

REKAYASA BIOPLASTIK UNTUK KEMASAN MAKANAN DARI KHITOSAN LIMBAH KULIT UDANG DAN PATI TAPIOKA, DENGAN MINYAK KELAPA SAWIT SEBAGAI PEMLASTIS

BIOPLASTIC SYNTHESIS FOR FOOD PACKAGING FROM CHITOSAN SHRIMP WASTE AND TAPIOCA STARCH, WITH PALM OIL AS PLASTICIZER

Muhammad Hasan*, Rusman, dan Latifah Hanum
Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Syiah Kuala,
Darussalam, Banda Aceh
*e-mail: hasan.kimia@gmail.com

Abstract

Synthesis of biodegradable polymers is an alternative technology, which can be applied to cope with the problem of petrochemical raw materials packaging waste buildup. The purpose of this study was to obtain information on the effect of chitosan composition, tapioca starch and palm oil as plasticizer on mechanical and thermal properties, crystallinity, and oxygen permeability. Bioplastics was synthesis by blending tapioca starch, chitosan, and palm oil at various compositions. The results showed that bioplastic could be synthesized and printed in the form of film. Bioplastic films showed a low permeability, where the more content of chitosan in a mixture of bioplastics caused the lower permeability to oxygen. Tensile strength of the resulting film was low and the optimum value was achieved on chitosan/starch composition of 60/40. Elongation at the film break was strongly influenced by starch composition. High starch composition produced bioplastics with high elasticity. The melting point range was 133-150 °C. Films with the highest value of this parameter were produced from samples with tapioca starch/chitosan ratio of 60/40. Thermal resistance of the sample was determined by tapioca starch/chitosan ratio of 50/50, with weight loss of 41.395% at 475 °C. Almost all films produced in various compositions of chitosan/tapioca starch showed amorphous structure, except sample with tapioca starch/chitosan ratio of 10/90, which was semicrystalline.

Keywords: bioplastics, starch, chitosan.

1. PENDAHULUAN

Plastik yang bersifat *biodegradable* dapat disintesis melalui beberapa cara, diantaranya kopolimerisasi, biosintesis/ fermentasi, dan *blending*. Melalui kopolimerisasi diantara polimer sintetis telah terbukti mampu mensintesis biopolimer yang kuat dan dapat terdegradasi di alam. Akan tetapi polimer yang dihasilkan masih sangat mahal karena proses sintesis dan pemurniannya yang terlalu rumit. Cara biosintesis/ fermentasi juga telah berhasil mensintesis berbagai jenis polimer *biodegradable*, terutama turunan polihidroksi alkanoat seperti Polihidroksibutirat (PHB), Polikaprolakton (PCL), dan Poliasamlatat

(PLA). Pada cara fermentasi, selain tidak dapat memodulasi struktur molekul polimer yang dihasilkan juga rendemen produk yang dihasilkan sangat rendah. Oleh karena itu plastik produk biosintesis ini masih belum digunakan sebagai bahan kemas, yaitu disebabkan harganya masih terlalu mahal. Produk biosintesis hingga saat ini digunakan terbatas hanya dalam bidang biomedik seperti untuk benang jahit operasi, kontrol *drug release*, dan untuk organ artifisial.

Cara lain sintesis plastik *biodegradable* yang sangat efektif dan efisien adalah dengan cara *blending* berbagai polimer alam dengan polimer sintetis. Banyak publikasi yang telah

melaporkan keberhasilan pembuatan film bioplastik melalui teknik *blending* ini. Diantaranya, Prechawong *et al.*, (2004) melaporkan telah berhasil membuat bahan plastik *biodegradable* dengan cara *blending* antara pati tapioka dan poli(ϵ -kapolakton). Petnamsin, Termvejsayanon, dan Siroth (2000) juga telah meneliti karakteristik hasil *blending* antara pati dengan berbagai jenis polimer sintetik. Hasan, Sulastri, dan Latifah (2007) melaporkan bahwa film bioplastik dapat dibuat dari pati tapioka dan polikaprolakton (PCL) dengan minyak kelapa sawit sebagai pemlastis. Sifat mekanik film yang dihasilkan semakin tinggi dengan meningkatnya kandungan PCL dalam campuran bioplastik. Hal tersebut mengakibatkan harga dari material ini masih relatif tinggi. Oleh karena itu perlu disubstitusi PCL dengan polimer alam yang mempunyai nilai ekonomis rendah tetapi dapat mempunyai sifat yang mirip dengan PCL.

