energi vibrasi yang diterima dari radiasi infra merah.

Vibrasi yang digunakan untuk identifikasi adalah vibrasi tekuk, khususnya vibrasi *rocking* (goyangan), yaitu yang berada di daerah bilangan gelombang 2000 – 400 cm^{-1} . Karena di daerah antara 4000 – 2000 cm^{-1} merupakan daerah yang khusus yang berguna untuk identifikasi gugus fungsional. Daerah ini menunjukkan absorbs yang disebabkan oleh vibrasi regangan. Sedangkan daerah antara 2000 – 400 cm^{-1} seringkali sangat rumit, karena vibrasi regangan maupun bengkokan mengakibatkan absorpsi pada daerah tersebut. Dalam daerah 2000 – 400 cm^{-1} tiap senyawa organik mempunyai absorpsi yang unik, sehingga daerah tersebut sering juga disebut sebagai daerah sidik jari (*fingerprint region*). Meskipun pada daerah 4000 – 2000 cm^{-1} menunjukkan absorpsi yang sama, pada daerah 2000 – 400 cm^{-1} juga harus menunjukkan pola yang sama sehingga dapat disimpulkan bahwa dua senyawa adalah sama.

Pada analisis dengan spektrofotometer FTIR diharapkan terlihat pita serapan melebar dengan intensitas kuat pada daerah 3500-3000 cm^{-1} yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur OH, pita serapan diatas 3300 cm^{-1} yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur NH amina. Pita serapan lainnya yang menunjukkan adanya vibrasi NH amina yaitu pada daerah 1650-1550 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi tekuk NH_2 (amina primer), diharapkan muncul pita serapan pada daerah 1250-1000 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur CN, pita serapan pada daerah 3000-2850 cm^{-1} menunjukkan karakteristik vibrasi ulur CH, pita serapan lainnya

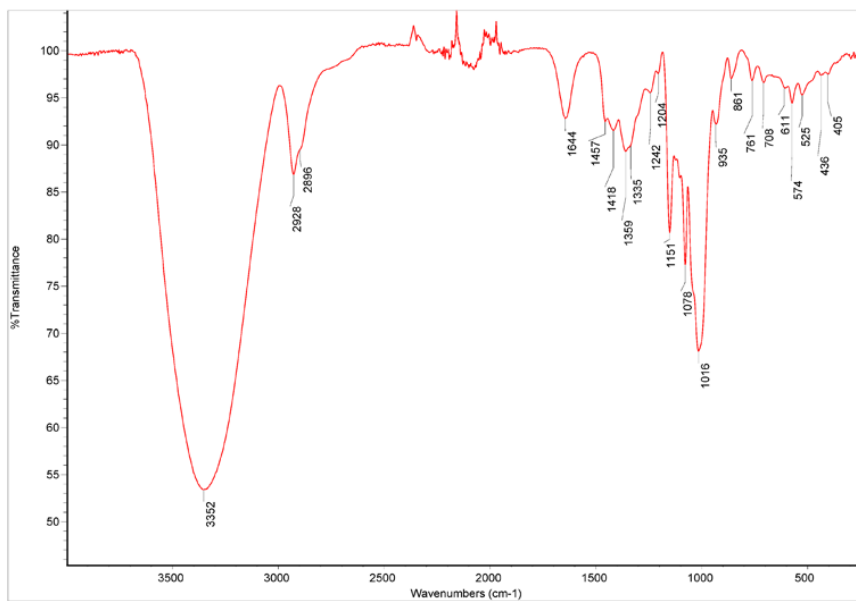
pada daerah $1470\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi tekuk CH, dan pita serapan pada daerah $1250\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi tekuk C-O.

Secara keseluruhan, analisis menggunakan Spektrofotometer FTIR memiliki dua kelebihan utama dibandingkan metoda konvensional lainnya, yaitu :

1. Dapat digunakan pada semua frekuensi dari sumber cahaya secara simultan sehingga analisis dapat dilakukan lebih cepat daripada menggunakan cara sekuensial atau *scanning*.
2. Sensitifitas dari metoda Spektrofotometri FTIR lebih besar daripada cara dispersi, sebab radiasi yang masuk ke sistim detektor lebih banyak karena tanpa harus melalui celah (*slitless*) (Hsu, 1994).

Selain itu, penggunaan spektroskopi IR sangat menguntungkan karena metode ini cepat, langsung dan hanya membutuhkan sejumlah kecil sampel. Spektroskopi IR juga dapat digunakan untuk mendeteksi perubahan struktur polimer akibat terjadinya degradasi yang disebabkan reaksi oksidasi. Hal ini ditandai dengan munculnya puncak baru maupun hilangnya puncak lama.

