

KARAKTERISTIK SIFAT MEKANIK BIOPLASTIK PATI SINGKONG/ PVA DENGAN PENAMBAHAN *PULP* TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT DAN ASAM SITRAT TERAKTIVASI

Bernadeta Ayu Widyaningrum¹, Wida Banar Kusumaningrum¹, Firda Aulya Syamani¹, Dwi Ajas Pramasari¹, Sukma Surya Kusuma¹, Fazhar Akbar¹, Rahyani Ermawati², Agustina Arianita Cahyaningtyas²

¹) Pusat Penelitian Biomaterial, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Jl. Raya Bogor KM 46, Cibinong, Bogor

²) Balai Besar Kimia dan Kemasan, Kementerian Perindustrian RI
Jl. Balai Kimia I Pekayon, Pasar Rebo, Jakarta Timur

E-mail: detta9.ay@gmail.com

Received : 17 April 2020; *revised* : 3 Mei 2020; *accepted* : 22 September 2020

ABSTRAK

KARAKTERISTIK SIFAT MEKANIK BIOPLASTIK PATI SINGKONG / PVA DENGAN PENAMBAHAN *PULP* TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT DAN ASAM SITRAT TERAKTIVASI. Bioplastik pati singkong telah banyak dilirik sebagai alternatif pengganti plastik non-degradasi. Namun sifat mekanik yang rendah mengharuskan dilakukannya penambahan bahan adiktif seperti polivinil alkohol (PVA) dan dimodifikasi dengan penambahan *pulp* tandan kosong kelapa sawit (TKKS) maupun dengan asam sitrat teraktivasi (AS). Komposisi optimum bioplastik terplastisasi / PVA yang didapat yaitu sebanyak 5,5 gram pati singkong, 0,275 gram gliserol, dan 5,5 gram PVA. Pada pembuatannya pati singkong dengan bahan aditif lainnya dicampur pada suhu 75 °C dan dituangkan pada cetakkan, kemudian dikeringkan pada suhu ruang. Nilai kuat tarik dan presentase elongasi dilihat sebagai indikasi sifat mekanik. Pada penelitian ini dihasilkan penambahan komposisi 0,055 gram TKKS menghasilkan kuat tarik 14,248 N/mm² dan presentase elongasi sebesar 29,596% dibandingkan dengan penambahan AS teraktivasi sebanyak 0,825 gram dengan nilai kuat tarik 14,512 N/mm² dan presentase elongasi sebesar 16,932%. Gugus fungsi O–H, C–H, C=O, dan C–O mengindikasikan interaksi komposit bioplastik yang terkonfirmasi menggunakan spektroskopi *FTIR*. Menurut tes *differential scanning calorimetry* (*DSC*) ditunjukkan adanya puncak endotermik yang merupakan kondisi peleburan dari pengaruh interaksi komposisi dalam bioplastik selama proses pemanasan. Dari hasil penelitian membuktikan bahwa bioplastik terplastisasi/ PVA dengan penambahan TKKS mampu meningkatkan sifat mekanik dan dapat digunakan sebagai acuan pembuatan bioplastik, khususnya sebagai kemasan.

Kata kunci : Asam sitrat, Bioplastik, PVA, Sifat mekanik, TKKS

ABSTRACT

CHARACTERISTICS OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF CASSAVA STARCH / PVA BIOPLASTIC WITH PALM OIL EMPTY FRUIT BUNCHES *PULP* AND ACTIVATED CITRIC ACID ADDITIONS. Cassava starch based bioplastic has been considered as promising alternatives substitute for non-degradable plastic. However, its low mechanical properties require addition of additive material. In this work, mechanical properties of cassava starch/ PVA bioplastic was modified using palm oil empty fruit bunches (EFB) pulp and activated citric acid (CA). The optimum composition was obtained at plasticized/ polyvinyl alcohol (PVA) bioplastic 5.5 grams of cassava starch, 0.275 grams of glycerol and 5.5 grams PVA respectively. In the fabrication cassava starch was mixed with other additives at 75 °C and poured on the plat, and dried at room temperature. Tensile strength and percentage of elongation represent the mechanical properties. In this study, the composition of 0.055 grams of EFB produced a tensile strength of 14.248 N / mm² dan an elongation of 29.596% compared to that 0.825 grams of activated CA with tensile strength of 14.512 N / mm² and an elongation of 16.932%. The functional groups of O–H, C–H, C=O, and C–O indicate the interaction of bioplastic compositions, which was confirmed by *FTIR* spectroscopy. According to *differential scanning calorimetry* (*DSC*) test result, there are an endothermic peak, which is a melting condition from the interaction effect of composition in bioplastics during the heating process. The result of this research verified that plasticized/ PVA bioplastic with the addition of EFB is able to improve its mechanical properties and can be further used as a reference for making bioplastics, especially in packaging applications.

Key words : Citric acid, Bioplastic, PVA, Mechanical properties, Empty fruit bunches pulp

PENDAHULUAN

Pengembangan bioplastik dari pati telah banyak menarik perhatian para peneliti untuk menggantikan plastik dari bahan minyak bumi. Pertimbangan pengembangan ini didasari oleh beberapa hal, di antaranya faktor kesehatan ketika adanya migrasi monomer plastik yang dapat mengganggu kesehatan (Sulchan dan Nur, 2007), sulit terdegradasi (Firdaus, Mulyaningsih, dan Anshory, 2007), dan tidak dapat didegradasi oleh organisme pengurai (Tang dan Alavi, 2011). Pati dipilih menjadi bahan utama dalam matrik bioplastik. Pati yang merupakan polimer alami berasal dari tumbuhan seperti jagung, singkong, kentang dan beras (Park *et al.* 2005). Keuntungan pati yang murah, mudah didapat, dapat didegradasi oleh organisme pengurai, dan dapat diperbaharui menjadikan pati menarik untuk diteliti, terutama pati singkong. Potensi pati singkong sangat besar karena tanaman singkong banyak dijumpai di Indonesia dan memiliki kandungan pati yang cukup tinggi. Namun ketika pati singkong dijadikan bahan bioplastik, rendahnya sifat mekanik, rapuh, stabilitas termal yang kurang, dan hidrofilik menjadi kendala (Tang dan Alavi, 2011; Amin, Chowdhury, dan Kowser, 2019; Amni, Marwan, dan Mariana, 2015). Oleh karena itu, salah satu cara untuk meningkatkan sifat mekanik (terutama sifat elastisitas) yaitu dengan ditambahkan gliserol sebagai pemplastis di dalam matrik bioplastik (Khoramnejadian, Zavareh, dan Khoramnejadian, 2013; Garcia *et al.* 2011). Penelitian Suryanto *et al.* (2016) juga menyatakan bahwa kekerasan bioplastik tepung tapioka akan meningkat seiring dengan penambahan tepung tapioka sedangkan dengan penambahan gliserol akan menurunkan kekerasan bioplastik. Pengurangan sifat hidrofilik bioplastik terplastisasi dapat dicampurkan dengan polimer lain, dengan penambahan agen *cross-linking*, maupun dengan bahan pengisi seperti serat dari tumbuhan.