Salah satu polimer alam yang memiliki kemiripan sifat dengan PCL adalah khitosan. Khitosan merupakan biopoliaminosakarida yang diperoleh melalui deasetilasi khitin dari krustasea seperti dalam kulit udang dan kepiting. Khitosan memiliki fleksibilitas yang cukup baik, tidak terlarut dalam kebanyakan pelarut termasuk air (Caiqin *et al.*, 2005), memiliki sifat mekanik yang tinggi, dan bersifat anti mikroba. Khitosan dan oligomernya memiliki sifat yang menarik karena aktivitas biologisnya, yakni bersifat antimikrobial (Jae-Young, Young-Sook, dan Se-Kwon (2006), anti jamur (Vilai *et al.*, 2006), aktivitas insektisidal dan fungisidal (Entsar *et al.*, 2005), antitumor dan berfungsi sebagai hipokolesterolemik (Sugano *et al.*, 1992).

Melalui *blending* antara khitosan dan pati tapioka diharapkan dapat diperoleh film bioplastik selain mudah terbiodegradasi di alam juga memiliki sifat mekanik dan termal yang relatif tinggi. Hingga saat ini belum ada publikasi yang melaporkan tentang karakteristik

film bioplastik dari khitosan dan pati tapioka. Publikasi ini melaporkan hasil penelitian *blending* antara pati tapioka dan khitosan dengan *Refined Bleached and Deodorized Palm Oil* (RBDPO) sebagai pemlastis, dengan tujuan menjelaskan pengaruh komposisi pati tapioka dan khitosan terhadap karakteristik sifat mekanik, sifat termal, kristalinitas, dan permeabilitas film terhadap oksigen.

2. METODA

Berdasarkan tujuan penelitian, target yang ingin dicapai, yaitu memperoleh film plastik hasil sintesis antara khitosan dan pati tapioka dengan penambahan RBDPO sebagai pemlastis. Pekerjaan yang dilakukan meliputi: ekstraksi pati tapioka dari ubi kayu, *blending* antara khitosan dan pati tapioka dengan penambahan RBDPO, dan karakterisasi. Karakterisasi terhadap polimer hasil *blending* tersebut meliputi: penentuan sifat mekanik, sifat termal dengan DTA-TGA, penentuan permeabilitas oksigen, dan penentuan derajat kristalinitas dengan XRD.

Pembuatan Poliblend

Pati tapioka, khitosan, dan RBDPO ditimbang dengan berat tertentu (Tabel 1) sesuai dengan komposisi yang diinginkan. Khitosan dan pati tapioka masing-masing dilarutkan dalam asam asetat 5%. Kedua larutan dicampurkan dan ditambahkan 15% RBDPO sebagai pemlastis. Campuran tersebut kemudian dipanaskan pada suhu 130 °C selama 30 menit sambil terus diaduk dengan magnetik stirer. Kemudian campuran tersebut dituang ke dalam cawan petri dan dikeringkan dalam oven hingga pelarutnya menguap dan diperoleh film plastik yang transparan.

Tabel 1. Rancangan Penelitian

No	Komposisi (%berat)		Berat pati tapioka (g)
	Khitosan/ pati tapioka	Berat Khitosan (g)	
1	10/90	0,2	1,8
2	40/60	0,8	1,2
3	50/50	1,0	1,0
4	60/40	1,2	0,8
5	90/10	1,8	0,2

Analisis dan Karakterisasi

Film hasil sintesis dianalisis dan karakterisasi yang meliputi penentuan sifat mekanik, penentuan sifat termal dan kristalinitas, serta penentuan permeabilitas terhadap oksigen. Sifat mekanik film dianalisis melalui uji kekuatan tarik dengan metoda ASTM D-822 (ASTM 1992) dengan menggunakan alat Shimadzu *Autograph*. Karakteristik permeabilitas oksigen diukur dengan metoda ASTM D-3985, menggunakan *Oxygen Permeability Tester*. Sifat termal dianalisis dengan menggunakan alat DTA-TGA *SETARAM General V4.1C Du Pont 2000*. Kristalinitas film dianalisis melalui pola difraksi sinar-x.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi pati tapioka dalam penelitian ini menggunakan prosedur yang dilakukan oleh Radiyati dan Augusto (2006). Pati tapioka yang dihasilkan berbentuk padat, berwarna putih, tidak terdapat serat dan pengotor. Dari 2 kg ubi kayu diperoleh pati sebanyak 239,94 g atau sebesar 11,99% b/b. Hasil sintesis bioplastik diperoleh film yang transparan (Gambar 1).