Analisis FTIR untuk pati standar ditandai dengan adanya puncak absorpsi pada bilangan gelombang antara $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, $1114\text{-}1179\text{ cm}^{-1}$. Spektrum FTIR Pati Standar disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8. Spektrum FT-IR Pati Standar (Wisadjodarmo *et al.*, 2013).

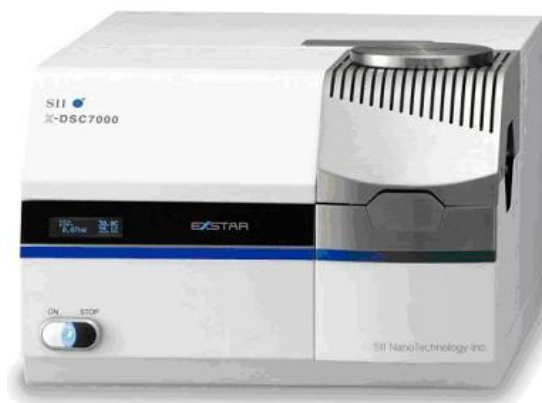
L. *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*

DSC merupakan teknik yang digunakan untuk menganalisa dan mengukur perbedaan kalor yang masuk ke dalam sampel dan referensi sebagai pembandingnya. Teknik DSC merupakan ukuran panas dan suhu peralihan dan paling berguna dari segi termodinamika kimia karena semua perubahan kimia atau fisik melibatkan entalpi dan entropi yang merupakan suatu fungsi keadaan. Teknik DSC dengan aliran panas dari sampel tertentu adalah ukuran sebagai fungsi suhu atau massa (Widiarto, 2005).

Analisa DSC digunakan untuk mempelajari transisi fase, seperti *melting*, suhu *transision glass* (T_g), atau dekomposisi eksotermik, serta untuk menganalisa kestabilan terhadap oksidasi dan kapasitas panas suatu bahan. Temperatur *transision glass* (T_g) merupakan salah satu sifat fisik penting dari polimer yang

menyebabkan polimer tersebut memiliki daya tahan terhadap panas atau suhu yang berbeda-beda. Dimana pada saat temperatur luar mendekati temperatur *transision glass*-nya maka suatu polimer mengalami perubahan dari keadaan yang keras kaku menjadi lunak seperti karet.

Di dalam alat DSC terdapat dua *heater*, dimana di atasnya diletakkan wadah sampel yang diisi dengan sampel dalam wadah kosong. Wadah tersebut biasanya terbuat dari alumunium. Komputer akan memerintahkan *heater* untuk meningkatkan suhu dengan kecepatan tertentu, biasanya 10 °C per menit. Komputer juga memastikan bahwa peningkatan suhu pada kedua *heater* berjalan bersamaan (Widiarto, 2005). Berikut alat DSC disajikan pada Gambar 9.



Gambar 9. Alat *Difference Scanning Calorimetry* (DSC) Exstar X DSC7000 (Laboratorium Biopolimer Unila).

M. *Thermogravimetric/Differential Thermal Analysis* (TG/DTA)

Thermogravimetric Analysis (TGA) adalah suatu teknik analisis termal dimana stabilitas termal material dan fraksi komponen *volatile* diukur dengan menghitung perubahan berat yang dihubungkan dengan perubahan temperature.

Seperti analisis ketepatan yang tinggi pada tiga pengukuran: berat, temperatur, dan perubahan temperatur. Suatu kurva hilangnya berat dapat digunakan untuk mengetahui titik hilangnya berat (Steven, 2001).

TGA biasanya digunakan dalam riset untuk menentukan karakteristik material seperti polimer, penurunan temperatur, kandungan material yang diserap, komponen anorganik dan organik di dalam material, dekomposisi bahan yang mudah meledak, dan residu bahan pelarut. TGA juga sering digunakan untuk kinetika korosi pada oksidasi temperatur tinggi.

Pengukuran TGA dilakukan diudara atau pada atmosfir yang inert, seperti Helium atau Argon, dan berat yang dihasilkan sebagai fungsi dari kenaikan temperatur. Pengukuran dapat juga dilakukan pada atmosfir oksigen (1-5% O₂ di dalam N₂ atau He) untuk melambatkan oksidasi (Steven, 2001). Bentuk alat TG/DTA disajikan pada Gambar 10.



Gambar 10. Alat *Differential Thermal Analysis/Thermogravimetric Analysis* (TG/DTA) seri 7000 dengan *Autosample* (Laboratorium Biopolimer Unila).