Polivinil alkohol (PVA) merupakan polimer dengan ketahanan kimia, kemampuan membentuk film, dan biokompetibel yang baik (Cinelli *et al.* 2006). Sifat PVA ini mampu meningkatkan kekuatan fleksibilitas dan ketahanan air ketika ditambahkan pada bioplastik (Shi *et al.* 2008; Cinelli *et al.* 2006). Pada penelitian sebelumnya, Mao *et al.* (2000), mencampurkan pati jagung – gliserol - PVA dan menyatakan bahwa penambahan PVA dalam matrik dapat mencegah retakan permukaan, meningkatkan kompatibilitas karena baik dalam PVA, serta pati terdapat banyak gugus hidroksil sehingga cenderung membentuk ikatan hidrogen intermolekul dan intramolekul. Interaksi pati dan PVA ini cenderung kuat (Siddaramaiah, Raj, and

Somashekar, 2004; Tang dan Alavi, 2011). Cara efektif lain yang biasa digunakan untuk meningkatkan sifat mekanik dan ketahanan air yaitu dengan penambahan penguat seperti agen *cross-linking* dan serat dari tumbuhan. Contoh agen *cross-linking* yang umum digunakan sebagai campuran dalam bioplastik dengan sifat yang tidak beracun adalah asam malik (Raquez *et al.* 2008) dan asam sitrat (Park *et al.* 2005; Yoon, Chough, dan Park, 2006; Shi *et al.* 2008; Garcia *et al.* 2011). Asam sitrat (AS) merupakan agen *cross-linking* dengan satu gugus hidroksil dan tiga gugus karboksil. Gugus fungsi pada AS memungkinkan terjadinya esterifikasi antara gugus karboksil dari AS dan hidroksil dari PVA atau pati (Shi *et al.* 2008; Garcia *et al.* 2011). Peran *cross-linking* ini akan memperkuat ikatan intermolekul melalui ikatan kovalen dan ikatan intermolekul melalui ikatan hidrogen.

Berbeda dengan agen cross linking, serat merupakan polimer alami yang mengandung selulosa yang bisa bersifat penguat. Salah satu serat yang dapat dimanfaatkan adalah tandan kosong kelapa sawit (TKKS). TKKS adalah produk samping dari produk kelapa sawit yang belum dimanfaatkan secara optimal. Selulosa dari TKKS umumnya dimanfaatkan untuk bahan pembuat kain, bioetanol (Binod *et al.* 2010; Piarpuzán, Quintero, dan Cardona, 2011), asam laktat (Venkatesh, 1997), biokomposit (Jiménez *et al.* 2009), biopolimer/ bioplastik (Cahyaningtyas *et al.* 2019; Ramlee *et al.* 2019; Kusumaningrum, Ismadi, dan Munawar, 2013) dan lain-lain. Selulosa yang terkandung dalam TKKS mencapai 37% (Dewanti, 2018; Erwinsyah, Afriani, dan Kardiansyah 2015). Pada penelitian sebelumnya, penggunaan serat nanas sebagai bahan *reinforced* plastik telah dilaporkan (Iriani *et al.* 2015; Hidayat, 2008). Dari penelitian tersebut menyatakan bahwa penambahan serat dengan konsentrasi 10-40% mampu meningkatkan sifat mekanik bioplastik. Pada penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan AS teraktivasi dan TKKS terhadap sifat mekanik bioplastik pati singkong pada komposisi optimum gliserol dan PVA.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi pati singkong Cap Kodok dengan spesifikasi kadar pati 85%, kadar air 12,5%, polivinil alkohol (PVA) merek Kuraray, gliserol teknis, asam sitrat (AS) dari Merck, *pulp* tandan kosong kelapa sawit (TKKS) yang telah melalui proses kraft di Balai Besar Pulp dan Kertas. Semua bahan yang digunakan adalah bahan teknis. Pelarut yang digunakan dalam pembuatan bioplastik adalah aquades.

Metode

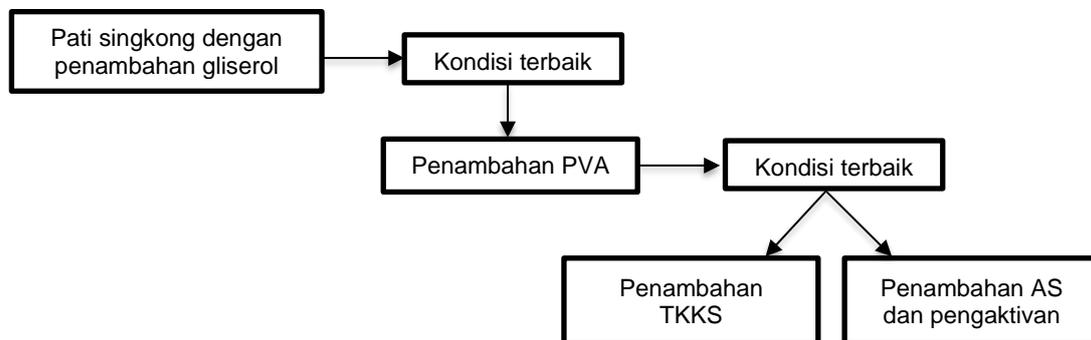
Pembuatan Bioplastik Termodifikasi

Metode pembuatan bioplastik yang digunakan yaitu metode *casting* (Ginting *et al.* 2014) yang dilanjutkan dengan *melt intercalation* (Coniwanti, Laila, and Alfira, 2014). Metode pembuatan ini dilakukan dengan pencetakan pada plat akrilik yang dilanjutkan pengupuan pelarut. Pembuatan bioplastik dilakukan dengan melarutkan 5,5 gram pati singkong dengan 110 mL aquades, diaduk menggunakan *stirrer* selama 25 menit pada suhu 75 °C. Setelah larut, gliserol ditambahkan dengan variasi berat (B_1, B_2, B_3, B_4) seperti disajikan pada Tabel 1 dan diaduk selama 15 menit. Kemudian 50 gram larutan yang dihasilkan, dituangkan dalam cetakan berukuran 20 cm x 20 cm x 0,05 cm dan dikeringkan pada suhu ruang selama 48 jam. Setelah kering, plastik dapat dilepaskan dari cetakan dan dapat dianalisis sifat mekaniknya untuk menentukan komposisi terbaik. Selanjutnya komposisi terbaik dari bioplastik pada penambahan gliserol ditambahkan sedikit demi sedikit larutan PVA dengan variasi berat (BPg_1, BPg_3, BPg_5) pada suhu 80 °C dan dilakukan pengadukan selama 40 menit. Kemudian 50 gram larutan yang dihasilkan, dituangkan dalam cetakan berukuran 20 cm x 20 cm x 0,05 cm dan dikeringkan pada suhu ruang selama 48 jam. Setelah kering, plastik

dapat dilepaskan dari cetakan dan dianalisis sifat mekaniknya untuk menentukan komposisi terbaik dengan penambahan PVA.