Gambar 1. Film Plastik Hasil Sintesis

Film bioplastik yang dihasilkan dengan cara *blending* antara pati tapioka, khitosan, dan RBDPO terlihat sangat transparan. Hasil ini menunjukkan bahwa secara visual film plastik ini dapat digunakan sebagai pengemas untuk bahan makanan.

Analisis Permeabilitas

Permeabilitas permukaan suatu bahan adalah kemampuan melewatkan partikel gas pada suatu unit luasan bahan tersebut pada kondisi tertentu. Nilai permeabilitas oksigen pada

film plastik kemasan berguna untuk memperkirakan daya simpan produk yang dikemas dengan plastik tersebut. Hasil analisis permeabilitas sampel plastik dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Analisis Permeabilitas Terhadap Oksigen Film Plastik

No	Pati Tapioka/ Khitosan	Permeabilitas (cm ³ .cm/cm ² .s.cmHg)		Rata-rata
		I	II	
		1.	90/10	
2.	60/40	1 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻⁹
3.	50/50	2 x 10 ⁻⁹	2 x 10 ⁻⁹	2 x 10 ⁻⁹
4.	40/60	2 x 10 ⁻⁹	2 x 10 ⁻⁹	2 x 10 ⁻⁹
5.	10/90	3 x 10 ⁻⁹	3 x 10 ⁻⁹	3 x 10 ⁻⁹

Nilai permeabilitas film bioplastik dari khitosan dan pati tapioka cenderung kecil. Hal ini berarti bahwa film bioplastik dapat digunakan sebagai pengemas makanan. Semakin tinggi kandungan pati tapioka dalam campuran bioplastik menyebabkan meningkatnya permeabilitas film terhadap oksigen. Nilai permeabilitas terhadap gas oksigen sangat dipengaruhi oleh struktur polimer, di mana polimer dengan struktur kristalin lebih sulit ditembusi oleh gas. Sebaliknya, polimer dengan struktur amorf lebih mudah ditembusi oleh gas. Struktur kristalin adalah struktur dengan rantai-rantai molekul polimer penyusun plastik tersusun secara teratur, sedangkan struktur amorf adalah struktur, di mana rantai molekul polimernya bersifat acak. Hal ini dapat dijelaskan bahwa pati memiliki struktur yang bersifat semikristalin, sedangkan khitosan memiliki struktur yang bersifat kristalin. Oleh karena itu semakin tinggi kandungan pati dalam campuran bioplastik maka semakin tinggi nilai permeabilitas film plastik.

Analisis Sifat Mekanik

Analisis sifat mekanik sangat penting dilakukan terhadap suatu sampel film plastik. Hal ini disebabkan parameter sifat fisik menunjukkan kekuatan awal dari bahan plastik yang akan digunakan. Sifat mekanik yang dianalisis meliputi kekuatan tarik saat putus dan elastisitas. Kekuatan tarik suatu bahan menunjukkan kemampuan bahan pada

ketebalan tertentu menahan beban yang diberikan hingga putus. Elastisitas merupakan persentase perpanjangan bahan tersebut pada saat penarikan dengan laju konstan. Hasil uji sifat mekanik sampel bioplastik pati tapioka dan khitosan dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil Uji Tarik Film Bioplastik

No	Pati Tapioka/ Khitosan	Spesimen perpanjangan (m)	Persen Perpanjangan (%)	Kuat Tarik (kPa)
1.	90/10	$0,646 \times 10^{-3}$	4,1	30,64
2.	60/40	$1,642 \times 10^{-3}$	4,0	42,90
3.	50/50	$1,660 \times 10^{-3}$	4,1	36,77
4.	40/60	$2,610 \times 10^{-3}$	5,7	39,84
5.	10/90	$0,666 \times 10^{-3}$	8,1	33,71
6.	PVC*	-	-	51,71
7.	LDPE*	-	-	9,65
8.	HDPE*	-	-	27,59
9.	PP*	-	-	26,21