Komposisi terbaik dari tahap penambahan PVA kemudian diberikan dua perlakuan yaitu penambahan TKKS dan asam sitrat teraktivasi. Penambahan TKKS ditambahkan dengan variasi berat (BPgS_0,25, BPgS_1, BPgS_5, BPgS_10, BPgS_15). Penambahan *pulp* TKKS dalam larutan bioplastik diultrasonifikasi pada frekuensi 20 kHz, power level 40% selama 20 menit. Setelah homogen, 50 gram larutan dituangkan dalam cetakan berukuran 20 cm x 20 cm x 0,5 cm dan dikeringkan pada suhu ruang selama 48 jam. Setelah kering plastik dapat dilepaskan dari cetakan dan dapat dianalisis.

Pada penambahan AS dalam pembuatan bioplastik dilakukan dengan menambahkan beberapa variasi berat AS (BPgC_5, BPgC_10, BpgC_15) dalam larutan bioplastik dan dilakukan pengadukan selama 15 menit. Setelah itu 50 gram dari larutan dituangkan dalam cetakan berukuran 20 x 20 x 0,5 cm dan dikeringkan pada suhu ruang selama 48 jam. Kemudian, film bioplastik dimasukkan ke dalam oven suhu 150 °C selama 3 menit guna mengaktifasi AS (Reddy dan Yang, 2010). Proses pembuatan bioplastik secara garis besar dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram alir proses bioplastik termodifikasi

Karakterisasi Bioplastik Termodifikasi

Karakterisasi bioplastik termodifikasi meliputi uji mekanis menggunakan *Universal Testing Machine* Shimadzu 50 kN, komponen kimia menggunakan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)* Perkin Elmer, dan karakteristik panas menggunakan *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* 4000 Pyris 1 Perkin Elmer yang dilengkapi dengan pendingin. Pengujian mekanis merujuk pada ASTM D882-75b untuk plastik film dengan dimensi sampel 10 cm x 2,5 cm dan kecepatan *crosshead* 5 mm/menit.

Pengujian *FTIR-UATR* dilakukan pada panjang gelombang 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} dengan jumlah scan sebanyak 15 kali. Karakterisasi panas dengan *DSC* dilakukan dengan sampel potongan film 5 mm x 5 mm sebanyak 5 mg diletakkan dalam aluminium pan, kemudian sampel diletakkan pada ruang bakar yang telah dialiri gas nitrogen dengan kecepatan 20 mL/menit. Metode yang digunakan adalah pemanasan dari suhu -10 °C sampai 250 °C dengan kecepatan pemanasan 10 °C/menit.

Tabel 1. Komposisi bioplastik termodifikasi

Kode Sampel	Pati (gram)	Gliserol (gram)	PVA (gram)	TKKS (gram)	AS (gram)
B_1	5,5	0,055	-	-	-
B_2	5,5	0,275	-	-	-
B_3	5,5	0,550	-	-	-
B_4	5,5	1,100	-	-	-
BPg_1	5,5	0,275	1,1	-	-
BPg_3	5,5	0,275	3,3	-	-
BPg_5	5,5	0,275	5,5	-	-
BPgS_1	5,5	0,275	5,5	0,0138	-
BPgS_1	5,5	0,275	5,5	0,055	-
BPgS_5	5,5	0,275	5,5	0,275	-
BpgS_10	5,5	0,275	5,5	0,550	-
BPgS_15	5,5	0,275	5,5	0,825	-
BPgC_1	5,5	0,275	5,5	-	0,055
BPgC_5	5,5	0,275	5,5	-	0,275
BPgC_10	5,5	0,275	5,5	-	0,550
BPgC_15	5,5	0,275	5,5	-	0,825

Keterangan : kode sampel B (penambahan gliserol), BPg (penambahan PVA), BPgS (penambahan TKKS), BPgC (penambahan asam sitrat)

Analisis Data

Analisis data yang diperoleh dari penelitian ini dianalisa varians (ANOVA dengan alat bantu uji statistika yaitu *Statistical Tool for Agricultural Research (STAR)*. Rancangan percobaan berupa empat buah Rancangan Acak Lengkap (RAL) faktorial yaitu komposisi bioplastik termodifikasi sebagai berikut,

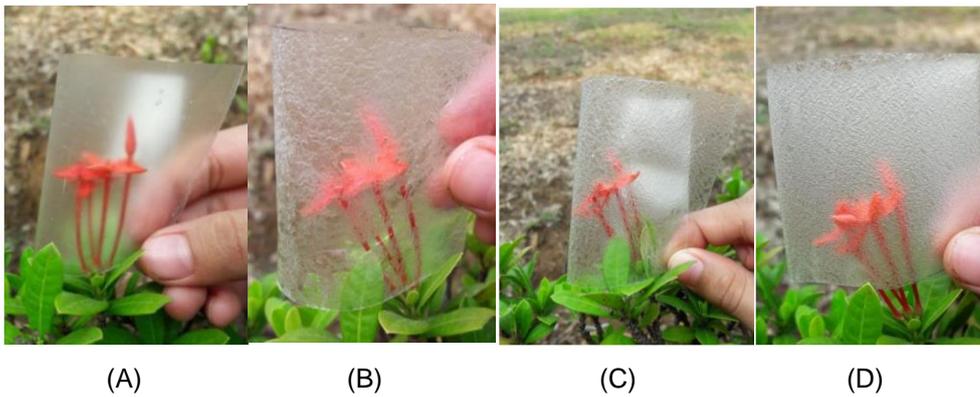
- Empat varian komposisi bioplastik termodifikasi dengan level penambahan gliserol (1%, 5%, 10%, 15%),
- Tiga varian komposisi bioplastik termodifikasi dengan level penambahan PVA (1%,3%, dan 5%)
- Lima varian komposisi bioplastik termodifikasi dengan level penambahan TKKS (0.5%, 1%,5%, 10%, 15%)
- Empat varian komposisi bioplastik termodifikasi dengan level penambahan asam sitrat (1%, 5%,10%,15%).

Dari masing-masing RAL tersebut dilakukan pengamatan berupa pengaruh

perlakuan terhadap karakteristik mekanik bioplastik yang dihasilkan yaitu kuat tarik (*tensile strength*) dan elongasi (*elongation*). Apabila terdapat perbedaan yang nyata, maka dilakukan uji lanjut (*post-hoc*) *Duncan's Multiple Range Test (DMRT)* dengan selang kepercayaan 5% untuk pengambilan keputusan perlakuan terbaik dari masing-masing ranangan percobaan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil sintesis bioplastik dari pati singkong dengan penambahan bahan aditif ditunjukkan pada Gambar 2. Sifat fisik yaitu kecerahan warna menjadi pembeda adanya pengaruh penambahan bahan aditif. Pada perlakuan penambahan PVA (1.(B)) bioplastik menjadi lebih bening dengan kondisi lentur dan licin dibandingkan 1.(A). Namun, penambahan TKKS (1.(C)) maupun AS teraktivasi (1.(D)) tidak memperlihatkan perbedaan kecerahan warna.

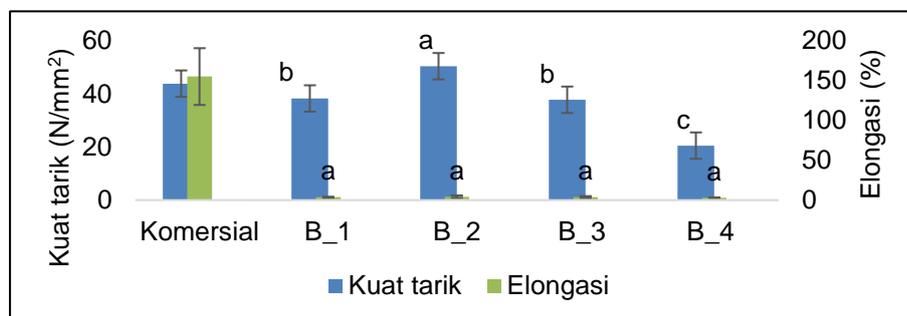


Gambar 2. Hasil sintesis pembuatan bioplastik pati singkong dengan penambahan (A) gliserol (B) gliserol/ PVA (C) gliserol/ PVA/ TKKS (D) gliserol/ PVA/ AS teraktivasi

Karakterisasi Sifat Mekanis Pengaruh penambahan gliserol

Pengujian sifat mekanis dari formulasi bioplastik termodifikasi dilakukan untuk mendapatkan formulasi terbaik berdasarkan karakteristik nilai kuat tarik dan elongasi tertinggi dengan bioplastik komersial sebagai pembandingan. Gambar 3. menunjukkan hubungan antara variasi berat gliserol dengan kuat tarik dan elongasi dari bioplastik terplastisasi yang dibandingkan dengan bioplastik komersial. Pada Gambar 3. dapat dilihat bahwa nilai kuat tarik mengalami kenaikan hingga penambahan gliserol pada komposisi B_2 (0,275 gram) namun nilai kuat tarik mengalami penurunan ketika penambahan 0,550 gram (B_3) dan 1,100 gram (B_4). Pada Gambar 3. juga dapat dilihat bahwa penambahan komposisi gliserol pada komposisi B_2 memiliki nilai kuat tarik tertinggi yaitu 50,361 N/mm² dan lebih tinggi dibandingkan dengan bioplastik komersial 43,807 N/mm². Pola ini sama dengan hasil persentase nilai pengujian elongasi yakni komposisi B_2 memiliki nilai tertinggi yaitu 4,363%, dan mengalami penurunan di komposisi B_3 (3,885%) dan B_4 (3,139%).

Perubahan sifat mekanik karena penambahan gliserol pada komposisi bioplastik ini berhubungan dengan gliserol sebagai pemlastis untuk meningkatkan sifat plastisitas dengan mekanisme menurunkan gaya intermolekular pada rantai panjang sehingga terjadi pelunakkan, kelenturan, dan pemanjangan yang berpengaruh pada peningkatan nilai kuat tarik (Janssen dan Moscicki, 2009). Tetapi kekerasan akan menurun seiring dengan bertambahnya penambahan gliserol. Hal ini menyebabkan penurunan sifat mekanik dengan adanya pemlastis (Coniwanti, Laila, dan Alfira, 2014). Hasil analisis sidik ragam pada taraf nyata 5% menunjukkan bahwa penambahan gliserol mempengaruhi kuat tarik dari bioplastik yang dihasilkan, namun tidak mempengaruhi nilai elongasinya. Hasil uji lanjut yang menyatakan bahwa nilai kuat tarik penambahan gliserol B_2 berbeda nyata dengan penambahan gliserol lainnya, sedangkan penambahan gliserol B_1 dan B_3 memiliki nilai yang tidak berbeda nyata. Oleh karena itu, komposisi B_2 dipilih untuk dimodifikasi menggunakan bahan aditif seperti PVA untuk meningkatkan sifat mekanik bioplastik terplastisasi.



Gambar 3. Pengaruh gliserol terhadap sifat mekanik bioplastik (Keterangan : Rerata yang diikuti huruf yang sama tidak berbeda nyata pada taraf 5%)

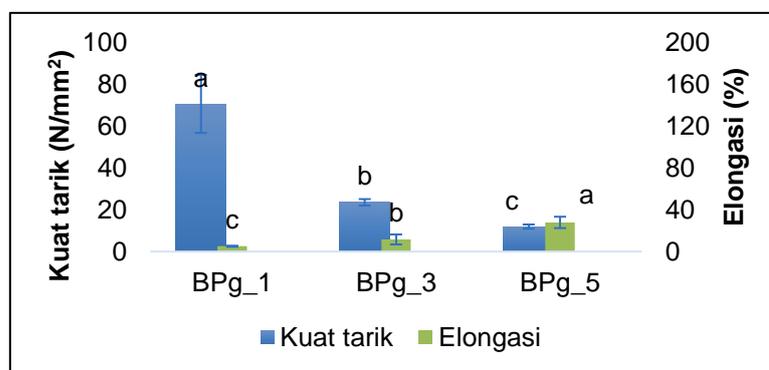
Pengaruh penambahan PVA

Pengaruh penambahan PVA pada bioplastik terplastisasi dibandingkan dengan bioplastik mengalami kenaikan dengan nilai tertinggi yaitu 70,507 N/mm² pada komposisi BPg_1 (1,1

komersial ditunjukkan pada Gambar 4. Berdasarkan Gambar 4. dapat dilihat bahwa dengan penambahan PVA nilai kuat tarik (gram) dan lebih tinggi dibandingkan dengan bioplastik komersial yaitu 43,807 N/mm² dan

B_2 (bioplastik terplastisasi sebelum dimodifikasi) 50,361 N/mm², kemudian mengalami penurunan ketika ditambahkan PVA pada komposisi BPg_3 (3,3 gram) dan BPg_5 (5,5 gram). Sedangkan untuk nilai presentase elongasi dengan semakin ditambahkan PVA mampu meningkatkan nilai perpanjangan yaitu 5,093% (BPg_1), 11,598% (BPg_3) dan 27,845% (BPg_5). Perubahan sifat mekanik karena penambahan PVA ini berhubungan dengan interaksi antara pati, gliserol, dan PVA. Interaksi antar komponen bioplastik disebabkan terbentuknya ikatan hidrogen pada intermolekular dan intramolekular dari gugus hidroksil pada masing-masing komponen, dimana interaksi ini relatif kuat (Tang dan Alavi 2011). Sehingga, semakin banyak PVA yang ditambahkan nilai elongasi semakin

meningkat, namun nilai kuat tarik akan menurun karena penguat yang ditambahkan dapat menurunkan jarak ikatan hidrogen internal (Amni, Marwan, dan Mariana 2015). Hal ini diperkuat dari hasil analisis sidik ragam pada taraf 5% yang menunjukkan bahwa pengaruh penambahan PVA signifikan terhadap kuat tarik dan elongasi dari bioplastik yang dihasilkan. Sedikit berbeda dengan pengaruh penambahan gliserol. Hasil uji lanjut menunjukkan pula bahwa sifat mekanik seluruh perlakuan PVA berbeda nyata. Oleh karena itu, pemilihan perlakuan terbaik yang akan diberikan penambahan serat TKKS dan AS teraktivasi berdasarkan persentase sifat mekanik yang tidak berbeda nilainya secara signifikan yaitu perlakuan BPg_5 untuk dimodifikasi selanjutnya.