Data pada Tabel 4 menunjukkan bahwa harga kekuatan tarik film bioplastik sangat bervariasi dan sangat ditentukan oleh komposisi bahan penyusunnya, yaitu khitosan dan pati tapioka. Kekutan tarik sampel menunjukkan optimal pada komposisi pati tapioka/khitosan 60/40 dan 40/60, sedangkan nilai elastisitasnya meningkat dengan meningkatnya kandungan pati tapioka. Harga kekuatan mekanik sangat ditunjukkan oleh kompatibilitas poliblend. Poliblend dengan komposisi pati tapioka/khitosan sebesar 60/40 dan 40/60 menunjukkan ompatibilitas pencampuran yang optimal sehingga kekuatan mekaniknya menjadi lebih tinggi. Jika dibandingkan dengan beberapa plastik komersial, seperti HDPE, LDPE, PP, dan PVC nilai kuat putus film bioplastik ini masih setara bahkan lebih tinggi. Plastik komersial yang sering digunakan sebagai bahan pengemas adalah LDPE dan memiliki kekuatan mekanik yang paling rendah dari semua film plastik. Dengan demikian bahan plastik *biodegradable* dari pati tapioka dan khitosan hasil penelitian ini secara komersial memenuhi kualitas sifat mekanik. Adapun nilai elastisitas dipengaruhi oleh kristalinitas polimer pembentuknya, di mana struktur kristalin bersifat kaku sehingga elastisitas rendah. Oleh karena pati memiliki struktur semikristalin dan khitosan bersifat kristalin,

sehingga elastisitas poliblend akan meningkat seiring dengan meningkatnya kandungan pati tapioka dalam campuran tersebut.

Analisis Sifat Termal

Analisis sifat termal dimaksudkan untuk mengetahui ketahanan termal suatu bahan. Penggunaan film plastik sangat dipengaruhi oleh panas, sehingga untuk keperluan tertentu dibutuhkan bahan dengan ketahanan termal yang lebih tinggi. Ketahanan termal suatu film plastik juga terkait erat dengan sifat mekaniknya, dimana semakin tinggi kekuatan tariknya maka ketahan termalnya juga tinggi. Parameter sifat termal yang diuji dalam hal ini adalah temperatur leleh (T_m), temperatur kristalisasi (T_k), dan temperatur degradasi termal (T_d). T_m , T_k , dan T_d dapat diperoleh melalui pengukuran sifat termal secara DTA. Kehilangan berat sampel pada berbagai temperatur dapat diketahui melalui TGA. Hasil analisis sifat termal sampel bioplastik pada berbagai komposisi pati tapioka dan khitosan dirangkum dalam Tabel 5.

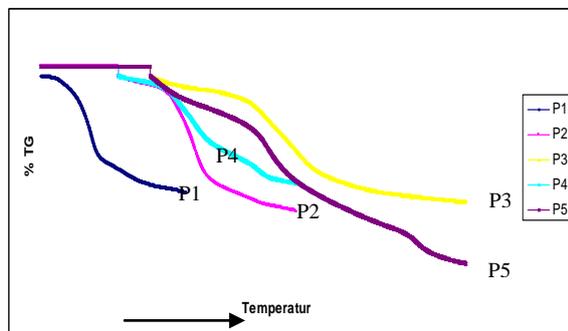
Tabel 5. Analisis Sifat Termal Film Bioplastik

No	Pati Tapioka/ Khitosan	Parameter Sifat Termal		
		T_m (°C)	T_k (°C); Entalpi ($\mu V./mg$)	T_d (°C): Entalpi ($\mu V./mg$)
1.	90/10	138	405,465; -3,974	251,958; 1,678
2.	60/40	150	404,448; -74,725	276,499; 7,288
3.	50/50	140	359,201; -13,370	250,039; 0,978
4.	40/60	145	422,313; -88,813	225,523; 23,370
5.	10/90	133	453,886; -12,683	205,476; 10,349