Gambar 4. Pengaruh penambahan PVA terhadap sifat mekanik bioplastik terplastisasi (Keterangan : Rerata yang diikuti huruf yang sama tidak berbeda nyata pada taraf 5%)

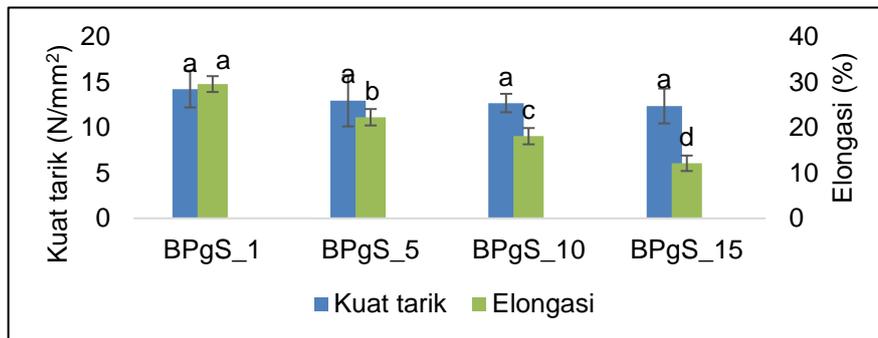
Pengaruh penambahan TKKS

Hasil pengujian penambahan TKKS pada komposisi BPg_5 untuk meningkatkan elongasi ditunjukkan pada Gambar 5. Nilai elongasi mengalami penurunan seiring bertambahnya komposisi TKKS yang diberikan, akan tetapi pada komposisi BPgS_025 dengan penambahan 0,0138 gram TKKS nilai elongasi mencapai nilai presentase tertinggi yaitu 31,32% dan lebih tinggi jika dibandingkan dengan BPg_5 (bioplastik terplastisasi/ PVA tanpa penambahan TKKS) walau nilai persentasenya masih lebih kecil jika dibandingkan dengan bioplastik komersial. Penambahan TKKS pada bioplastik terplastisasi/ PVA menggunakan ultrasonikasi memungkinkan TKKS tersebar merata dan keberadaan TKKS mengakibatkan larutan bioplastik terplastisasi/ PVA menjadi lebih jernih. Kavitas akibat gelombang ultrasonik akan mengurai serat TKKS menjadi lebih kecil secara radial dengan tetap mempertahankan panjang serat sehingga aspek rasionya meningkat. Serat TKKS yang mendapat perlakuan ultrasonik dengan konsentrasi serat 0,25% selama 20 menit menghasilkan serat mikro dengan

diameter rerata 6 µm yang menghasilkan peningkatan nilai elongasi komposit PVA mencapai 1,6x dari film PVA murni. (Kusumaningrum, Ismadi, dan Munawar 2013). Serat TKKS tersusun dari selulosa dengan rantai polimer lurus dan panjang sehingga membuat peningkatan nilai presentase elongasi bioplastik modifikasi ini pada variasi tertentu, namun jika konsentrasi selulosa terlalu banyak komponen polimer bioplastik lain tidak dapat berikatan secara merata dan terjadi aglomerasi pada polimer selulosa yang mengakibatkan nilai elongasi menjadi menurun. Hal ini didukung dari hasil analisis sidik ragam menunjukkan bahwa pengaruh penambahan TKKS pada bioplastik termodifikasi secara signifikan pada sifat elongasinya, namun tidak ada pengaruh yang signifikan pada kuat tarik dari bioplastik yang dihasilkan. Hasil uji lanjut menunjukkan bahwa masing-masing perlakuan dengan penambahan TKKS berbeda secara nyata. Penambahan serat selulosa TKKS sebanyak 1% menyebabkan nilai elongasi yang dimiliki berbeda dengan penambahan lainnya. Sejalan dengan penelitian (Sutan, Maharani, dan Febriari, 2019)

yang menyebutkan bahwa penambahan serat yang semakin banyak mengakibatkan massa yang semakin banyak sehingga menghasilkan bioplastik dengan sifat yang keras dan kaku dan nilai elongasinya semakin menurun. Selain itu,

sebagai pembandingan dalam upaya meningkatkan nilai presentase elongasi, komposisi BPg_5 akan diberi penambahan AS yang telah diaktivasi.

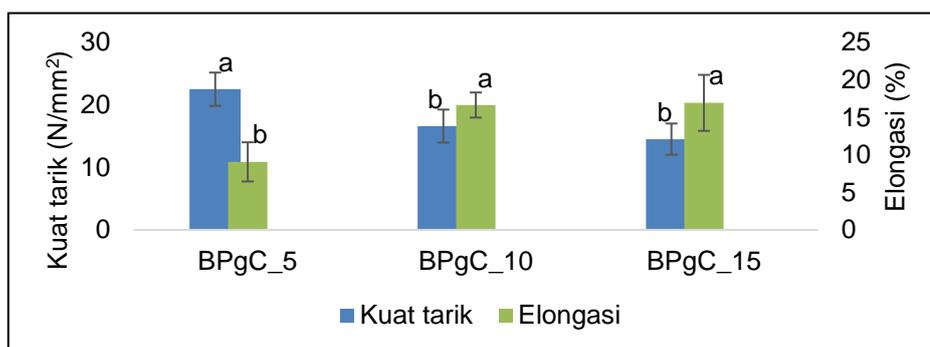


Gambar 5. Pengaruh penambahan TKKS pada bioplastik terplastisasi/PVA. (Keterangan : Rerata yang diikuti huruf yang sama tidak berbeda nyata pada taraf 5%).