Berdasarkan data pada Tabel 5 terlihat bahwa T_m film bioplastik memiliki harga dalam rentang $133-150^\circ C$. Nilai ini sangat dipengaruhi oleh komposisi pati tapioka dan khitosan. Nilai tertinggi dicapai oleh film dengan komposisi pati tapioka/khitosan sebesar 60/40. Hal ini konsisten dengan sifat mekanik. Nilai T_k yang optimal dihasilkan pada komposisi pati tapioka/khitosan 10/90, sedangkan sampel dengan komposisi pati tapioka 40/60 menunjukkan pelepas kalor yang tertinggi, yakni sebesar 88,813. T_d sampel bioplastik juga terlihat dipengaruhi oleh

komposisi film bioplastik, di mana film dengan komposisi 60/40 pati tapioka/khitosan mempunyai harga optimal, yakni sebesar 276,499, sedangkan entalpi terbesar, yaitu 23,370 yang dihasilkan oleh sampel dengan komposisi pati tapioka/khitosan sebesar 40/60. Hal ini menjadi jelas bahwa sampel dengan komposisi pati tapioka/khitosan sebesar 40/60 dan 60/40 merupakan kondisi optimal, yakni selain memiliki harga kekutan tarik yang lebih tinggi juga menunjukkan sifat termal yang lebih bagus secara umum.

Hasil pengukuran TGA sampel yang menggambarkan pola kehilangan berat sampel pada berbagai temperatur dapat dilihat pada Gambar 2. Berdasarkan termogram TGA pada suhu 475°C diperoleh data kehilangan berat sampel (Tabel 6).



Gambar 2. Hasil Analisis TGA Sampel Film Bioplastik

Tabel 6. Data Kehilangan Berat Sampel

No.	Pati Tapioka/ Khitosan	Kehilangan Berat (%)
1	90/10	71,034
2	60/40	64,736
3	50/50	41,395
4	40/60	61,236
5	10/90	61,621

Berdasarkan Gambar 2 dan data dalam Tabel 6 terlihat bahwa kehilangan berat sampel bioplastik terjadi pada suhu 475 °C dengan rentang kehilangan berat mulai 41,39-71,03% berat. Kehilangan berat paling kecil terjadi pada komposisi pati tapioka/khitosan 50/50, sedangkan kehilangan berat terbesar, yang merupakan kondisi optimum, dialami oleh sampel dengan perbandingan pati tapioka/khitosan 90/10. Dengan demikian

dapat dikatakan bahwa sampel dengan kandungan pati tapioka lebih dominan memiliki ketahanan termal yang rendah. Akan tetapi sampel dengan perbandingan pati tapioka/khitosan berimbang justru memiliki ketahanan termal yang lebih tinggi dibanding sampel dengan khitosan lebih dominan. Hal ini diduga disebabkan oleh struktur poliblend yang telah berubah pada saat pencampuran.

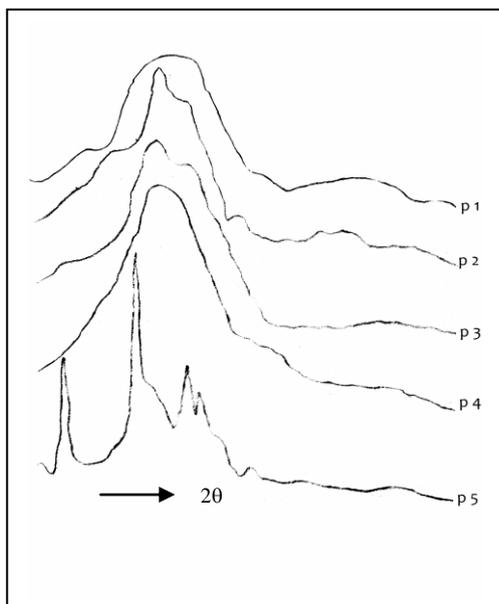
Analisis Kristalinitas

Analisis kristalinitas dilakukan berdasarkan hasil pengukuran difraksi sinar-X atau XRD. Bahan polimer yang bersifat kristalin akan muncul puncak-puncak difraksi sebagai puncak yang tajam pada sudut tertentu, sedangkan bagian amorf akan muncul sebagai puncak yang lebar. Analisis ini sangat bermanfaat untuk mengetahui karakteristik pencampuran terutama melalui teknik *blending* diantara polimer yang berbeda sifat, yaitu antara polimer yang bersifat amorf dan kristalin. Berdasarkan difraktogram sinar-X (Gambar 3), terlihat bahwa semua poliblend menunjukkan kurva yang lebar, kecuali sampel dengan perbandingan pati tapioka/khitosan 10/90 yakni menunjukkan puncak difraksi yang tajam pada beberapa sudut difraksi. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut: pencampuran pati tapioka dan khitosan pada komposisi ≤ 80 persen khitosan menghasilkan poliblend yang bersifat amorf, sedangkan poliblend dengan kandungan khitosan mencapai 90 persen menunjukkan polimer semikristalin.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dapat disimpulkan sebagai berikut: film bioplastik dari pati tapioka dan khitosan dapat dibuat. Permeabilitas film bioplastik dari khitosan dan pati tapioka serta RBDPO sebagai pemlastis relatif rendah dimana semakin tinggi kandungan khitosan dalam campuran awal maka film yang dihasilkan semakin rendah permeabilitasnya terhadap gas oksigen. Sifat mekanik film bioplastik menunjukkan harga optimal, yaitu sebesar 42,90 kPa, pada

komposisi pati/khitosan 60/40 b/b. Sifat termal bioplastik juga menunjukkan kondisi optimal pada komposisi pati tapioka/khitosan sebesar 60/40 dan 40/60. Hampir semua film bioplastik menunjukkan struktur amorf, kecuali film dengan kandungan khitosan lebih dominan, yaitu pada komposisi pati/khitosan 10/90 yang menunjukkan struktur semikristalin.



Gambar 3. Difraktogram Sinar -X

UCAPAN TERIMA KASIH

Tim peneliti mengucapkan terimakasih kepada Dirjen Dikti yang telah memberikan dana Penelitian Hibah Bersaing dengan nomor kontrak: 802/H11/LK-APBN/A.01/2009 Tanggal 11 Mei 2009.

DAFTAR PUSTAKA

- Caiqin, Q., Huirong, L., Qi, X., Yi, L., Juncheng, Z., dan Yumin, D. (2005). Water -Solubility of Chitosan and Its Antimicrobial Activity. *Carbohydrate Polymers*. 63. 367-374.
- Entsar I.R., Mohamed, E.B., Tina, M.R., Christian, V.S., Monica, H., Walter, S., dan Guy, S. (2005). Insecticidal and Fungicidal Activity of New Synthesized Chitosan Derivatives. *Journal Pest Management Science*. 61:951-960.
- Hasan, M., Sulastri, dan Latifah, H. (2007). Plastik Ramah Lingkungan Dari Polikaprolakton dan Pati Tapioka Dengan Penambahan *Refined Bleached and Deodorized Palm Oil* (RDPO) Sebagai Pelmastis Alami. *Jurnal Purifikasi*. 8 (2). pp. 133-138.
- Jae-Young, J., Young-Sook, C., dan Se-Kwon K. (2006). Cytotoxic Activities of Water-Soluble Chitosan With Different Degree of Deacetylation. *Journal Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 16 (8). 2122-2126.
- Petnamsin, C., Termvejsayanon, N., dan Siroth, K. (2000). Effect of Particle Size on Physical Properties and Biodegradability of Cassava Starch/Polymer Blend. *Journal Natural Science*. 34. 254-261.
- Preechawong, D., Peesan, M., Suphapol, P., dan Rujiravanit, R. (2004). Characterization of Starch/Poly(ϵ -caprolactone) Hybrid Foams. *Journal Polymer Testing*. 23. 651-657.
- Radiyah, T. dan W.M. Agosto, (2006). Tepung Tapioka. BPTTG Puslitbang Fisika. LIPI. <http://warintek, Progressio.or.id.by>, diakses 5 April 2008).
- Sugano, M., Yoshida, K., Hashimoto, M., Enomoto, K., dan Hirano, S. (1992). Hypocholesterolemic Activity of Partially Hydrolyzed Chitosans in Rats. In C. J. Brine, P. A. Sandford, dan J. P. Zikakis (Eds.), *Advances in Chitin and Chitosan. Proceedings from the Fifth International Conference on Chitin and Chitosan* (pp. 472-478). London: Elsevier.
- Vilai, R., Nijarin, W., Nilada, K., dan Pachara, C. (2006). Application of Fungal Chitosan For Clarification of Apple Juice. *Journal Process Biochemistry*. 41. 589-593.