Pengaruh penambahan AS dan pengaktivasian

Pengaruh penambahan AS dan pengaktivasian terhadap sifat mekanik bioplastik terplastisasi/ PVA ditunjukkan pada Gambar 6. Komposisi bioplastik terplastisasi/ PVA yang digunakan sama dengan komposisi ketika penambahan TKKS yaitu BPg_5 agar terlihat efektifitas komponen yang mampu meningkatkan sifat mekanik dalam hal ini elongasi. Dari Gambar 6. menunjukkan nilai elongasi yang semakin meningkat seiring dengan penambahan AS dengan nilai presentase dari 9,064% hingga 16,932%. Nilai presentase tertinggi pada komposisi BPgC_15 yaitu 16,932%. Diperkuat dari hasil analisa sidik

ragam menunjukkan bahwa nilai mekanik dari bioplastik modifikasi baik kuat tarik maupun elongasi dipengaruhi secara signifikan oleh penambahan AS. Hasil uji lanjut menjelaskan bahwa yang penambahan AS sebanyak 5% (BPgC_5) memiliki nilai yang berbeda nyata dengan dibandingkan penambahan AS lainnya baik untuk sifat kuat tariknya dan sifat elongasi. Hal ini mengindikasikan bahwa AS yang memiliki gugus karboksil akan membentuk ikatan dengan gugus hidroksil dari PVA, pati, dan gliserol melalui ikatan ester sehingga dalam hal ini AS berperan sebagai *crosslinker* yang memperkuat interaksi sehingga meningkatkan sifat mekanik (Garcia *et al.* 2011; Yoon, Chough, dan Park, 2006).



Gambar 6. Pengaruh penambahan AS teraktivasi pada bioplastik terplastisasi/PVA. (Keterangan : Rerata yang diikuti huruf yang sama tidak berbeda nyata pada taraf 5%)

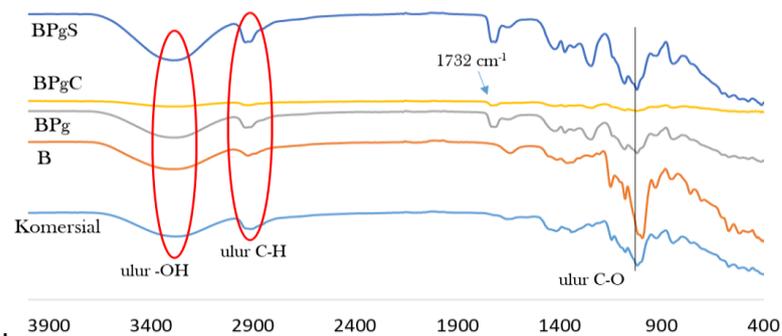
Analisis Komponen Kimia Bioplastik

Hasil karakterisasi menggunakan FTIR guna menentukan gugus fungsi dalam polimer ditunjukkan pada Gambar 7. Sampel yang dikarakterisasi merupakan sampel dari kondisi terbaik pada tiap-tiap perlakuan, hal ini dimaksudkan untuk mengkonfirmasi terjadinya peningkatan sifat mekanik akibat penambahan bahan adiktif. Spektra yang dihasilkan komersial. Sedangkan pada bioplastik BPg, BPgC, dan BPgS terdapat spektra pada daerah

diantaranya yaitu pita serapan di daerah panjang gelombang 3290 cm⁻¹ merupakan daerah ulur O-H, 2927 cm⁻¹ yang merupakan daerah serapan ulur C-H dan 1022 cm⁻¹ yang merupakan daerah serapan ulur C-O ester. Dari profil spektra tersebut dapat dilihat bahwa gugus fungsi yang dihasilkan pada bioplastik terplastisasi dengan komposisi terbaik memiliki kesamaan dengan bioplastik serapan 1732 cm⁻¹ yang merupakan daerah serapan ulur C=O karbonil yang berhubungan

dengan gugus ester. Dibandingkan dengan variasi bioplastik yang lain spektra 1732 cm^{-1} pada bioplastik BPgC tampak lebih kecil, fenomena ini menggambarkan bahwa esterifikasi terjadi lebih mudah antara pati dengan AS dibandingkan PVA dengan AS (Shi *et al.* 2008; Garcia *et al.* 2011). Pita serapan O-H pada bioplastik terplastisasi dengan penambahan PVA dan TKKS memiliki intensitas yang lebih lebar dan tinggi dibanding dengan bioplastik komersial. Hal ini dikarenakan bahan penguat seperti PVA dan TKKS meningkatkan ikatan dalam film bioplastik melalui ikatan hidrogen dengan gliserol maupun pati. Pada bioplastik BPgS intensitas serapan ulur O-H dan ulur C=O karbonil lebih tinggi dari variasi bioplastik lainnya, ini menunjukkan polimer selulosa yang panjang berikatan dengan

komponen bioplastik lain seperti PVA, gliserol, dan pati, hal ini didukung dengan adanya ikatan ester pada daerah 1022 cm^{-1} . Sehingga dapat dikatakan bahwa interaksi antara selulosa dengan PVA dan gliserol lebih kuat dibandingkan dengan penambahan AS, hal ini juga dikaitkan dengan banyaknya gugus karbonil dan gugus hidroksil dalam selulosa yang memungkinkan terjadinya ikatan ester maupun ikatan hidrogen. Terbentuknya interaksi seperti ikatan ester dan ikatan hidrogen mampu meningkatkan sifat elongasi pada bioplastik karena membutuhkan energi yang cukup besar untuk memutus ikatan namun nilai kuat tarik menjadi menurun, ini dimungkinkan karena reaksi esterifikasi menurunkan mobilitas dari rantai polimer.

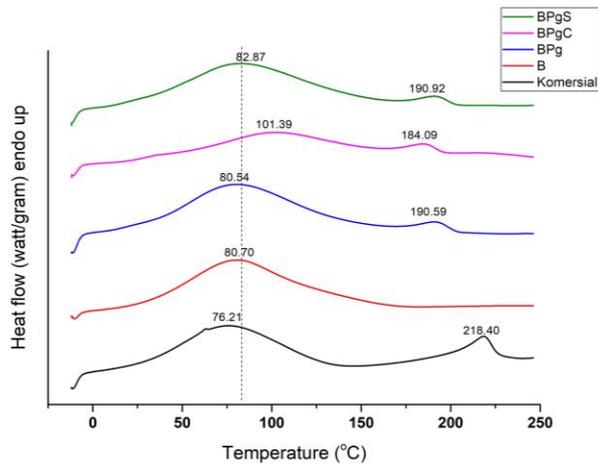


Gambar 7. Perbandingan spektra *FTIR* antara bioplastik B ((B_2) penambahan gliserol 0,275 gram), BPg ((BPg_5) penambahan PVA 5,5 gram), BPgC ((BPgC_15) penambahan 0,825 gram AS dan teraktivasi), BPgS ((BPgS_5) penambahan 0.275 gram TKKS)

Analisis Sifat Termal Bioplastik

Karakterisasi sifat termal dari pengaruh penambahan gliserol, PVA, TKKS, dan AS teraktivasi dalam bioplastik ditunjukkan pada kurva *DSC* Gambar 8. dengan bioplastik komersial sebagai pembanding. Pada Gambar 8. untuk sampel bioplastik komersial terdeteksi dua puncak endotermis, hal ini ditunjukkan juga pada sampel BPg, BPgC dan BPgS sedangkan pada sampel B hanya terdapat satu puncak saja. Puncak pertama terletak pada kisaran suhu $76,21\text{ }^{\circ}\text{C}$ sampai dengan $101,39\text{ }^{\circ}\text{C}$, transisi ini berkaitan dengan titik lebur pati, dimana suhu onset akan semakin meningkat seiring dengan kadar air yang semakin sedikit. Pada Gambar 8. dapat dilihat bahwa BPg memiliki kadar air lebih kecil dari B, BPgC dan BPgS, namun tidak lebih kecil dari bioplastik komersial sehingga sifat hidrofobik pada modifikasi bioplastik masih harus ditingkatkan. Pada puncak

endotermik kedua merupakan titik lebur polimer lain, perbedaan suhu peleburan ini berhubungan dengan pencampuran polimer lain seperti PVA, selulosa dari TKKS, dan aditif lainnya. Penambahan TKKS pada bioplastik mampu menaikkan titik lebur pada suhu $190,92^{\circ}\text{C}$ sedangkan penambahan AS pada suhu $184,09^{\circ}\text{C}$ lebih rendah dari bioplastik terplastisasi/ PVA ($190,59^{\circ}\text{C}$). Peningkatan titik lebur bioplastik akan menguntungkan pada saat aplikasi, pengemasan, dan transportasi karena memungkinkan peningkatan ketahanan panas yang lebih luas. Pada komposisi pati dan gliserol (B) tidak terdapat puncak kedua, hal ini membuktikan bahwa penambahan polimer lain dan aditif dapat mempengaruhi interaksi yang menyebabkan ketidakaturan ikatan dan meningkatkan suhu disosiasi (Sagnelli *et al.* 2016; Marinopoulou *et al.* 2016).



Gambar 8. Termogram DSC modifikasi bioplastik (komersial, B (B_2) penambahan gliserol 0,275 gram), BPg ((BPg_5) penambahan PVA 5,5 gram), BPgC ((BPgC_15) penambahan 0,825 gram AS dan teraktivasi), BPgS ((BPgS_5) penambahan 0.275 gram TKKS)

KESIMPULAN

Penambahan komposisi bahan dalam bioplastik sangat mempengaruhi sifat mekanik baik nilai kuat tarik maupun elongasi. Komposisi optimal yang didapat untuk mendapatkan bioplastik terplastisasi/ PVA yaitu pati singkong sebanyak 5,5 gram, gliserol 0,275 gram, dan PVA 5,5 gram. Komposisi tersebut menghasilkan nilai kuat tarik dan elongasi sebesar 50,361 N/mm² dan 4,363%. Untuk mengoptimalkan sifat mekanik dari bioplastik dilakukan penambahan TKKS maupun AS teraktivasi. Komposisi penambahan 0,0138 gram TKKS menghasilkan kuat tarik 22,37 N/mm² dan presentase elongasi sebesar 31,32% dibandingkan dengan penambahan AS teraktivasi sebanyak 0,825 gram dengan nilai

kuat tarik 14,512 N/mm² dan presentase elongasi sebesar 16,932%. Peningkatan sifat mekanik karena penambahan TKKS yang memiliki rantai polimer yang panjang mampu meningkatkan jumlah interaksi yang terbentuk dengan PVA, gliserol maupun pati melalui ikatan hidrogen dan ikatan ester. Kondisi peleburan pada modifikasi bioplastik pada analisis DSC menunjukkan bahwa terjadi interaksi komposisi dalam bioplastik selama proses pemanasan. Dari hasil penelitian ini formulasi komposisi mempengaruhi karakteristik sampel terutama sifat mekanik. Data mendukung bahwa dengan penambahan TKKS dapat meningkatkan sifat mekanik bioplastik termodifikasi dibandingkan dengan penambahan AS teraktivasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Amin, Md R., M. A. Chowdhury, and Md A. Kowser. 2019. "Characterization and Performance Analysis of Composite Bioplastics Synthesized Using Titanium Dioxide Nanoparticles with Corn Starch." *Heliyon* 5 (8). doi:10.1016/j.heliyon.2019.e02009.
- Amni, C., Marwan, and Mariana. 2015. "Pembuatan Bioplastik Dari Pati Ubi Kayu Berpenguat Nano Serat Jerami Dan ZnO." *Jurnal Litbang Industri* 5 (2): 91. doi:10.24960/jli.v5i2.670.91-99.
- Binod, P., R. Sindhu, R. R. Singhanian, S. Vikram, L. Devi, S. Nagalakshmi, N. Kurien, R. K. Sukumaran, and A. Pandey. 2010. "Bioethanol Production from Rice Straw: An Overview." *Bioresour Technol* 101 (13). Elsevier: 4767–74. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.079.
- Cahyaningtyas, A. A., R. Ermawati, G. Supeni, A. Firda, N. Masruchin, W. B. Kusumaningrum, D. A. Pramasari, et al. 2019. "Modification and Characterization of Oil Palm Trunks Starch by Hydrolysis as Bioplastic Raw Material." *Jurnal Kimia Dan Kemasan* 41 (1): 37–44.
- Cinelli, P., E. Chiellini, J. W. Lawton, and S. H. Imam. 2006. "Foamed Articles Based on Potato Starch, Corn Fibers and Poly(Vinyl Alcohol)." *Polymer Degradation and Stability* 91 (5): 1147–55. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.001.
- Coniwanti, P., L. Laila, and M. R. Alfira. 2014. "Pembuatan Film Plastik Biodegradable Dari Pati Jagung Dengan Penambahan Kitosan Dan Pemplastis Gliserol." *Jurnal Teknik Kimia* 20 (4): 22–30.
- Dewanti, D. P. 2018. "Potensi Selulosa Dari Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit Untuk Bahan Baku Bioplastik Ramah Lingkungan." *Jurnal Teknologi Lingkungan* 19 (1): 81. doi:10.29122/jtl.v19i1.2644.
- Erwinsyah, A. Afriani, and T. Kardiansyah. 2015. "Potensi Dan Peluang Tandan Kosong Sawit Sebagai Bahan Baku Pulp Dan

- Kertas: Studi Kasus Di Indonesia." *Jurnal Selulosa* 5 (02): 79–88. doi:10.25269/jsel.v5i02.79.
- Firdaus, F., S. Mulyaningsih, and H. Anshory. 2008. "Sintesis Film Kemasan Ramah Lingkungan Dari Komposit Pati, Khitosan, Dan Asam Polilaktat Dengan Pemlastik Gliserol: Studi Morfologi Dan Karakteristik Mekanik." *Logika* 58 (1): 1–14. doi:10.20885/logika.vol5.iss1.art4.
- Garcia, P. S., M. V. Eiras Grossmann, F. Yamashita, S. Mali, L. H. Dall'Antonia, and W. J. Barreto. 2011. "Citric Acid as Multifunctional Agent in Blowing Films of Starch/PBAT." *Quimica Nova* 34 (9): 1507–10. doi:10.1590/S0100-40422011000900005.
- Ginting, M. H. S, R. F. Sinaga, R. Hasibuan, and G. Ginting. 2014. "Pengaruh Variasi Temperatur Gelatinisasi Pati Terhadap Sifat Kekuatan Tarik Dan Pemanjangan Pada Saat Putus Bioplastik Pati Umbi Talas," no. November: 1–3.
- Hidayat, P. 2008. "Teknologi Pemanfaatan Serat Daun Nanas Sebagai Alternatif Bahan Baku Tekstil." *Teknoin* 13 (2). doi:10.20885/V13I2.795.
- Iriani, E. S., K. Wahyuningsih, T. C. Sunarti, and A. W. Permana. 2015. "Sintesis Nanoselulosa Dari Serat Nanas Dan Aplikasinya Sebagai Nano Fillerpada Film Berbasis Polivinil Alkohol." *Jurnal Penelitian Pascapanen Pertanian* 12 (1): 11. doi:10.21082/jpasca.v12n1.2015.11-19.
- Janssen, L. P.B.M., and L. Moscicki. 2010. *Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries*. Edited by Leon P. B. M. Janssen and Leszek Moscicki. Wiley. doi:10.1002/9783527628216.
- Jiménez, L., L. Serrano, A. Rodríguez, and A. Ferrer. 2009. "TCF Bleaching of Soda-Anthraquinone and Diethanolamine Pulp from Oil Palm Empty Fruit Bunches." *Bioresource Technology* 100 (3). Elsevier: 1478–81. doi:10.1016/j.biortech.2008.08.012.
- Khoramnejadian, S., J. Zavareh, and S. Khoramnejadian. 2013. "Effect of Potato Starch on Thermal and Mechanical Properties of Low Density Polyethylene." *Current World Environment Journal* 8 (2). Enviro Research Publishers: 215–20. doi:10.12944/cwe.8.2.06.
- Kusumaningrum, W. B., Ismadi, and S. S. Munawar. 2014. "Effect of Ultrasonication Process from Unbleached Empty Fruit Bunch Pulp Reinforcing with Polyvinyl Alcohol." *Majalah Polimer Indonesia* 17 (1). Majalah Polimer Indonesia: 11–15.
- Marinopoulou, A., E. Papastergiadis, S. N. Raphaelides, and M. G. Kontominas. 2016. "Morphological Characteristics, Oxidative Stability and Enzymic Hydrolysis of Amylose-Fatty Acid Complexes." *Carbohydrate Polymers* 141 (May). Elsevier Ltd: 106–15. doi:10.1016/j.carbpol.2015.12.062.
- Park, H. R., S. H. Chough, Y. H. Yun, and S. D. Yoon. 2005. "Properties of Starch/PVA Blend Films Containing Citric Acid as Additive." *Journal of Polymers and the Environment* 13 (4): 375–82. doi:10.1007/s10924-005-5532-1.
- Piarpuzán, D., J. A. Quintero, and C. A. Cardona. 2011. "Empty Fruit Bunches from Oil Palm as a Potential Raw Material for Fuel Ethanol Production." *Biomass and Bioenergy* 35 (3). Pergamon: 1130–37. doi:10.1016/j.biombioe.2010.11.038.
- Ramlee, N. A., M. Jawaid, E. S. Zainudin, and S. A. K. Yamani. 2019. "Modification of Oil Palm Empty Fruit Bunch and Sugarcane Bagasse Biomass as Potential Reinforcement for Composites Panel and Thermal Insulation Materials." *Journal of Bionic Engineering* 16 (1). Springer: 175–88. doi:10.1007/s42235-019-0016-5.
- Raquez, J. M., Y. Nabar, R. Narayan, and P. Dubois. 2008. "In Situ Compatibilization of Maleated Thermoplastic Starch/Polyester Melt-Blends by Reactive Extrusion." *Polymer Engineering and Science* 48 (9). John Wiley & Sons, Ltd: 1747–54. doi:10.1002/pen.21136.
- Reddy, N., and Y. Yang. 2010. "Citric Acid Cross-Linking of Starch Films." *Food Chemistry* 118 (3). Elsevier Ltd: 702–11. doi:10.1016/j.foodchem.2009.05.050.
- Sagnelli, D., K. H. Hebelstrup, E. Leroy, A. Rolland-Sabaté, S. Guilois, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, D. Lourdin, and A. Blennow. 2016. "Plant-Crafted Starches for Bioplastics Production." *Carbohydrate Polymers* 152. Elsevier Ltd.: 398–408. doi:10.1016/j.carbpol.2016.07.039.
- Shi, R., J. Bi, Z. Zhang, A. Zhu, D. Chen, X. Zhou, L. Zhang, and W. Tian. 2008. "The Effect of Citric Acid on The Structural Properties and Cytotoxicity of The Polyvinyl Alcohol/Starch Films When Molding at High Temperature." *Carbohydrate Polymers* 74 (4): 763–70. doi:10.1016/j.carbpol.2008.04.045.
- Siddaramaiah, B. Raj, and R. Somashekar. 2004. "Structure-Property Relation in Polyvinyl Alcohol/Starch Composites." *Journal of Applied Polymer Science* 91 (1). John Wiley & Sons, Ltd: 630–35. doi:10.1002/app.13194.
- Sulchan, M., and E. Nur W. 2007. "Keamanan Pangan Kemasan Plastik Sterefoam."

- Kedokteran Indonesia* 57 (2): 54–59.
- Suryanto, H., Wahyuningtyas, N. E. W. Reza, P. Puspitasari, and S. Sukarni. 2016. "Struktur Dan Kekerasan Bioplastik Dari Pati Singkong." *SeNTERTek (Seminar Nasional Terapan Teknologi) 2016 Politeknik Negeri Malang*, 91.
- Sutan, S., D. M. Maharani, and F. Febriari. 2019. "Studi Karakteristik Sifat Mekanik Bioplastik Berbahan Pati - Selulosa Kulit Siwalan (*Borassus Flabellifer*)." *Jurnal Keteknikan Pertanian Tropis Dan Biosistem* 7 (1): 97–111.
- Tang, X., and S. Alavi. 2011. "Recent Advances in Starch, Polyvinyl Alcohol Based Polymer Blends, Nanocomposites and Their Biodegradability." *Carbohydrate Polymers* 85 (1). Elsevier Ltd.: 7–16. doi:10.1016/j.carbpol.2011.01.030.
- Venkatesh, K. V. 1997. "Simultaneous Saccharification and Fermentation of Cellulose to Lactic Acid." *Bioresource Technology* 62 (3). Elsevier Science Ltd: 91–98. doi:10.1016/S0960-8524(97)00122-3.
- Yoon, S. D., S. H. Chough, and H. R. Park. 2006. "Properties of Starch-Based Blend Films Using Citric Acid as Additive. II." *Journal of Applied Polymer Science* 100 (3): 2554–60. doi:10.1002/app.23783.